

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи



РЫБАЛКИНА ОЛЕСЯ АЛЕКСЕЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФОСФАТОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД**

1.5.15 – экология (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук,
профессор Письменская Н.Д.

Краснодар
2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	12
1.1 Сферы применения и природные источники фосфатов	12
1.2 Воздействие соединений фосфора на окружающую среду.....	13
1.3 Концепция циркуляционной экономики нутриентов	15
1.4 Сточные воды как источник P ^V	16
1.5 Традиционные способы извлечения фосфатов из сточных вод и навоза скота	18
1.6 Экологически целесообразные мембранные методы извлечения фосфатов из различных сточных вод.....	28
1.7 Достоинства и «узкие места» применения электродиализа для извлечения фосфатов	34
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
2.1 Объекты исследования.....	39
2.1.1 Растворы	39
2.1.2 Мембраны.....	44
2.2 Методы исследования	49
2.2.1 Морфология и химический состав объема и поверхности мембран.....	49
2.2.2 Равновесные и транспортные характеристики мембран	50
2.2.3 Экспериментальная установка для получения электрохимических и массообменных характеристик мембран	52
2.2.3.1 Вольтамперометрия.....	54
2.2.3.2 Хронопотенциометрия.....	56
2.2.3.3 Электрохимическая импедансная спектроскопия	57
2.2.3.4 Определение чисел переноса анионов ортофосфорной кислоты в анионообменной мембране и прилегающем обедненном растворе при электродиализном обессоливании фосфатсодержащих растворов.....	59
2.2.4 Метод визуализации электроконвективных течений с параллельным измерением хронопотенциограмм	64
2.2.5 Осуществление электродиализной переработки растворов в условиях постоянных и пульсирующих электрических полей.....	67

3 МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ИОНОВ В СИСТЕМАХ С АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ	71
3.1 Растворы сильных электролитов	71
3.1.1 Каталитическая генерация протонов и ионов гидроксила с участием фиксированных групп мембран	71
3.1.2 Хронопотенциограммы.....	75
3.1.3 Визуализация электроконвективных вихрей.....	79
3.1.4 Взаимодействие каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп и электроконвекции.....	84
3.2 Растворы солей ортофосфорной и других многоосновных кислот.....	84
3.2.1 Вольтамперные характеристики.....	84
3.2.2 «Диссоциация кислоты» как механизм генерации протонов и ионов гидроксила в амфолитсодержащих мембранных системах.....	86
3.2.3 Влияние «диссоциации кислоты» на массоперенос и вольтамперные характеристики	89
3.2.4 Факторы, влияющие на скорость генерации протонов по механизму «диссоциация кислоты».....	95
3.2.4.1 Природа амфолитов	95
3.2.4.2 pH перерабатываемого раствора.....	98
3.2.4.3 Ионообменная емкость мембраны	100
3.2.5 Конкуренция между механизмами «диссоциации кислоты» и «диссоциации воды»	101
3.2.6 Влияние «диссоциации кислоты» на форму хронопотенциограмм.....	109
3.2.7 Развитие электроконвекции в мембранных системах, содержащих соли многоосновных кислот	113
3.3 Причины низких выходов при извлечении и концентрировании P^V из фосфатсодержащих растворов	119
4 ПРИМЕНЕНИЕ ПУЛЬСИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ P^V	127
4.1 Выбор оптимальных параметров ПЭП.....	129

4.2 Влияние электроконвекции на эффективность применения пульсирующих электрических полей	135
4.3 Результаты осуществления электродиализного извлечения и концентрирования P^V из фосфатсодержащих растворов в режимах DC и ПЭП	139
5 ВЫБОР АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД	154
5.1 Изменение характеристик объема анионообменных мембран при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов	154
5.1.1 Толщина мембран.....	154
5.1.2 Электропроводность, диффузионная проницаемость, числа переноса коионов	157
5.2 Дегградация материалов на поверхности анионообменных мембран и ее влияние на массообменные характеристики электродиализа.....	160
ВЫВОДЫ.....	170
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	172

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

РНК – Рибонуклеиновая кислота

ДНК – Дезоксирибонуклеиновая кислота

АТФ – Аденозинтрифосфат

ИОМ – Ионообменная мембрана

АОМ – Анионообменная мембран

КОМ – Катионообменная мембран

ЭД – Электродиализ

ЭДР – Реверсивный электродиализ

ПО – Прямой осмос

МБР – Мембранный биореактор

ОМБР – Осмотический мембранный биореактор

БМЭД – Электродиализ с биполярными мембранами

ЭДМБР – ЭД с электрохимическими мембранными биореакторами

ПВХ – Поливинилхлорид

ПВДФ – Поливинилиденфторид

ДВБ – Дивинилбензол

ПС – Полистирол

СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия

РСА – Рентгеноструктурный анализ

ВАХ – Вольтамперная характеристика

ХП – Хронопотенциограмма

СЭИ – Спектр электрохимического импеданса

ЭК – Электроконвекция

ЭО – Электроосмос

ДС – Постоянное электрическое поле

ПЭП – Пульсирующее электрическое поле

ДПС – Диффузионный пограничный слой

ДВ – «Диссоциация воды» (каталитическая диссоциация воды с участием фиксированных групп мембран)

ДК – «Диссоциация кислоты» (депротонирование молекул и анионов кислоты при их вхождении в анионообменную мембрану)

СП – скачок потенциала

ВВЕДЕНИЕ

Фосфатные группы являются неотъемлемой частью РНК и ДНК, играют важную роль в синтезе ряда биологически активных веществ, а также энергетическом обмене всех живых организмов. Фосфаты, которые содержат РV и являются нутриентами, входят в состав основных сельскохозяйственных удобрений, мировое производство которых к 2024 г может достичь 203.5 млн. т. Кроме того, они являются неотъемлемой частью моющих средств, используются в медицине, пищевой промышленности и при производстве пестицидов. Благодаря высокой востребованности фосфатов в последние годы сложилась парадоксальная ситуация. С одной стороны, природные запасы фосфатов неуклонно сокращаются, потому что населению требуется все больше этих веществ. С другой стороны, концентрация фосфатов в техногенных и антропогенных сточных водах, а также отходах животноводства постоянно нарастает; источники фосфатсодержащих стоков постоянно расширяются. Результатом этого процесса является эвтрофикация водоемов. Она сопровождается снижением содержания растворенного кислорода, появлением в воде выделяющих токсины цианобактерий и сине-зеленых водорослей, сокращением биоразнообразия водоемов и ростом экологического стресса окружающей среды.

Комплексным решением перечисленных выше проблем может стать переход к экономике замкнутых циклов фосфатов. Организация таких циклов предполагает использование анаэробного сбраживания отходов для биохимической трансформации органических фосфатов в неорганические, последующее их извлечение и концентрирование для возврата в производство.

Весьма перспективными для создания замкнутых циклов по фосфатам представляются мембранные процессы с применением ионообменных мембран, в том числе биореакторы, диализ, электродиализ и мембранная емкостная деионизация. Такие процессы характеризуются высокой экологической целесообразностью, поскольку отличаются более низким потреблением химических реагентов и меньшими вторичными выбросами по сравнению с традиционно применяемыми биохимическими и реагентными методами (осаждение струвита, коагуляция и др.). Электродиализ (ЭД) выделяется среди других мембранных процессов тем, что он является единственным методом, который позволяет одновременно обеспечить селективное извлечение фосфатов из разбавленных многокомпонентных растворов и их концентрирование до коммерчески приемлемых

значений. Вместе с тем, многие исследователи (Monetti J., Wang X., Liu R., Bernardes A. и др.) отмечают высокую энергоемкость, низкие выходы по току и быструю деградацию мембран при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов. Эти недостатки препятствуют более широкому внедрению ЭД для инженерной защиты окружающей среды.

