

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

АВТОРЕФЕРАТ

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

Краснодар 2015

Работа выполнена на кафедре физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Кубанский государственный университет"

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Заболоцкий Виктор Иванович,
заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВПО "Кубанский государственный
университет" (г. Краснодар)

Официальные оппоненты: Бобрешова Ольга Владимировна
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры аналитической химии
ФГБОУ ВПО "Воронежский
государственный университет" (г. Воронеж)

Сафронова Екатерина Юрьевна
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник сектора
ионного переноса ФГБУН "Институт общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН" (г. Москва)

Ведущая организация: Акционерное общество "Ордена Трудового
Красного Знамени научно-
исследовательский физико-химический
институт имени Л.Я. Карпова" (г. Москва)

Защита состоится «23» декабря 2015 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «___» ноября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ф.А. Колоколов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. С учетом роста требований к экологической безопасности промышленных предприятий и стремления к созданию технологических процессов с минимальным сбросом сточных вод, востребованность безреагентных электромембранных процессов и электродиализа, в частности, значительно возросла. Причем, наряду с традиционным использованием электродиализа для обессоливания растворов в последнее время значительно расширился спектр областей приложения электродиализа с биполярными мембранами. Технология электродиализа с биполярными мембранами востребована не только для препаративного синтеза сильных кислот и оснований из растворов солей, но и для безреагентного регулирования рН технологических растворов и природных вод в водоподготовке, химической и пищевой промышленности.

В отличие от традиционного процесса конверсии растворов солей в соответствующие кислоты и основания, эффективность электродиализной корректировки рН разбавленных растворов зависит и от природы анионообменных мембран, образующих вместе с биполярными мембранной 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 так и непосредственно в процессе электродиализа. 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, остаются не выясненными.

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. Известен ряд работ, посвященных математическому описанию процесса электродиализного обессоливания гидрокарбонатных растворов, однако применительно к переработке таких растворов в электродиализаторах с биполярными мембранами таких работ практически нет.

Учитывая менее жесткие требования к селективным свойствам биполярных мембран при корректировке рН разбавленных растворов электролитов и природных вод в подобных процессах могут быть использованы асимметричные биполярные мембраны. 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.

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 РФФИ (№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 рН растворов электролитов и природных вод.

Задачи исследования:

1. Установить закономерности процесса коррекции рН 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 гидроксид-иона в электродиализной ячейке, образованной биполярными и анионообменными мембранами.

3. Разработать математическую модель, описывающую процесс коррекции рН 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.

Научная новизна. 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 примембранного 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 $5\text{ м}^3/\text{час}$ для получения подпиточной воды для паровых котлов на ОАО "Каменскволокно" (Каменск-Шахтинский, Ростовская область), что подтверждается соответствующими актами внедрения и испытания. 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 рН раствора.

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

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

5. Модифицированные функционализированными полимерами асимметричные биполярные мембраны с улучшенными электрохимическими свойствами для коррекции рН разбавленных растворов.

6. Результаты исследования электромембранного комплекса производительностью 5м³/час в реальных производственных условиях при получении подпиточной воды с рН >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.), 9th 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 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 коллектива авторов получены диплом и премия за 2012 год Международной академической издательской компании "Наука/Интерпериодика" за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 4 статьи, входящих в перечень журналов, рекомендованных ВАК РФ, 14 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 164 страницы машинописного текста, 64 рисунка, 12 таблиц, список литературы из 209 наименований и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность проводимых исследований, поставлены цель и задачи, показана новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** рассмотрены основные методы получения биполярных мембран различных типов (гетерогенные, гомогенные, асимметричные). Проведен обзор работ, посвященных исследованию каталитической активности биполярных мембран, а также введению катализаторов различной природы в биполярную область для улучшения их электрохимических характеристик. Проведен анализ статей и патентов, направленных на улучшение электрохимических характеристик биполярных мембран. Отмечена возможность применения в процессах корректировки рН разбавленных растворов асимметричных биполярных мембран, а также асимметричных биполярных мембран, модифицированных функционализированными сверхразветвленными полимерами.

При изучении литературы, посвященной исследованию электродиализного обессоливания гидрокарбонатных растворов, отмечено недостаточное число теоретических работ, связанных с математическим моделированием процесса электродиализа с биполярными мембранами, осложненного химическими реакциями между содержащимися в растворе ионами слабых электролитов и продуктами диссоциации молекул воды.

Рассмотрены основные методы корректировки рН разбавленных растворов и природных вод. Установлено, что наиболее перспективным является безреагентный процесс – электродиализ с биполярными (асимметричными биполярными) мембранами.

На основе анализа литературы проведено обоснование выбора объектов и методов их исследования, определены задачи диссертационного исследования, позволяющие достичь поставленную цель.

Во **второй главе** представлены объекты исследования и экспериментальные методики.

Объектами исследования являлись анионообменные, биполярные, асимметричные биполярные и модифицированные асимметричные биполярные мембраны, а также электродиализаторы, камеры которых были образованы биполярными (асимметричными биполярными) и анионообменными мембранами. В качестве анионообменных мембран, образующих камеры электродиализной ячейки (рис. 1), использовались промышленно выпускаемые среднеосновные мембраны МА-40 и сильноосновные мембраны МА-41.

Компонентный состав ионообменных слоев исследуемых биполярных, асимметричных и модифицированных асимметричных биполярных мембран представлен в таблице 1.

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.

Линейная скорость протока раствора через все камеры ячейки была одинакова и составляла 3 см/с. Плотность тока, протекающего через электродиализную ячейку, менялась в диапазоне от 0,5 до 14 мА/см². Вольтамперные характеристики мембран, кислотной и щелочной камер измерялись с помощью капилляров Луггина-Габера, соединенных с хлорсеребряными электродами, сопряженными с высокоомным вольтметром.

Таблица 1 – 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 Н20-СООН (карбоксилированный)
АБМ-М2	МА-41 (АВ-17)	пленка МФ-4СК+Voltorn Н20-РО ₃ Н ₂ (фосфорилированный)

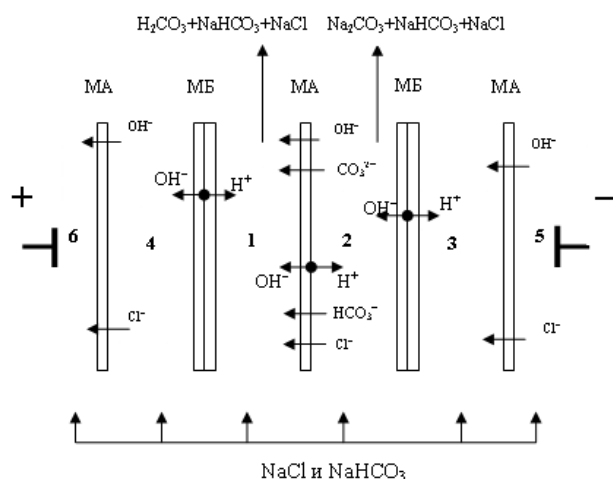


Рисунок 1 – Схема электродиализной ячейки для исследования процесса коррекции pH разбавленных растворов и потоки ионов через мембраны (показано для смешанного хлоридно-гидрокарбонатного раствора). 1 – кислотная камера, 2 – щелочная камера, 3 и 4 – буферная камеры, 5 и 6 – электродные камеры

Для измерения чисел переноса через анионообменные мембраны МА-40 и МА-41 была использована методика, особенность которой заключалась в использовании систем *pH* и *C*-статирования¹. Асимметричные биполярные мембраны были модифицированы функционализированными сверхразветвленными полимерами. В качестве сверхразветвленного полимера, который подвергался функционализации, был использован полимер Voltorn Н20, молекула которого содержала 16 гидроксильных терминальных групп. Полученные полимеры с образованными в результате модификации карбоксильными и фосфорнокислотными ионообменными группами были исследованы при помощи ИК, ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С и ³¹Р-спектроскопии.

¹ 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.

Образцы исследовали в виде высушенных полимерных пленок. Содержание карбоксильных и фосфорнокислых групп в полученных полимерах определяли при помощи рН-метрического титрования в среде вода-ДМФА.

В третьей главе представлены результаты исследования корректировки рН раствора хлорида натрия, смешанного хлоридно-гидрокарбонатного раствора и умягченной воды в каналах электродиализной ячейки, образованной биполярными и анионообменными мембранами.

При сравнении выходов по току по H^+ и OH^- ионам в элементарных ячейках обнаружены различия между мембранными парами МБ-3/МА-40 и МБ-3/МА-41 (рис. 3). При достижении предельного тока на среднеосновной анионообменной мембране МА-40 ($i_{пр} = 0,9 \text{ мА/см}^2$) в мембранных каналах с биполярной мембраной МБ-3 (рис. 3, кривая 2) и асимметричной биполярной мембраной АБМ1 (рис. 3, кривая 1) наблюдается снижение выхода по току по ионам водорода и гидроксидов. В то же время в мембранном канале с сильноосновной анионообменной мембраной МА-41 ($i_{пр} = 0,6 \text{ мА/см}^2$) такой эффект не наблюдается (рис. 3, кривая 3) и выход по току по ионам H^+ и OH^- 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.

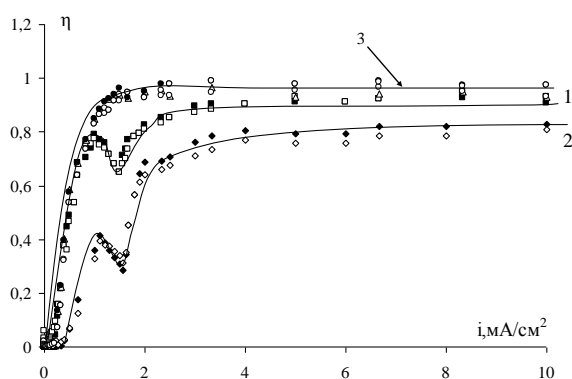


Рисунок 3 – Зависимость выходов по току ионов водорода и гидроксидов от плотности тока для каналов, образованных различными мембранными парами: 1 – МБ-3 и МА-40, 2 – АБМ1 и МА-40, 3 – МБ-3 и МА-41

Характер зависимости выхода по току H^+ и OH^- ионов от плотности тока показывает, что после прохождения 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 гидроксидов 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 (рис. 4) в таких же гидродинамических условиях, как и в электродиализаторе с биполярными мембранами.

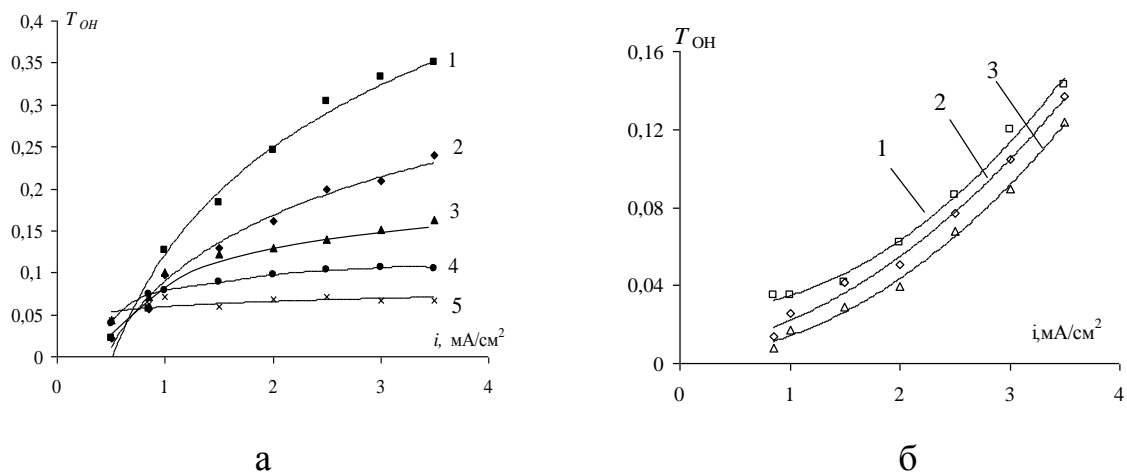
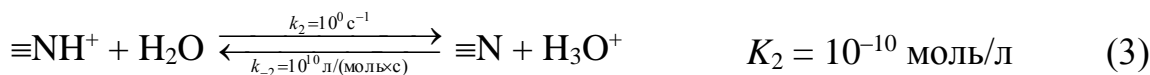
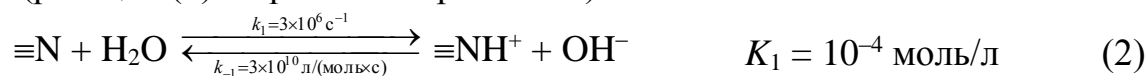