На возможные отличия механизма переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны (АОМ) от известных механизмов переноса сильных электролитов (например, NaCl) указывают исследования, выполненные группами Bernardes A., Pérez-Herranz V. и Wessling M. В частности, это необычная форма вольтамперных характеристик (ВАХ) и хронопотенциограмм (ХП) в фосфатсодержащих растворах. Вместе с тем до сих пор распространенной точкой зрения, вытекающей из аналогии с ЭД сильных электролитов, является предположение (Mehta С.М., Shi L.), что основной причиной снижения выходов по току являются стерические затруднения при переносе сильно гидратированных фосфатов. Причины быстрой деградации АОМ практически не обсуждаются.

Анализ состояния современных исследований показывает, что извлечения и концентрирования фосфатов из сточных вод является чрезвычайно актуальной задачей. Применение электродиализа позволяет внести значительный вклад в решение данной экологической задачи, но недостаточное понимание физико-химических аспектов метода ЭД не дает возможности достичь на современном этапе всех его потенциальных преимуществ, что существенно тормозит практическое применение данного метода.

Цель работы – изучение физико-химических аспектов электродиализного извлечения и концентрирования соединений пятивалентного фосфора из разбавленных сточных вод с использованием анионообменных мембран.

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

1. Разработать методику исследования переноса анионов ортофосфорной кислоты в системах с ионообменными мембранами при электродиализе водных фосфатсодержащих растворов.

2. Выявить механизмы переноса анионов ортофосфорной кислоты в анионообменных мембранах в наложенном электрическом поле.

3. Исследовать характеристики электродиализной переработки фосфатсодержащих растворов и предложить способы ее совершенствования для снижения антропогенного и техногенного воздействия фосфатов на окружающую среду.

4. Установить причины деградации анионообменных мембран и найти решения для увеличения жизненного цикла мембранных пакетов, используемых при электродиализном извлечении и концентрировании фосфатов из разбавленных сточных вод.

Научная новизна. Предложен способ оценки эффективных чисел переноса и парциальных токов анионов ортофосфорной кислоты, а также продуктов их протонирования-депротонирования в мембранных системах при электродиализном извлечении фосфатов из разбавленных водных растворов.

Обнаружено явление депротонирования аниона ортофосфорной кислоты при вхождении в анионообменную мембрану при ЭД разбавленных фосфатсодержащих растворов, обусловленное доннановским исключением протона в обедненный раствор и вызывающее увеличение электрического заряда переносимого через мембрану аниона.

Установлено, что усиление генерации протонов при электродиализе фосфатсодержащих разбавленных водных растворов приводит к ослаблению электроконвекции по сравнению с растворами сильных электролитов.

Практическая значимость. Найдены оптимальные токовые режимы и способ определения эффективных чисел переноса и парциальных токов анионов ортофосфорной кислоты и продуктов их протонирования-депротонирования в мембранных системах, а также предпочтительные значения pH перерабатываемых растворов для обеспечения высоких выходов по току при осуществлении ЭД в постоянном электрическом поле.

Определены значения частоты и скважности пульсирующего электрического поля, позволяющие значительно снизить энергозатраты на ЭД извлечение фосфатов и уменьшить осадкообразование при переработке многокомпонентных растворов, содержащих катионы кальция и магния.

Показана возможность длительного использования гетерогенных мембран МА-41П в ЭД фосфатсодержащих растворов, в меньшей степени подвергающихся изменению геометрических параметров и деструкции по сравнению с гомогенными мембранами (ASE, AMX, AMX-Sb, CJMA-3).

Основные положения, представляемые к защите:

1. Оценка экологической целесообразности и эффективности методов извлечения фосфатов для предотвращения антропогенного и техногенного воздействия на окружающую среду.

2. Алгоритм оценки механизмов переноса анионов ортофосфорной кислоты в ЭД аппаратах и их влияния на выходы по току и другие характеристики процесса извлечения фосфатов из разбавленных растворов и их концентрирования.

3. Результаты экспериментальных исследований физико-химических аспектов функционирования анионообменных мембран в фосфатсодержащих растворах и выявленные механизмы переноса анионов амфолитов в мембранных системах, находящихся в электрическом поле.

4. Приемы повышения выходов по току и снижения энергозатрат для электродиализного извлечения и одновременного концентрирования фосфатов из разбавленных водных растворов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов работы подтверждается использованием современных методов исследования: вольтамперометрии, хронопотенциометрии, совмещенной с оптической визуализацией электроконвективных течений, электрохимической импедансной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и др., а также согласованностью теоретически ожидаемых, литературных и экспериментальных данных.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2017-2021); «Membrane and Electromembrane Processes – MELPRO'2018» (Прага, Чехия, 2018); XIV Всероссийской научной конференции (с международным участием) Мембраны-2019 (Сочи, Россия, 2019); «6th International Scientific Conference on pervaporation, vapor permeation, gas separation and membrane distillation» (Торунь, Польша, 2019); «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН'2021» (Воронеж, Россия, 2021), 14th International Symposium on Electrokinetics – ELKIN'2022 (Тель-Авив, Израиль, 2022).

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ (№ 20-38-90054) и РНФ (№ 17-19-01486 и № 21-19-00087) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Сферы применения и природные источники фосфатов

Фосфор является неметаллом V группы периодической системы химических элементов. Элементарный фосфор известен около 350 лет и существует в двух основных аллотропных формах: а именно белый и красный фосфор. Наиболее распространенной формой является белый фосфор или тетрафосфор (P_4), который имеет тетраэдрическую структуру и интенсивно реагирует с воздухом, в то время как красный фосфор существует в виде полимерных цепей (P_n) и более стабилен [1]. Фосфор никогда не встречается в свободном виде из-за его высокой реакционной способности, но широко распространен во многих минералах. Пятивалентный фосфор (P^V) является нутриентом. Он повсеместно присутствует во всех живых организмах и составляет около 2 – 4 % сухого веса большинства клеток [2]. Это второй по распространенности химический элемент в организме человека, уступающий только кальцию. Он в основном содержится в костях и зубах (биоминеральный гидроксиапатит). Более того, P^V играет ключевую роль в фундаментальных биохимических реакциях [3] с участием генетического материала (ДНК, РНК) и передаче энергии внутри клетки через молекулу аденозинтрифосфата (АТФ), а также в структурной поддержке организмов, обеспечиваемой мембранами (фосфолипиды).

Большая часть мировой добычи фосфатов (примерно 95 %) используется для производства удобрений [4], наиболее типичные из которых представлены в таблице 1. P^V является одним из трех основных макроэлементов, наряду с азотом и калием, которые составляют основу неорганических удобрений. В настоящее время наблюдается бурный рост спроса на удобрения и фосфат содержащие кормовые добавки. Он вызван быстрым ростом населения Земли и переходом на промышленное земледелия, в том числе, выращивание растений для производства биотоплива; глобальными тенденциями на увеличение мясных и молочных рационов, которые содержат значительно больше фосфора [5]. Несельскохозяйственные применения P^V ($\leq 5\%$) включают пищевую промышленность (разрыхлители, компоненты бутилированных безалкогольных напитков, используемые для предотвращения роста бактерий и буферизации pH), бытовую химию (высококачественные моющие средства, чистящие средства, зубные пасты), пестициды и гербициды.