Рисунок 4 – Зависимость чисел переноса гидроксил-ионов через монополярную мембрану МА-40 (а) и МА-41 (б) от безразмерной плотности тока в 0,01 М растворе хлорида натрия при различных значениях рН: 1 – 6,5; 2 – 9,5; 3 – 10; 4 – 10,5; 5 – 11

Увеличение рН раствора, находящегося около анионообменной мембраны МА-40, приводит к снижению чисел переноса ионов гидроксила (рис. 4а) и незначительно снижает числа переноса ионов гидроксила через мембрану МА-41 (рис. 4б). 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^{2,3,4}. В соответствии с этими представлениями скорость реакции диссоциации молекул воды на анионообменной мембране МА-40 определяется концентрацией протонированной формы ее аминогрупп:

$$v \approx k_2 \cdot c(\equiv\text{NH}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \quad (1)$$

где k_2 – константа скорости лимитирующей стадии диссоциации молекул воды (реакция (3) в прямом направлении):



При увеличении рН раствора около мембраны концентрация протонированной формы аминогрупп, входящая в уравнение (1),

² Simons, R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water // Nature. – 1979. – Vol. 280. – P.824-826.

³ Шельдешов, Н.В. Катализ реакции диссоциации воды фосфорнокислотными группами биполярной мембраны МБ-3 / Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий, Н.Д. Письменская

⁴ Тимашев, С.Ф. О механизме электролитического разложения молекул воды в биполярных мембранах / С.Ф. Тимашев, Е.В. Кирганова // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 3. – С. 440.

уменьшается, снижая скорость реакции диссоциации молекул воды на анионообменной мембране и числа переноса ионов гидроксила через нее.

При исследовании корректировки рН природных вод особенностью зависимостей концентрации содержащихся в них гидрокарбонатных ионов от плотности тока, является дисбаланс между ее снижением в щелочной камере и повышением в кислотной камере (рис. 5).

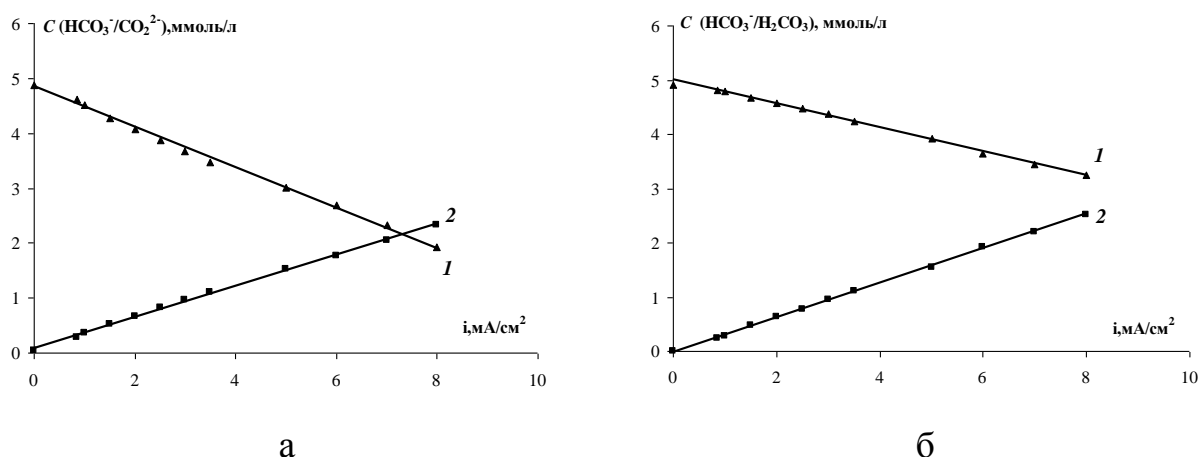


Рисунок 5 – Зависимость концентрации от плотности тока: а – ионов гидрокарбоната (1) и карбонат-ионов (2) в щелочной камере; б – ионов гидрокарбоната (1) и угольной кислоты (2) в кислотной камере

Подобная асимметрия объясняется химическими реакциями гидрокарбонатных ионов с ионами гидроксила и водорода, образующимися в биполярной мембране:



В работе предложена математическая модель, описывающая коррекцию рН умягченной воды карбонатного класса, моделирующей природную воду. Состав умягченной воды карбонатного класса представлен в таблице 2.

Таблица 2– Компонентный состав умягченной воды

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

Через электромембранную систему, представляющую собой двухкамерную элементарную ячейку (рис. 1) перпендикулярно поверхности мембран протекает постоянный электрический ток плотности i . Исследуемая умягченная вода содержит 9 различных компонентов j , где j_0 соответствует H₂CO₃, j_1 – HCO₃⁻, j_2 – CO₃²⁻, j_3 – OH⁻, j_4 – H⁺; j_5 – Na⁺; j_6 – Cl⁻, j_7 – SO₄²⁻, j_8 – HSO₄⁻. Введем обозначения: c_j ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) – концентрация j -го

компонента в смеси растворов, моль/см³, γ_i ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5$) – скорость образования молекул веществ, моль/с, W – объемная скорость течения раствора через каждую камеру, см³/с, v_0 – линейная скорость течения раствора через каждую камеру, см/с S_0 – площадь поперечного сечения камеры, см², S_M – площадь мембраны, см², $p = \frac{S_M}{S_0 v_0}$ – 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^{AK} принимались равными 1. Числа переноса продуктов диссоциации молекул воды через анионообменные мембраны T_j^A принимались равными экспериментальным, полученными нами ранее при соответствующих значениях рН и плотности тока. При известном T_{OH} числа переноса остальных противоионов через анионообменную мембрану рассчитывались на основании теоретического подхода, развитого в работе⁵. Следуя этой работе и используя предположение об идеальной селективности ионообменной мембраны, запишем выражение для расчета предельного тока:

$$i_{np} = F \sum_{j=1}^6 j_{j,np} \quad (7)$$

где

$$j_{j,np} = \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{z_j}{z_A}\right) D_j c_j \quad (8)$$

поток ионов j -го сорта через ионообменную мембрану при $i=i_{np}$, моль/см²*с, δ – 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, см²/с, c_j – концентрация иона j -го сорта в растворе. Для эффективных чисел переноса соответствующих ионов при токах равных или выше предельного, получаем:

$$T_{j,np} = \frac{j_{j,np}}{\sum_{j=1}^6 j_{j,np}} = \frac{\left(1 - \frac{z_j}{z_A}\right) D_j c_j}{\sum_{j=1}^6 \left(1 - \frac{z_j}{z_A}\right) D_j c_j} \quad (9)$$

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:

$$T_{Cl^-}^A + T_{HCO_3^-}^A + T_{CO_3^{2-}}^A + T_{OH^-}^A + T_{SO_4^{2-}}^A + T_{HSO_4^-}^A = 1 \quad (10)$$

Подход, первоначально использованный для расчета процессов с внешнедиффузионным характером кинетики, применим и в случае

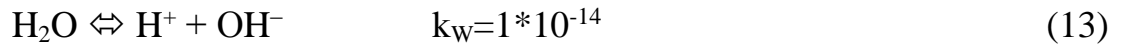
⁵ Лебедев К.А., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П. Стационарная электродиффузия трех сортов ионов через ионообменную мембрану // Электрохимия. – 1986. – Т.22, №5. – С. 638.

коррекции рН умягченной воды. Заключение о возможности использования уравнений (7-9) 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.

Наряду с ионами гидрокарбоната в умягченной воде дополнительно содержатся сульфат-ионы, присутствие различных форм которых также зависит от рН раствора. При $pH < 4$ в умягченной воде наряду с сульфат-ионами (SO_4^{2-}) присутствуют также бисульфат-ионы (HSO_4^-). В этом случае расчет концентраций осуществляется на основе реакции диссоциации серной кислоты (по двум ступеням):



С использованием уравнений химических реакций (4) и (5), описывающих равновесие различных ионных форм угольной кислоты, реакций (10) и (11), описывающих диссоциацию серной кислоты, а также уравнения диссоциации молекул воды:



С учетом уравнений для констант термодинамического равновесия соответствующих реакций:

$$c_4^{(1)} c_1^{(1)} - k_1 c_0^{(1)} = 0, \quad (14)$$

$$c_4^{(1)} c_2^{(1)} - k_2 c_1^{(1)} = 0, \quad (15)$$

$$c_4^{(1)} c_8^{(1)} - k_3 c_7^{(1)} = 0, \quad (16)$$

$$c_4^{(1)} c_3^{(1)} - k_w = 0 \quad (17)$$

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

Принимая во внимание условие локальной электронейтральности в растворе:

$$c_1^{(1,2)} + 2c_2^{(1,2)} + c_3^{(1,2)} + c_6^{(1,2)} + c_7^{(1,2)} + 2c_8^{(1,2)} - c_4^{(1,2)} - c_5^{(1,2)} = 0 \quad (18)$$

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

$$\Sigma C^{(0)} - c_0^{(1)} - c_1^{(1,2)} - c_2^{(1,2)} + (\pm T_1^A \pm \frac{T_2^A}{2}) \frac{i}{F} p = 0, \quad (19)$$

(здесь знак «+» соответствует кислотной камере, знак «-» соответствует щелочной камере)

Составляем уравнения материального баланса для каждого компонента в кислотной камере и щелочной камерах (1,2):

$$c_0^{(0)} + \frac{\gamma_0}{W} - c_0^{(1)} = 0 \quad (20)$$

$$c_1^{(0)} + \frac{\gamma_1}{W} - c_1^{(1,2)} \pm T_1^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (21)$$

$$c_2^{(0)} + \frac{\gamma_2}{W} - c_2^{(1,2)} \pm \frac{T_2^A}{2} \frac{i}{F} p = 0 \quad (22)$$

$$c_3^{(0)} + \frac{\gamma_3}{W} - c_3^{(1,2)} + (T_{OH^-}^{BPM} \pm T_3^A) \frac{i}{F} p = 0 \quad (23)$$

$$c_4^{(0)} + \frac{\gamma_4}{W} - c_4^{(1,2)} + (T_{H^+}^{BPM} \mp T_4^A) \frac{i}{F} p = 0 \quad (24)$$

$$c_5^{(0)} - c_5^{(1,2)} \mp T_5^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (25)$$

$$c_6^{(0)} - c_6^{(1,2)} \pm T_6^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (26)$$

$$c_7^{(0)} + \frac{\gamma_5}{W} - c_7^{(1,2)} \pm T_7^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (27)$$

$$c_8^{(0)} + \frac{\gamma_5}{W} - c_8^{(1,2)} \pm T_8^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (28)$$