Таблица 1 – Типичные фосфорные удобрения [5]

Соединение	Формула	Содержание (% P ^V)
Суперфосфат обыкновенный	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$	
Тройной суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	
Моноаммоний фосфат	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	
Диаммоний фосфат	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	

Вместе с тем P^V представляет собой ограниченный ресурс, получаемый в основном из горных пород, расположенных в нескольких регионах мира. Марокко, например, контролирует 75% оставшихся мировых запасов фосфора [6]. Наиболее многочисленным семейством минералов являются апатиты с химической формулой $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{Br})$. Апатиты встречаются в четырех формах фосфата кальция в зависимости от наибольшей доли элемента: гидроксиапатит, фторапатит, хлорапатит и бромапатит [7]. Обычно фосфоритная порода содержит 30 – 40 % P₂O₅ (= 13 – 17.5 % P) [8]. Но качество фосфатной породы снижается из-за увеличения концентрации сопутствующих примесей (таких как карбонаты, силикаты и др.) и тяжелых металлов (таких как кадмий и уран и др.) [9]. Прогнозы, сделанные в работах [10, 11], позволяют заключить, что спрос на P^V содержащие источники сырья будет продолжать расти, а стоимость добычи фосфатной руды увеличиваться из-за снижения качества и увеличения затрат на добычу (например, разработка более глубоких слоев почвы), очистку и транспортировку [12]. Cordell D. (Корделл) и др. [13] прогнозируют, что скорость производства экономически доступных запасов фосфатов достигнет пика между 2030 и 2040 годами, после чего спрос превысит предложение, что, в свою очередь, приведет к глобальному дефициту фосфора. Вот почему Европейский союз объявил первичный элемент фосфор критически важным сырьем [14].

1.2 Воздействие соединений фосфора на окружающую среду

Важно подчеркнуть, что современные методы добычи природного P^V сопровождаются различными экологическими проблемами. Добыча фосфора из необработанной фосфатной породы приводит к выбросам в атмосферу, деградации земель из-за штабелей фосфогипса вблизи места добычи (производство фосфорной

кислоты) и загрязнению почвы в результате внесения кадмия (Cd) и урана (U) с удобрениями [15–20].

Большая часть P^V , вносимого в почву в виде минеральных или органических удобрений или органических удобрений, связывается с почвой или теряется в результате выщелачивания, стока и/или эрозии и может достигать водоемов, способствуя их эвтрофикации [21] (рисунок 1).



Рисунок 1– Открытый цикл добычи и использования P^V в современном обществе.

Адаптировано с изменениями из [5]

Это явление приводит к резкому сокращению водного биоразнообразия, утрате запасов питьевой воды и способствует формированию океанических мертвых зон. Выщелачивание фосфора может усугубляться истощением органического вещества почвы из-за вызванных P^V изменений в микробном сообществе, которые изменяют как микробную активность, так и скорость циклов углерода [22]. Этот фактор является решающим для удаления соединений P^V из сбрасываемых стоков несмотря на то, что сами по себе соединения фосфора, на первый взгляд, не представляют серьезной угрозы. В соответствии с современными представлениями их относят к 4 (ортофосфаты), 3 (полифосфаты) или 2 (триметилфосфат и другой органически связанный P^V) классам опасности [23].

Исходя из допустимых концентраций сбросов в населенных пунктах ($1 \text{ мг л}^{-1} P^V$ при численности 10 000 – 100 000 жителей или $2 \text{ мг л}^{-1} P^V$ при численности более 100 000

жителей), примерно 50% поступающего в природу фосфора требует предварительного удаления [5] в связи со строгим регулированием по защите поверхностных вод от эвтрофикации.

1.3 Концепция циркуляционной экономики нутриентов

Подсчитано, что в глобальном масштабе общее содержание P^V , выделяемого людьми (только с учетом доступного фосфора из фекалий и мочи), может удовлетворить 22% потребности населения [24]. Использование этих ресурсов не только как объекта защиты окружающей среды, но и как, собственно, источника P^V , требует кардинальной перестройки не только очистных сооружений, но и экономической концепции обращения нутриентов. Эта новая концепция схематично представлена на рисунке 2.

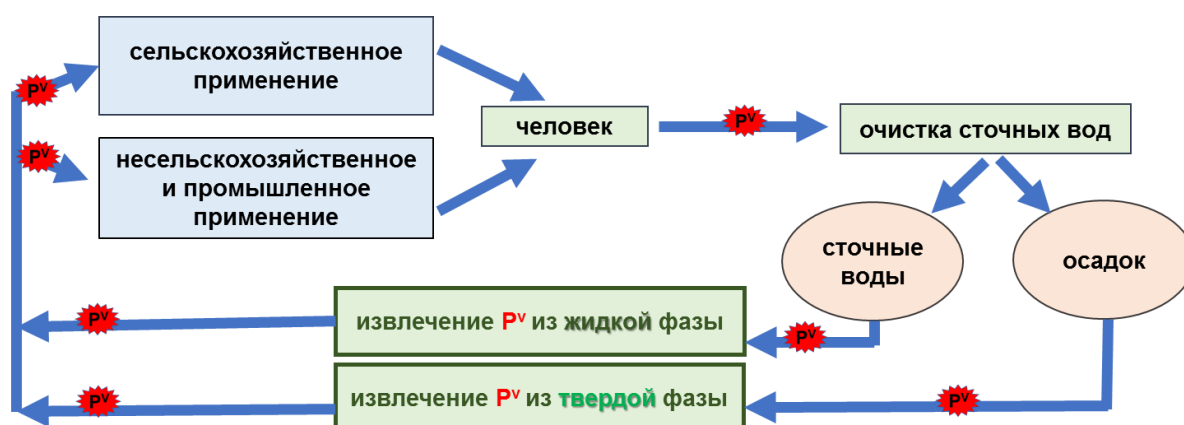


Рисунок 2 – Схема замкнутого цикла круговорота P^V . Адаптировано с изменениями из [5]

До сих пор инновации в области технологий использовались как средство создания экономической ценности, а не уменьшения воздействия человека на биосферу. Поэтому основное внимание уделялось оптимизации существующих систем, а не обеспечению экологической устойчивости общества [25]. В соответствии с преобладающей линейной экономической моделью, текущая практика производства и потребления принимает в рассмотрение обработку потоков отходов только тогда, когда они связаны с потенциальным риском для окружающей среды. В то же время восстановление (рекуперация) ценных ресурсов рассматривается только тогда, когда это влечет за собой экономическую выгоду для производственного процесса. Однако уже сейчас многие

компании отмечают повышенную зависимость от неуклонно растущих цен на ресурсы в результате роста населения и истощения легкодоступных ресурсов, что увеличивает экологические издержки, связанные с эксплуатацией производственных комплексов [26]. Вместе с тем, признание ограниченного характера запасов и пагубного воздействия сбросов в окружающую среду порождает все большую обеспокоенность общества. Оно постепенно осознает настоятельную потребность в инновационных технологических системах, ориентированных на сохранение биосферы, которые приведут к устойчивым привычкам производства и потребления за счет минимизации потерь ресурсов. Для решения этой проблемы требуется внедрение экономики замкнутого цикла, предполагающей контроль запасов на основе спроса, минимальное использование ресурсов и повторное использование бывших в употреблении товаров в производственном цикле. Термин «экономика замкнутого цикла» обозначает экономическую модель, направленную на восстановление окружающей среды. Экономика замкнутого цикла нутриентов, в частности, P^V , пытается максимизировать преимущества современных технологий, ориентируясь на возобновляемые источники энергии, исключая использование токсичных химикатов и осуществляя дизайн получаемых продуктов, направленный на сокращение отходов (рисунок 2). Продукты задуманы как набор компонентов, которые служат для определенной цели в течение всего срока службы, после чего они разбираются, а полученные компоненты используются в производстве новых продуктов [26]. Такой подход значительно снижает потребность в сырье [27] и служит для восстановления водных ресурсов [28].