В уравнениях 21-28 знак «±» 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. Зависимости концентраций карбонатных и гидрокарбонатных ионов на выходе из кислотной и щелочной камер от плотности тока представлены на рисунке 6. В результате химической реакции 4 в щелочной камере образуются двухзарядные карбонат-ионы, которые наряду с ионами гидрокарбоната переносятся через мембрану по механизму электромиграции. При малых плотностях тока доминирующим является электромиграционный перенос гидрокарбонатных анионов, а с увеличением плотности тока потоки карбонатных и гидрокарбонатных анионов сближаются. Дисбаланс в электромиграционных потоках одно- и двухзарядных карбонатных ионов обусловлен вкладом химической реакции 4 (рис. 6а). По этой же причине происходит дисбаланс изменения концентраций гидрокарбонатных ионов и образующейся по реакции 5 угольной кислоты в кислотной камере (рис. 6б), а также концентраций гидрокарбонатов в щелочной (рис. 6а, кривая 1) и кислотной камере (рис. 6б, кривая 1).

Анализ зависимостей концентраций различных ионных форм угольной кислоты на выходе из исследуемых камер электродиализатора (рис. 6) от плотности тока показывает, что экспериментальные данные по коррекции рН умягченной воды удовлетворительно описываются как моделью, учитывающей диссоциацию воды на анионообменной мембране. 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 раствора.

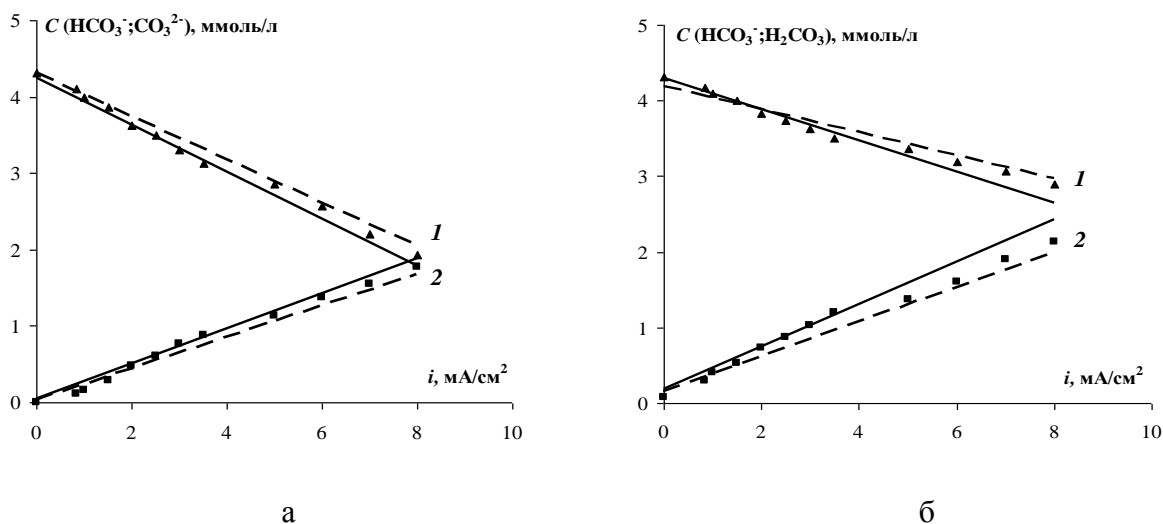


Рисунок 6 – Зависимость концентраций ионов в умягченной воде от плотности тока: а – ионов гидрокарбоната (1) и карбонат-ионов (2) в щелочной камере; б – ионов гидрокарбоната (1) и угольной кислоты (2) в кислотной камере; Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – значения, рассчитанные по модели без учета чисел переноса ионов гидроксила через анионообменную мембрану, пунктирные линии – значения, рассчитанные по модели с учетом чисел переноса ионов гидроксила через анионообменную мембрану

В четвертой главе получены асимметричные биполярные мембраны, модифицированные карбоксилированными и фосфорилированными сверхразветвленными полимерами Boltorn H20 и исследован процесс электродиализной корректировки pH разбавленного раствора хлорида натрия с их применением.

Показано, что в разбавленном растворе хлорида натрия (0,01 М) при одинаковых затратах энергии на процесс коррекции pH одного литра раствора в элементарной ячейке с асимметричной биполярной АБМ1 (рис. 7а, кривые 2 и 4) достигаемые значения pH превосходят соответствующие значения в ячейке, образованной биполярной мембраной МБ-3 (рис. 7а, кривые 1 и 3).

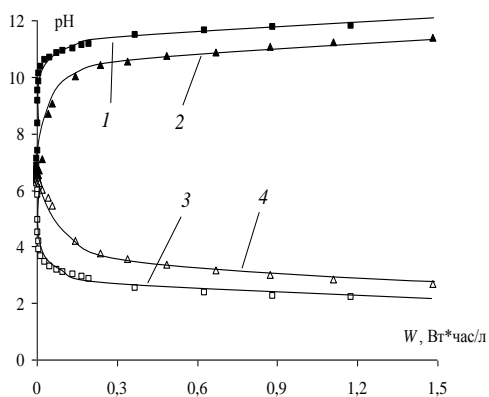


Рисунок 7 – Зависимость pH растворов на выходе из щелочных (1 и 2) и кислотных (3 и 4) камер от энергозатрат при концентрации исходного раствора хлорида натрия 0,01 М (а) и 0,1 М (б). 1 и 3 – камера образована мембранами АБМ1 и МА-40, 2 и 4 – камера образована мембранами МБ-3 и МА-40

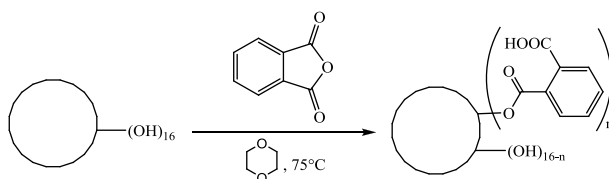
Для повышения эффективности процесса электродиализной корректировки pH разбавленных растворов электролитов предложено

модифицирование асимметричных биполярных мембран функционализированными сверхразветвленными полимерами. Из ряда каталитических активностей⁶ 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 сверхразветвленные полимеры. Значительный потенциал сверхразветвленных полимеров заключается в наличии гораздо большего числа реакционноспособных терминальных групп по сравнению с линейными полимерами

Получение карбоксилированного модификатора (H2O-COOH)

В работе мы использовали фталевый ангидрид в качестве ацилирующего агента. К раствору H2O (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 (H2O-COOH) (схема 1). Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и полученный карбоксилированный модификатор осаждали из раствора и высушивали в вакуум-эксикаторе.