1.4 Сточные воды как источник P^V

Извлечение P^V из муниципальных сточных вод может восполнить значительную часть спроса на фосфатные породы [29–31] и послужить восстановлению его ресурсов [32]. Еще одним источником P^V являются сточные воды промышленных производств мясной, костной муки [33] и многих других производств [34].

Старые городские районы, как правило, имеют комбинированные канализационные системы, в которых смешиваются различные типы сточных вод, представленных в таблице 2. Компоненты сточных вод можно разделить на несколько

основных категорий в соответствии с таблицей 3. Состав типичных бытовых/муниципальных сточных вод представлен в таблице 4.

Таблица 2 – Типы сточных вод и источники P^V

Тип	Источник P ^V
Коммунальные сточные воды	Сточные воды, образующиеся внутри очистных сооружений
Бытовые сточные воды	Воды, остающиеся после осаждения нерастворимых веществ
Сточные воды учреждений	Воды собственных нужд производств
Промышленные сточные воды	Воды после обезвоживания осадка
Проникшие в канализацию	Дренажные воды с илоосушителей
Ливневая вода	Вода, которая образуется в результате интенсивных осадков
Фильтраты	Вода, потребовавшаяся для промывки фильтров
Сточные воды септика	Вода, потребовавшаяся для очистки оборудования

Таблица 3 – Компоненты, присутствующие в бытовых сточных водах [35]

Тип	Компоненты сточных вод	Воздействие на человека
Микроорганизмы Биоразлагаемые органические материалы Другие органические материалы	Патогенные бактерии, вирусы и яйца червей	Истощение кислорода в реках, озерах. Опасность при купании и употреблении моллюсков. Гибель рыбы, запахи.
Питательные вещества	Моющие средства, пестициды, жиры, масла и жиры, красители, растворители, фенолы, цианиды Азот, фосфор, аммоний	Токсическое воздействие, эстетические неудобства, биоаккумуляция в пищевой цепи Эвтрофикация, истощение кислорода.
Металлы. Другие неорганические материалы	Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni Кислоты, например, сероводород, и основания. Горячая вода	Токсическое действие, биоаккумуляция, коррозия. Неприятный запах. Изменение условий жизни флоры и фауны
Радиоактивные элементы	K ⁺ , Cs ⁺ , UO ₂ ⁺	Токсический эффект

Таблица 4 – Типовой состав неочищенных городских сточных вод с незначительным вкладом промышленных сточных вод

Параметр	Высокий	Средний	Низкий
Общий кислород, г м ⁻³	1200	750	500

Продолжение таблицы 4

Растворимый кислород, г м ⁻³	480	300	200
Условный кислород, г м ⁻³	720	450	300
Биохимический кислород, г м ⁻³	560	350	230
Летучие жирные кислоты (ацетаты), г м ⁻³	80	30	10
Общий азот, г м ⁻³	100	60	30
Аммоний-N, г м ⁻³	75	45	20
Общий фосфор, г м ⁻³	25	15	6
P ^V в составе фосфатов, г м ⁻³	15	10	4
Общее количество взвешенных твердых части, г м ⁻³	600	400	250
Общее количество летучих компонентов, г м ⁻³	480	320	200

Сточные воды также могут содержать ксенобиотики. В комбинированных системах часть общего объема сточных вод сбрасывается в местные водоемы, часто без какой-либо очистки [36]. ПДК общего фосфора в сточных водах составляет 12 мг м⁻³.

1.5 Традиционные способы извлечения фосфатов из сточных вод и навоза скота

Применяемые в настоящее время процессы извлечения P^V из сточных вод можно разделить на химические [37], физические [38] и биологические [39]. Причем, разнообразие различных подходов к извлечению фосфатсодержащих соединений из сточных вод, шлама и золы шлама постоянно увеличивается.

Первая, биохимическая, стадия включает анаэробное сбраживание жидких и твердых отходов [40, 41]. Применительно к переработке навоза домашнего скота этот метод является привлекательным благодаря рекуперации энергии при производстве биогаза, снижению количества патогенов, а также гидролизу органических твердых веществ [42], в результате которого органический фосфор частично преобразуется в растворимую неорганическую форму [43]. Биохимические методы являются относительно недорогими, но требуют времени (до нескольких недель) из-за невысокой кинетики биохимических процессов [44].

Вторая фаза состоит в разделении жидкой и твердой фаз и осуществляется механическим способом с использованием специальных сит, центрифуг и другого сепарационного оборудования [45]. Добавление флокулянтов иногда увеличивает эффективность сепарации [46].

Третья фаза включает в себя концентрирование нутриентсодержащих жидких сред и может осуществляться методом выпаривания [47] или многократного замораживания-оттаивания [48].

Четвертая стадия предназначена для селективного извлечения и концентрирования нутриентов. На этой стадии традиционно используются физико-химические методы извлечения P^V , которые обобщены на схеме, представленной на рисунке 3. Рассмотрим некоторые из них.