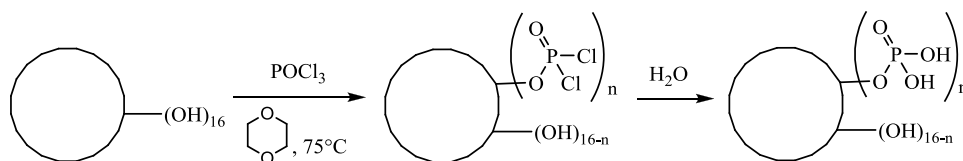
Схема 1



Получение фосфорилированного модификатора (H2O-PO₃H₂)

К раствору H2O (4,37 г, 40 ммоль гидроксильных групп) в диоксане добавляли стехиометрическое количество POCl₃ (3,75 мл, 40 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 75°C в течение 1 часа с использованием триэтиламина в качестве катализатора, получая фосфорилированный модификатор (схема 2). Затем реакционную смесь обрабатывали дистиллированной водой и полученный продукт осаждали из раствора и высушивали в вакуум-эксикаторе.

Схема 2

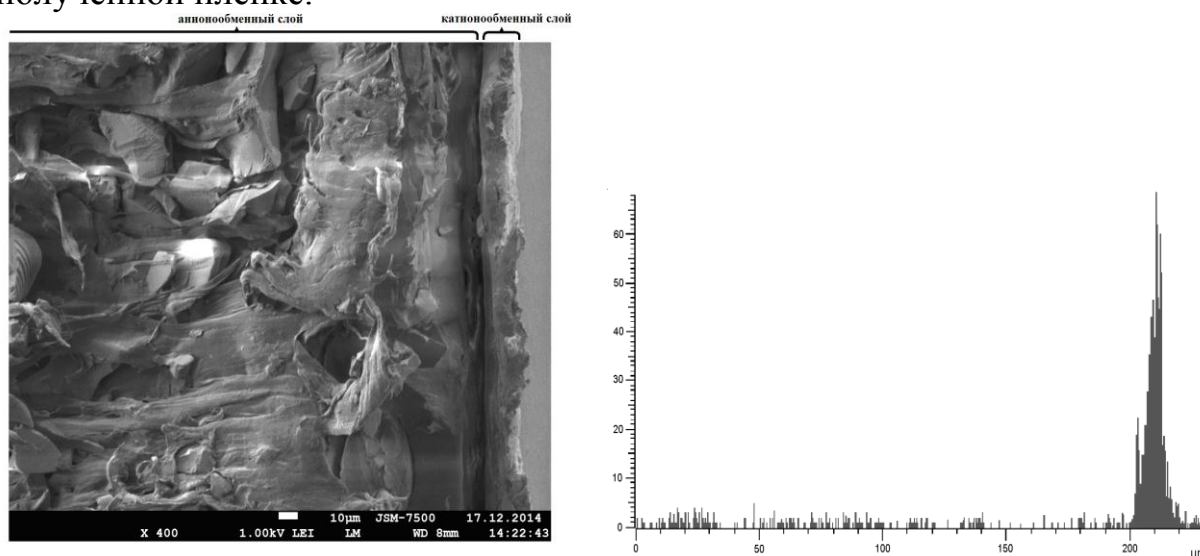


⁶ Заболоцкий, В.И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – № 8. – С. 1403-1414.

Скрепление ионообменных слоев асимметричных биполярных мембран осуществляли аналогично описанному в патенте⁷. 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.

На рисунке 8а 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 в пленке МФ-4СК было установлено на основании элементного анализа среза по фосфору (рис. 8б).

Наличие карбоксилированного модификатора в катионообменной пленке полученных мембран было установлено с использованием ИК-спектроскопии (рис. 9). Из рисунка 9 видно, что в спектре пленки МФ-4СК, содержащей карбоксилированный полимер, помимо полос, характерных для сульфокатионитовых пленок (1205; 1140; 1055 и 980 см^{-1}), также появляются полосы, соответствующие колебаниям карбоксилированного полимера (2920; 2890; 1725; 1657 см^{-1}), что свидетельствует о наличии модификатора в полученной пленке.



а б
Рисунок 8 – Микрофотография фрагмента среза асимметричной биполярной мембраны, модифицированной фосфорилированным сверхразветвленным полимером (x400) с толщиной катионообменного слоя 20 мкм (а) и распределение фосфора по срезу асимметричной биполярной мембраны (б)

⁷ Патент на полезную модель № 120373 РФ «Асимметричная биполярная мембрана» МПК В01D 71/06
Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. №2012124136/05 от 08.06.2012. опубл. 20.09.2012 бюл.

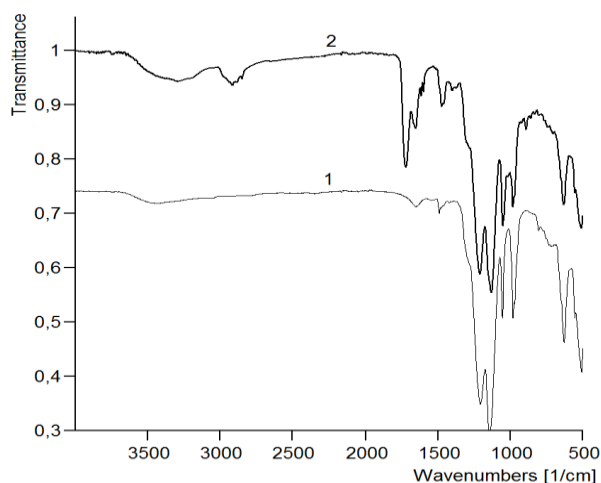


Рисунок 9 – ИК-спектры пленки МФ-4СК (1) и пленки МФ-4СК с модификатором Н2О-СООН (2).