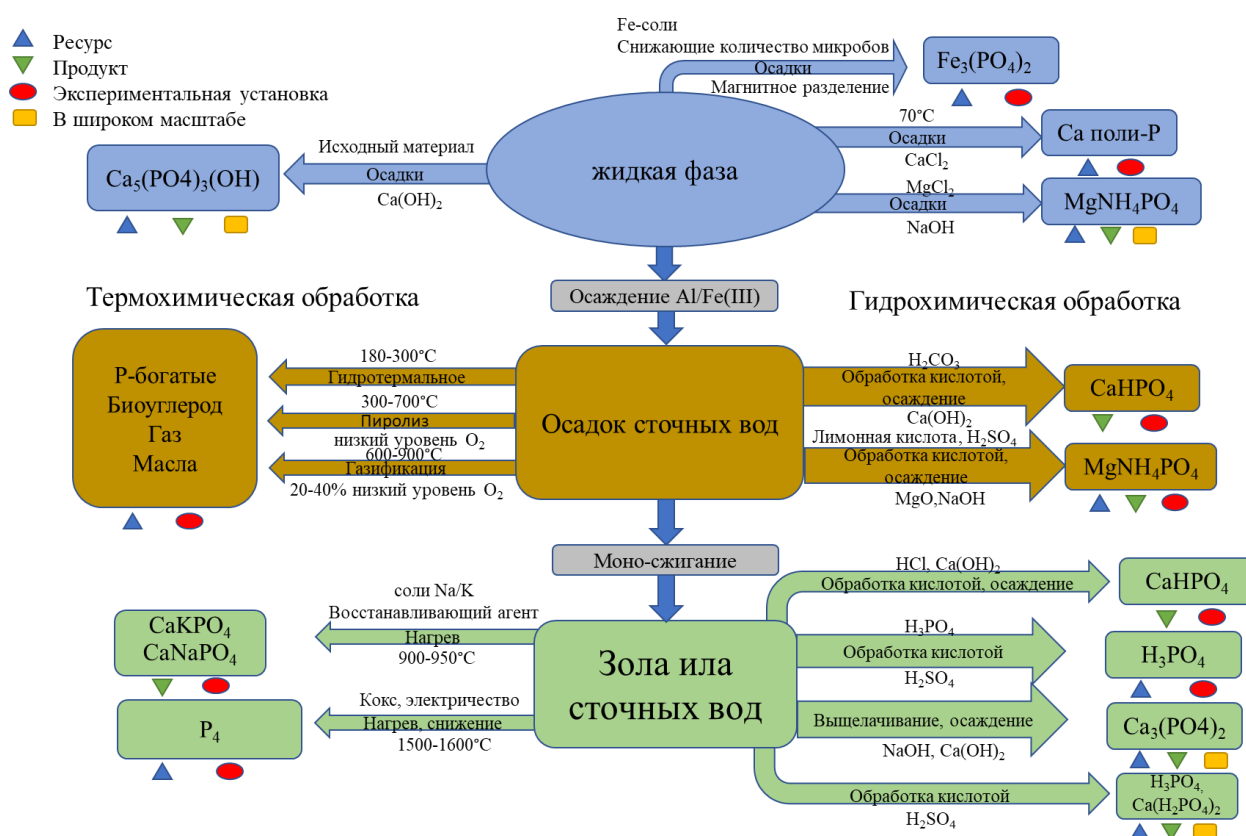


Рисунок 3 – Схематичный обзор традиционных физико-химических процессов извлечения P^V . Адаптировано из [49]

Наибольшее распространение в настоящее время получила кристаллизация струвита (фосфата магния и аммония), которая представляет собой процесс одновременного извлечения N^{III} и P^V . Струвит можно вносить непосредственно в почву. Он считается отличным удобрением, поскольку сводит к минимуму потерю питательных веществ из-за медленного высвобождения и низкой растворимости в воде. Химическое осаждение струвита может удалить от 80 до 90 % растворимых фосфатов и 20 – 30 %

растворимого аммиака в сточных водах [50]. Разработано несколько разновидностей реализации этого процесса.

Процессы PHOSPAQ™ и ANPHOS® разработаны в Нидерландах. Запатентованная система PHOSPAQ™ сепараторов в верхней части реактора применяется для удержания струвита в системе [51]. Струвит собирают со дна реактора и переносят в контейнер с помощью винтового пресса [51]. Сухой вес собранного струвита составляет около 75%, а кристаллы имеют средний размер около 0.7 мм [51]. Установка производит 1.2 тонны струвита в сутки [51, 52]. Средняя эффективность удаления фосфатов составляет около 80% [51].

Процесс ANPHOS® разработан Colsen и позволяет удалить 80 – 90 % фосфатов. Он осуществляется в периодическом режиме в двух отдельных реакторах [53]. В первом реакторе сточные воды аэрируются, что приводит к увеличению рН за счет отпарки CO₂. Во втором резервуаре к сточной воде добавляется оксид магния для извлечения фосфата в виде струвита, который осаждают, обезвоживают и сушат [53].

Процесс NuReSys® отличается от процесса ANPHOS® реализацией в непрерывном режиме при меньшем времени пребывания реакционной смеси в реакторе. Еще одним отличием от процесса ANPHOS® является использование MgCl₂ в качестве источника магния и добавление 29 % раствора NaOH в кристаллизатор вместо MgO. Образовавшиеся гранулы струвита удаляются периодической продувкой [54]. Во время этого процесса достигается 85 % удаление фосфатов [54].

Процесс Phosnix был разработан в Японии компанией Unitika Ltd Environmental and Engineering Div для извлечения фосфатов в виде гранулированного струвита из сточных вод, образующихся после обработки осадка на городских очистных сооружениях [55, 56]. Достижимая эффективность извлечения P^V составляет 90 %, а полномасштабные реакторы производят от 500 до 550 кг струвита в сутки [55]. Извлеченный струвит продается производителям удобрений в качестве сырья для химических удобрений [57].

Процесс Ostara Pearl разработан в Университете Британской Колумбии (Канада) и запатентован в США [58]. Преимущество процесса заключается в том, что он позволяет удерживать крупные гранулы струвита диаметром от 6.5 до 4.5 мм во взвешенном состоянии на дне реактора без вымывания мелких зародышей кристаллов из верхней части реактора [53]. Для дальнейшего повышения производительности можно объединить процессы Ostara's Pearl® и Wasstrip® [59].

Процесс Crystalactor® [60] разработан для стоков, богатых фосфатами ($60 - 80 \text{ мг л}^{-1} \text{ PO}_4\text{-P}$), которые собирают в буферных емкостях. Поскольку карбонаты препятствуют осаждению фосфата кальция, они удаляются в каскадной отпарной колонне до того, как поток сточных вод поступает в Crystalactor®. Удаление карбонатов происходит, когда pH доводится до 3.5 с помощью H_2SO_4 (96 %) [5]. Для эффективной кристаллизации тфосфата кальция требуется pH 9. Поэтому в реактор добавляют раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а дозировку контролируют измерением pH. Крупинки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ служат затравкой для кристаллизации струвита. Сокристаллизация примесей сводится к минимуму благодаря оптимизации условий осуществления процесса. В результате получают кристаллы фосфатов высокой чистоты [61]. Степень извлечения может достигать $70 - 80 \% \text{ P}^V$ [62].

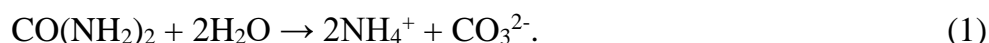
Заметим, что фосфаты, не извлеченные из жидкой фазы, присутствуют в осадке сточных вод. Образовавшийся шлам иногда попадает на свалки или в мусоросжигательные заводы. Сжигание шлама уменьшает его объем за счет удаления органического содержимого. Остатки сжигания представляют собой золу, содержащую питательные вещества и неорганический материал. Из питательных веществ в золе P^V является наиболее важным для извлечения. Существует два типа методов извлечения P^V из золы сжигания отходов: сухой термический процесс и влажный химический процесс [63]. В мокром химическом процессе P^V экстрагируется кислотой или органическим растворителем, а затем извлекается из раствора. В случае сухого процесса P^V извлекается путем плавления золы. Сжигаемая зола также может использоваться в качестве вторичного материала в фосфатной промышленности для производства элементарного (белого) фосфора [8].

Примером термохимического процесса является ASH DEC Umwelt AG [64]. Моно-сжигание осадка полностью уничтожает органические загрязнители на первом этапе [65]. На втором (термохимическом) этапе, золу осадка сточных вод смешивают с твердыми донорами анионов хлора (MgCl_2 и CaCl_2) и выдерживают в течение 20 – 30 минут при температуре 1000°C . При этой температуре тяжелые металлы – обычно ртуть, кадмий, свинец, медь и цинк – реагируют с солями, становятся газообразными и испаряются [64]. Одновременно образуются прокаленные фосфаты, которые представляют собой хлорапатит фосфата кальция ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_{1-x}(\text{OH})_x$), фаррингтонит фосфата магния ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) и фосфат кальция/магния станфилдит ($\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$). Их смешивают с

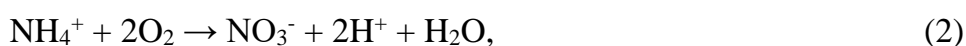
NH_4NO_3 , K_2SO_4 , KCl , гранулируют и продают как удобрение ASH DEC NPK (20 – 5 – 8 как N-P₂O₅-K₂O), которое производится под брендом PhosKraft® [65].

Электротермическое восстановление P^V из осадков сточных вод позволило одному из крупнейших в мире производителей фосфора, фосфорной кислоты, фосфатов, фосфонатов и производных фосфора, компании Thermphos International (Нидерланды), снизить закупки фосфатной руды на 17 500 тонн (в пересчете на фосфор) [5, 8]. Причем, извлечение P^V из золы не потребовало серьезных изменений технологической схемы очистных сооружений.

Заметим, что большая часть методов извлечения фосфатов разработаны применительно к промышленным и коммунальным сточным водам. Однако в последние годы все больший интерес вызывает навоз животного происхождения [66]. Навоз скота представляет собой смесь мочи, воды и фекалий. Моча домашнего скота обычно содержит более 55 % экскретируемого N^{III}, из которых более 70 % находится в форме мочевины [67]. Гидролиз мочевины ферментом уреазой дает аммоний и карбонат:



Поэтому осаждение фосфатов из таких сточных вод с использованием извести затруднено из-за присущей жидкому навозу высокой буферной способности. Эту проблему решают, используя стадию предварительной нитрификации, которая снижает как концентрацию аммония (2), так и щелочность бикарбоната (3) [66]:



Осуществление этих реакций перед осаждением фосфата кальция позволяет сократить количество добавляемой извести [67].

Перечисленные методы требуют большого количества реагентов и являются причиной вторичных выбросов в окружающую среду. Меньшее воздействие на окружающую среду оказывают электрохимические методы, которые позволяют генерировать протоны и ионы гидроксила на электродах благодаря электрохимическим реакциям с участием воды, а также вводить осадкообразующие катионы металлов, получая их путем растворения анодов. Обзор таких электрохимических методов

извлечения P^V выполнен Lui Y. и соавторами [68]. Некоторые из опубликованных исследований по этой теме суммированы в таблице 5.

Таблица 5 – Электрохимические методы извлечения соединений P^V из сточных вод

Процесс	Условия осуществления эксперимента	Результат	Ссылка
Электрохимическое осаждение фосфата кальция	Двухкамерная электрохимическая ячейка, разделенная КОМ с платиновым анодом и стальным катодом. Сила тока 10 и 50 мА при приложенном напряжении 3 В. Электролит – концентрат после нанофильтрации.	70 % – 95 % P^V извлечено в форме фосфата кальция при рН в диапазоне 8 – 10.	[69]
Электрохимическое осаждение фосфата кальция	Двухкамерная электрохимическая ячейка. Титановая сетка с платиновым покрытием использовалась в качестве анода, а титановая пластина без специального покрытия – в качестве катода. Начальная концентрация P^V и Ca^{2+} составляла 0.6 мМ и 1.0 мМ. Сила тока равнялась 20 мА.	Молярное соотношение Ca^{2+}/P^V увеличивалось с 1.30 до 1.55 по мере того, как рН изменялось от 4.0 до 10.0.	[70]
Электрохимическое осаждение фосфата кальция	Электрохимическая ячейка с титановым катодом и Ru-Ir/Ti в качестве анода. Начальная концентрация P^V и Ca^{2+} составляла 0.6 мМ и 1.0 мМ. Задаваемая плотность тока равнялась 4.0 А м ⁻² . Использовались 3 типа натуральных органических материалов.	Удаление P^V в среднем увеличилось с 43.8 ± 4.9% до 58.5 ± 1.2% в присутствии 1.0 мг л ⁻¹ натуральных органических материалов.	[71]
Электрохимическое осаждение аморфного фосфата кальция	Электрохимическая ячейка с горизонтально расположенными электродами: анодом из платинированного титана и титановым катодом. рН в диапазоне от 3.8 до 6.5. Плотность тока от 1.4 А м ⁻² до 27.8 А м ⁻² .	Самое низкое молярное отношение Ca^{2+}/P^V (1.8) и самое высокое относительное содержание аморфного фосфата кальция в осадках (75 %) были достигнуты при объемном рН 3.8 и плотности тока 1.4 А м ⁻² .	[72]

Продолжение таблицы 5

Электрохимическое осаждение фосфата кальция	Однокамерная электролизная ячейка с регулируемым расстоянием между электродами: платинированным титановым анодом и титановым катодом. Сточные воды поступали из местной муниципальной станции очистки стоков. Время обработки сточных вод составляло 14 часов.	Максимальное извлечение P^V за 4 дня составило 75 % при 1.4 A м^{-2} . 85 % при 8.3 A м^{-2} и 92 % при 27.8 A м^{-2} .	[73]
Электрохимическое осаждение фосфата (и фосфаната) кальция	Однокамерная электролизная ячейка с Ru-Ir или Pt-Ir смешанным оксидом металла в качестве анода и титановой пластиной в качестве катода. Электролит содержал 30 мг л^{-1} итрилотриса метиленфосфоновая кислота), 1.0 mM Ca^{2+} и $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$. Плотность тока 28 A м^{-2}	Суммарная концентрация P^V в сточных водах снизилась с 9.3 ± 0.2 до $3.5 \pm 0.3 \text{ мг л}^{-1}$ за 24 часа и до $1.0 \pm 0.1 \text{ мг л}^{-1}$ через 48 часов.	[74]
Электрогидромодуля ция: электрохимически инспирированное осаждение фосфата кальция	Трехкамерный реактор: анод 1 для удаления CO_2 . катод для образования аморфного фосфата кальция. и анод 2 для нейтрализации pH. Изолированные графитовые пластины использовались в качестве анода и катода. Применялось постоянное напряжение.	Более 94 % P^V было извлечено в виде аморфного фосфата кальция из сточных вод септиков. Соотношение Ca^{2+} : P^V достигло 2. а уровень pH сточных вод снизился до 8.67. Работал в течение 1.5 лет без образования вторичных загрязнений.	[75]
Осаждение аморфного фосфата кальция с помощью вводимого с электрода смешанного оксида металла	Использована трехэлектродная система с биоанодом. титановой пластиной в качестве катода и опорным электродом. Потенциал биоанода равнялся 0.35 В. Реальные сточные воды были отобраны из местной станции очистки сточных вод.	Удаление P^V варьировалось в диапазоне от $20.1 \pm 1.5\%$ до $73.9 \pm 3.7\%$. Относительное содержание Ca^{2+}/P^V в восстановленном продукте увеличилось с 23% до 66%, а расход энергии на восстановление снизились с $224 \pm 7 \text{ кВт-ч кг}^{-1} P^V$ до всего лишь $56 \pm 6 \text{ кВт-ч кг}^{-1} P^V$ при концентрации P^V 0.76 mM .	[76]

Осаждение струвита с помощью смешанного оксида металла, вводимого с анода	Электрохимическая установка состояла из двух концентрических цилиндрических камер, разделенных КОМ. Смешанный оксид металла содержался в аноде из углеродной сетки. Катод был выполнен из нержавеющей стали. В качестве электролита использовались стоки анаэробного реактора с местной станции очистки бытовых сточных вод.	В условиях непрерывной прокачки питающего раствора рН в катодной камере повысился до 8.3-8.7, что привело к удалению 70 – 85 % растворимых соединений фосфора. При приложенном напряжении 1.0 В потребление энергии источником питания и насосом составило 0.2 Вт·ч л ⁻¹ . 7.5 Вт·ч г P ⁻¹ соответственно.	[77]
Электрохимическое осаждение струвита	Электролизер содержал 4 магниевых пластинчатых анодов и 4 катода из углеродных пластин. Концентрация P ^V варьировалась от 20 до 100 мг л ⁻¹ . Концентрация NH ₄ ⁺ -N составляла 100 мг л ⁻¹ , а концентрация Mg ²⁺ была 100 мг л ⁻¹ .	При снижении концентрации P ^V с 100 до 20 мг л ⁻¹ скорость осаждения струвита снизилась с 396.65 мг л ⁻¹ ч ⁻¹ до 70.46 мг л ⁻¹ ч ⁻¹ . Было достигнуто 99.51 % извлечения P ^V с использованием реальных свиноводческих сточных вод. Эксплуатационные расходы составили 1.45 ¥ м ⁻³ .	[78]
Электрохимическое осаждение струвита	Экспериментальная установка состояла из реактора и кристаллизатора. Различные количество магниевых гранул и растительной золы добавлялось в реактор и кристаллизатор, соответственно. Использовались предварительно очищенные свиноводческие сточные воды.	При дозах растительной золы и металлического магния 11.66 и 3.33 г л ⁻¹ извлечение P ^V достигло 97.69 % за 60 мин. Стоимость процесса составила 0.62 \$ кг P ⁻¹ .	[79]