Вольтамперные характеристики исходной и модифицированных асимметричных биполярных мембран приведены на рисунке 10. Из рисунка видно, что асимметричная биполярная мембрана, модифицированная карбоксилированным модификатором имеет более низкое напряжение при всех исследуемых плотностях тока, чем исходная асимметричная биполярная мембрана.

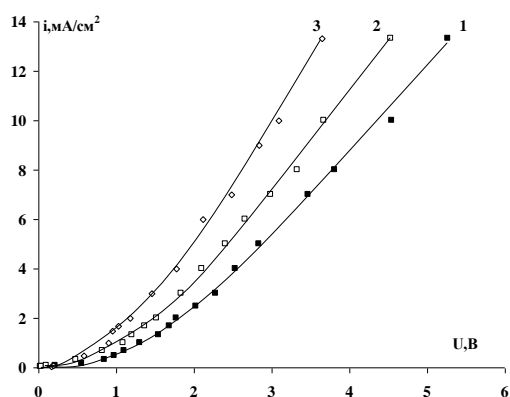


Рисунок 10 – Вольтамперные характеристики различных асимметричных биполярных мембран в 0,01 М растворе хлорида натрия: 1 – исходная асимметричная биполярная мембрана, 2 – асимметричная биполярная мембрана, модифицированная карбоксилированным полимером, 3 – асимметричная биполярная мембрана, модифицированная фосфорилированным полимером. Толщина модифицирующей гомогенной катионселективной пленки 20 мкм

Еще более существенное снижение напряжения наблюдается на асимметричной биполярной мембране, модифицированной фосфорилированным полимером. Сравнение выходов по току по ионам водорода и гидроксила (рис. 11) в камерах электродиализной ячейки с исходными асимметричными биполярными мембранами и модифицированными асимметричными биполярными мембранами в процессе электродиализной корректировки рН 0,01М раствора хлорида натрия показывает, что модификация асимметричных биполярных мембран функционализированными сверхразветвленными полимерами на основе Voltorn Н20 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 асимметричных биполярных мембран) наблюдается в канале

электродиализатора с асимметричной биполярной мембраной, модифицированной фосфорилированным полимером.

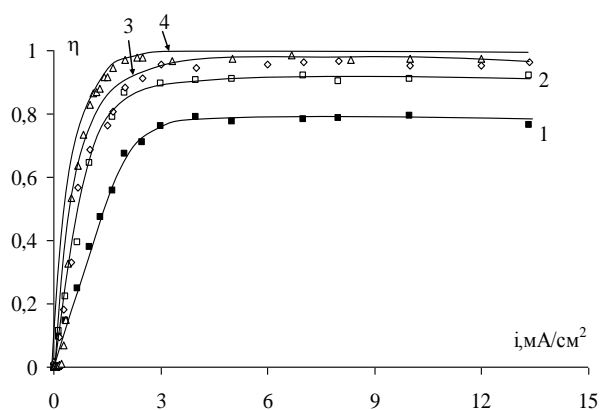


Рисунок 11 – Зависимость выходов по току по H^+ и OH^- ионам от плотности тока для каналов, образованных анионообменной мембраной МА-41 и различными асимметричными биполярными мембранами: 1 – исходной асимметричной биполярной мембраной, 2 – асимметричной биполярной мембраной, модифицированной карбоксилированным полимером, 3 – асимметричной биполярной мембраной, модифицированной фосфорилированным полимером, 4 – промышленной биполярной мембраной МБ-3

При высоких плотностях тока (3 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. 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.

В пятой главе представлены результаты исследования характеристик опытно-промышленного электродиализатора, функционирующего в составе бароэлектромембранного комплекса производительностью $5 \text{ м}^3/\text{час}$ и предназначенного для получения подпиточной воды с рН не менее 8,6, необходимой для нужд теплоэнергетики.

Исследование характеристик электродиализатора ЭДС-30-80 с площадью электродов 30 дм^2 , содержащего 80 парных камер, образованных биполярными и анионообменными мембранами, проводилось в реальных производственных условиях. Характеристики исходного раствора, поступающего в камеры электродиализатора представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики исходного раствора на входе в электродиализатор

Характеристики исходного раствора	рН	α , мкСм/см	T, °С	C(Cl ⁻), мг/л
значение	7,2	150	25	100

Зависимость рН на выходе из щелочных и кислотных камер электродиализатора ЭДС-30-80 представлена на рисунке 12. 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

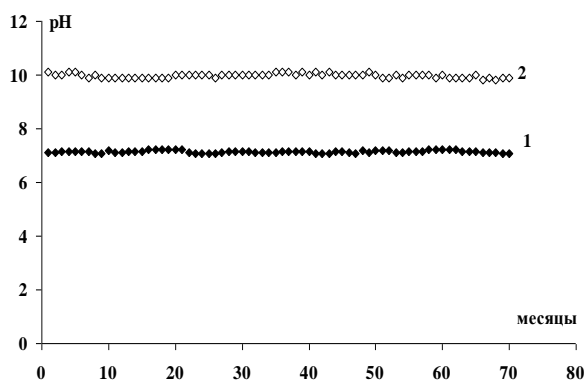


Рисунок 12 – Зависимость рН раствора от времени эксплуатации электродиализатора ЭДС-30-80. 1 – исходное значение рН раствора, поступающего в электродиализатор, 2 – значение рН на выходе из щелочных камер электродиализатора

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, что позволяет ее использовать при эксплуатации паровых котлов в теплоэнергетике 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 потока 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 значения 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 использования 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 сверхразветвленных 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Заболоцкий В.И., С. В. Утин, Н. В Шельдешов, К. А. Лебедев, П. А. Василенко, Исследование процесса коррекции рН разбавленных растворов электролитов электродиализом с биполярными мембранами // Электрохимия – 2011. – Т. 47. – №3. С. 343-348.