Электрохимическое осаждение струвита	Апробированы 3 реактора: реактор для электрохимического осаждения струвита, реактор- электролизер для разложения струвита и реактор для удаления аммиачного азота.	Эффективность извлечения P^V составила 99 % при плотности тока 2 mA cm^{-2} . Достигнута эффективность удаления аммиачного азота $>90 \%$.	[80]
Электрохимическое осаждение гидроксиапатит	Электролизная ячейка состоит из покрытого TiO_2 полупроводникового анода и катода из нержавеющей стали. Задаваемое напряжение - 3.5 В или задаваемая плотность тока 10 mA cm^{-2} .	Извлечено до 80 % P^V .	[81]
Mg-воздушный топливный элемент с использованием осаждения струвита	Однокамерный Mg-воздушный топливный элемент с анодом из сплава AZ31B Mg и воздушным катодом. Синтетическая гидролизованная моча использовалась в качестве электролита. Внешний резистор - 10 Ом.	Более 99 % P^V было извлечено; скорость удаления P^V составила $321.18 \text{ mg l}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Чистота струвита в осадке составила $> 98 \%$. Максимальная удельная мощность Mg-воздушного топливного элемента достигла $552.32 \text{ mWt m}^{-3}$. а рекуперирующая электрическая мощность достигла $1035.06 \text{ кВт-ч кг } P^{-1}$.	[82]
Осаждение гипофосфита железа с использованием метода электрофентона	Два железных электрода в электрохимической ячейке с начальной концентрацией гипофосфита 248 mg l^{-1} . Концентрация H_2O_2 от 30 до 90 мМ. плотность тока от 0.05 до 0.3 А. и pH от 3.0 до 9.0.	59.6% гипофосфита восстановилось в виде фосфата железа. когда концентрация H_2O_2 составляла 90 мМ.	[83]
Электроферментация супернатанта. обогащенного P^V	Две камеры электрохимической ячейки разделены КОМ и работают в режиме микробного топливного элемента или микробной электродиализной ячейки. Анодом служит биоанод. Fe-шлам с содержанием летучих твердых веществ около 5.8 g l^{-1} заполнял анодную камеру.	Внешнее напряжение 0.5 – 1.0 В повысило эффективность растворения P^V с 8% до 56% после 4-дневной обработки.	[84]

Продолжение таблицы 5

<p>Электрогидро-модуляция: электрохимическое осаждение фосфата кальция и отгонка NH_3</p>	<p>Система состояла из реактора электрогидро-модуляции, отстойника $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и аппарата для отгонки аммиака. Трехкамерный реактор для электрогидро-модуляции содержал анод 1 для отгонки NH_3, катод для повышения рН и анод 2 для нейтрализации рН.</p>	<p>Было извлечено 89 % N^{III} и 97% P^{V} при потреблении энергии 1.21 кВтч м^{-3}. Соотношение $\text{Ca}^{2+}/\text{P}^{\text{V}}$ в осадках составило около 3.66.</p>	[85]
<p>Электрохимическая ячейка микробного обессоливания</p>	<p>Ячейка состояла из одной анодной камеры, одной катодной камеры и 3-х пар камер, разделенных ионообменными мембранами. В качестве электролита использовалась синтетическая свежая моча.</p>	<p>Извлекли и сконцентрировали 76 – 87 % N^{III} и 72 – 93 % P^{V}.</p>	[86]
<p>Электрохимическая ячейка микробного обессоливания</p>	<p>Реактор состоял из анодной камеры, катодной камеры, 2-х камер обессоливания и 3-х камер концентрирования, разделенных ионообменными мембранами. В качестве электролита использовалась синтетическая свежая моча.</p>	<p>Извлекли и сконцентрировали 73.1 % N^{III} и 86.2 % P^{V}</p>	[87]
<p>Микробный топливный элемент для получения энергии и извлечения нутриентов</p>	<p>Микробные топливные элементы содержали три камеры, разделенные КОМ и АОМ: анодную, катодную и среднюю камеру обессоливания. В качестве электролита использовалась синтетическая свежая моча.</p>	<p>Из камеры обессоливания было извлечено 42 % N^{III} и 37 % PO_4^{3-}.</p>	[88]
<p>Емкостная деионизация с проточным электродом</p>	<p>Ячейки емкостной деионизации с проточными электродами были изготовлены с токосъемниками из графитовых пластин и каналами, разделенными парами КОМ и АОМ. В качестве проточного электрода использовался порошок активированного угля.</p>	<p>70 – 98.5 % минеральных примесей. 49 – 91 % $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, 89 – 99 % $\text{NH}_4^+\text{-N}$ и 83 – 99 % $\text{NO}_3\text{-N}$ было извлечено при нагрузках электродов 5 – 15 мас. %.</p>	[89]
<p>Комбинированные электрохимические процессы: биполярный мембранный электролиз и мембранная емкостная деионизация</p>	<p>Биполярная электрохимическая ячейка содержала КОМ, АОМ и биполярные мембраны. Осаждение струвита проводили в реакторе с мешалкой непрерывного действия. Многоступенчатая система мембранной емкостной деионизации состояла из трех одинаковых пакетов. Каждый из них состоял из двух пленочных электродов, отлитых из частиц активированного угля. АОМ, КОМ и стекловолоконного наполнителя в качестве спэйсера.</p>	<p>Было удалено ~89 % P^{V} и ~77 % N^{III}, которые были сконцентрированы в ~19 % исходного объема.</p>	[90]

Как показывает анализ литературных источников, большинство активно применяемых современных методов требуют введения в реакционные смеси химических реагентов или достаточно больших затрат электроэнергии. Вместе с тем, более целесообразным представляется применение природоподобных процессов, предполагающих использование различных мембран.

1.6 Экологически целесообразные мембранные методы извлечения фосфатов из различных сточных вод

Многие из ученых отмечают, что применение мембранных методов требует предварительного удаления из рабочих растворов тяжелых металлов, следов органических соединений и других токсичных веществ [91]. Вместе с тем, перспективность мембранных методов предопределяется возможностью селективного разделения фосфатов и других токсичных веществ [92], большей стабильностью, а также образованием меньшего количества отходов, например, по сравнению адсорбционно-десорбционными процессами и ионным обменом [93, 94]. Рассмотрим некоторые мембранные методы разделения для извлечения P^V из различных видов сточных вод, в частности тех, которые представлены на рисунке 4. Среди них – прямой осмос и баромембранные процессы: микро-, ультра-, нано- фильтрация и обратный осмос, а также различные виды электродиализа.