2. Заболоцкий В.И., С. В. Утин, К. А. Лебедев, П. А. Василенко, Н. В. Шельдешов Исследование процесса коррекции pH разбавленных хлоридно-гидрокарбонатных растворов электролитов электродиализом с биполярными мембранами // *Электрохимия* – 2012. – Т. 48. – №7. – С. 842-848.

3. В. И. Заболоцкий, С. В. Утин, С. С. Мельников, А.В. Беспалов, А.А. Пташник, Д.А. Бондарев Исследование коррекции pH разбавленных растворов электролитов электродиализом с биполярными мембранами, модифицированными карбоксилированными производными сверхразветвленных полимеров // *Конденсированные среды и межфазные границы* – 2014. – Т. 16. – №3. – С. 337-341.

4. Zabolotsky V. S. Utin, A. Bepalov, V. Strelkov Modification of asymmetric bipolar membranes by functionalized hyperbranched polymers and their investigation during pH correction of diluted electrolytes solutions by electro dialysis // *Journal of Membrane Science* – 2015. – Vol. 494. – P. 188-195.

Тезисы докладов конференции:

5. Utin S.V., Zabolotsky V.I., Sheldeshov N.V. Study of pH correction of sodium chloride and sodium bicarbonate diluted solutions in electro dialysis with bipolar membranes // 9-th International Frumkin Symposium "Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century" – 24-29 October. – Moscow – 2010. – P. 248.

6. Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Утин С.В., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В., Бессмертная О.В. Модифицированные ионообменные биполярные мембраны и процессы с их применением // Всероссийская научная конференция. "Мембраны-2010" – 4-8 октября – Москва – 2010. – С. 124.

7. Utin S.V., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A. Carbonate balance and water molecules dissociation at pH correction process of diluted solutions by electro dialysis with bipolar membranes // Ion transport in organic and inorganic membranes // Proceedings of the international conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" June 6-11. – Krasnodar. – 2011. – P. 227-229.

8. Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Utin S.V., Sheldeshov N.V., Vasilenko P.A. Mathematical model of natural water pH correction by electro dialysis with bipolar membrane in long membrane channels // Proceedings of the international conference "Ion transport in organic and inorganic membranes", 28 May-2 June. – Krasnodar. – 2012. P. 262-263.

9. Utin S.V., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Sheldeshov N.V., Vasilenko P.A. Regularities of electrolyte dilute solutions pH correction by electro dialysis with bipolar membranes // Ion transport in organic and inorganic membranes // Proceedings of the international conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" 28 May-2 June Krasnodar. – 2012. – P. 227-229.

10. Utin S.V., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Sheldeshov N.V. Mathematical model of natural waters pH correction process by electro dialysis with bipolar membranes. // ELMEMPRO 2012: book of abstracts Satellite Meeting of The 63 Ise Annual Meeting. August 26-29 Praha (Czech Republic) – 2012. P. 152-153.

11. Utin S.V., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A. Study of pH correction process of bicarbonate softened water in long channels of electro dialyzer with bipolar membranes // Proceedings of the international conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" June 2-7. – Krasnodar. – 2013. – P. 267-269.

12. Заболоцкий В.И., Утин С.В., Беспалов А.В., Пташник А.А., Бондарев Д.А. Исследование коррекции pH разбавленных растворов электролитов электродиализом с биполярными мембранами, модифицированными карбоксилированными производными // сверхразветвленных полимеров XIV конференция «Иониты-2014» и Третий симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов». 9-14 октября 2014 г. – Воронеж. – С.111-113.

13. Utin S.V., Zabolotsky V.I., Bespalov A.V., Bondarev D.A. Study of reagent-free pH corection process by electro dialysis with bipolar membranes modified by functionalized hyperbranched polymers // book of abstract “MELPRO 2014”, Praha (Czech Republic) – 2014. – P.82.

14. Utin S.V., Zabolotsky V.I., Bespalov A.V., Ptashnik A.V., Bondarev D.A. Use the bipolar membranes modified by carboxylated hyperbranched polymers for electro dialysis pH correction process of diluted solutions // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes” June 2-7 – Krasnodar. – 2014. – P.203-205.

15. Utin S.V., Zabolotsky V.I., Bespalov A.V., Bondarev D.A., Strelkov V.D. Modification of asymmetric bipolar membranes by functionalized hyperbranched polymers and research into them electro dialysis pH correction of diluted electrolyte solutions // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes” May 25-31 – Krasnodar. – 2015. – P. 296-298.

16. Utin S.V., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Vasilenko P.A. Study of reagent-free pH correction process of electrolyte diluted solutions and natural waters by electro dialysis with bipolar and anion-exchange membranes // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes” May 25-31 – Krasnodar. – 2015. – P. 299-301.

17. Utin S.V., Zabolotsky V.I., Bespalov A.V. Prospects for the Use of Functionalized Hyperbranched Polymers as Modifiers Improving the Electrochemical Characteristics of Ion-Exchange Membranes Proceeding international conference WEEM 2015. Bad Herrenalb (Germany) – 2015. – 31 May-5 June – P. 23

18. Melnikov S.S., Utin S.V., Zabolotsky V.I., Bespalov A.V. Application of Functionalized hyperbranched polymers as catalysts of water dissociation reaction in asymmetric bipolar membranes // Proceeding international conference 12-th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors 2015 June 22-25. – Szczecin (Poland) – 2015. P. 241-242.

Автор выражает глубокую благодарность 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 математической модели, а также кандидату химических наук Беспалову Александру Валерьевичу за помощь в проведении синтеза модификаторов.