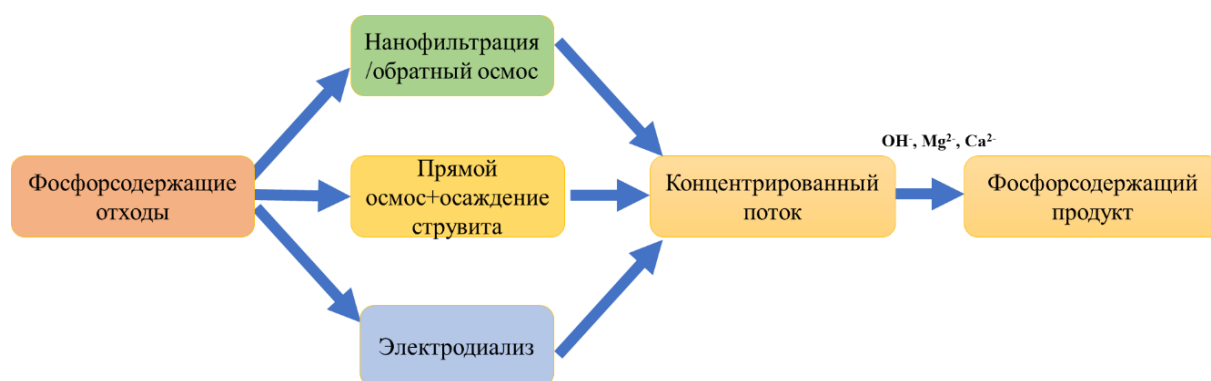


Рисунок 4 – Наиболее распространенные мембранные методы для извлечения P^V из разбавленных стоков [95]

Роль микро- и ультрафилтратрна сводится к улавливанню твердых частиц фосфатов. Крупные анионы фосфатов, в первую очередь двух- и трехзарядные анионы,

могут быть эффективно отражены нано- и обратноосмотическими мембранами и отделены от меньших по размеру однозарядных анионов и катионов [96]. Причем, более крупнопористые нанофильтрационные мембраны обеспечивают более низкое рабочее давление по сравнению с обратноосмотическими мембранами. Увеличение рН обеспечивает более эффективное отражение фосфатов [97], потому что при $\text{pH} > 9$ они находятся преимущественно в виде многозарядных анионов, которые подвергаются более интенсивному доннановскому исключению из пор нано- и обратноосмотических мембран. На эффективность отражения также влияют рабочее давление [98], увеличение проводимости рабочего раствора и содержание в нем растворенных органических веществ [99].

Прямой осмос (ПО) считается потенциально низкоэнергетическим решением для извлечения нутриентов [100]. В этом процессе движущей силой переноса молекул воды через мембрану является естественное осмотическое давление. ПО характеризуется более низким фаулингом (засорением) мембран по сравнению с другими мембранными процессами [101]. Чаще всего ПО используют для концентрирования рабочих растворов перед осаждением струвита [102] или фосфата кальция [103], в том числе, таких как моча [104, 105], навоз [106], сточные воды [107, 108] и ил [109, 110]. Особым преимуществом ПО при извлечении P^{V} в виде струвита является возможность вводить в принимающий раствор катионы $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$. Эти катионы диффундируют в рабочий (перерабатываемый) раствор благодаря явлению обратной диффузии электролита [91, 111]. Навстречу им в соответствии с принципом электронейтральности из рабочего раствора диффундируют протоны [112, 113]. В результате рН рабочего раствора повышается, и он обогащается катионами, образующими осадки с фосфатами.

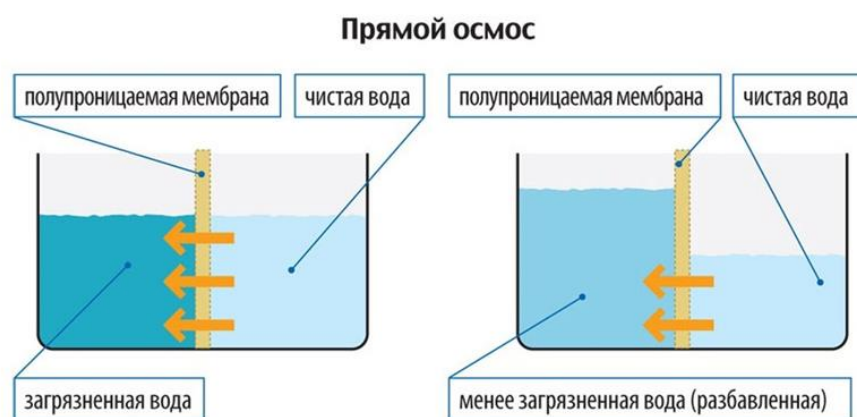


Рисунок 5 – Схема осуществления прямого осмоса

Мембранный биореактор (МБР) – это недавно разработанный процесс, который сочетает в себе биохимическую очистку с использованием активного ила, а также функцию удержания микроорганизмов осмотической или ионообменной мембраной [103, 114]. МБР выполняет роль вторичного отстойника в традиционных биореакторах и уменьшает площадь, занимаемую модулями для анаэробной биохимической очистки. По сравнению с обычными мембранными биореакторами (МБР), осмотический мембранный биореактор (ОМБР) имеет следующие преимущества: меньшая склонность к фаулингу мембраны, высокая степень удержания растворимых ионов/молекул в рабочем растворе и низкое энергопотребление [115]. В ОМБР микроорганизмы разлагают сложные органические вещества на фосфаты, аммоний, катионы кальция, магния и др. Лишняя вода удаляется через осмотическую мембрану, аммоний может быть экстрагирован через полуволоконные гидрофобные газоразделительные мембраны, а сконцентрированные фосфаты могут быть осаждены в виде соединений с кальцием и магнием без добавления дополнительных химических реагентов [116].

Процессы с ионообменными мембранами (ИОМ) имеют определенные преимущества по сравнению с другими мембранными процессами, потому что анионообменные мембраны способны селективно переносить анионы (в том числе, H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}). В сочетании с катионообменными мембранами, которые селективно переносят катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.), мембранные модули способны не только извлечь целевые компоненты из растворов, но и сконцентрировать их до коммерчески привлекательных концентраций. В то же время, использование других, например, баромембранных методов для этих целей сопряжено с необходимостью создавать слишком высокие экономически нецелесообразные давления.

Примеры некоторых приложений ионообменных мембран, например, в мембранных биореакторах или топливных элементах, где получение электроэнергии осуществляется параллельно с извлечением фосфатов, представлены в таблице 5. Наибольшее распространение сейчас их них получили электродиализные (ЭД) процессы.

Простейшим электродиализатором можно считать электрохимическую ячейку, в которой катодная и анодная камера разделены анионообменной мембраной (АОМ). По мнению Ferreira A.R. и соавторов [117] применение таких устройств является перспективным для применения в очистных сооружениях. В том случае, если фосфаты нужно извлечь из сточных вод в принимающий раствор (который прокачивается между

АОМ и анодом) направление тока задается от анода к катоду. Если состав сточных вод позволяет направить их на сельскохозяйственное орошение, извлечения фосфатов не требуется. В этом случае полярность электрического поля может быть изменена на противоположную.

В случае обычного ЭД мембранный пакет заключен между анодом и катодом. Он состоит из чередующихся анионо- и катионообменных мембран, отделенных друг от друга пространственными структурами (спейсерами). Рабочий раствор прокачивается вдоль поверхности мембран в межмембранном пространстве. Под действием электрического поля анионы переносятся к аноду через анионообменные мембраны. Катионы – к катоду через катионообменные мембраны. В результате в камерах обессоливания (КО) наблюдается деминерализация раствора, а в камерах концентрирования – его концентрирование.

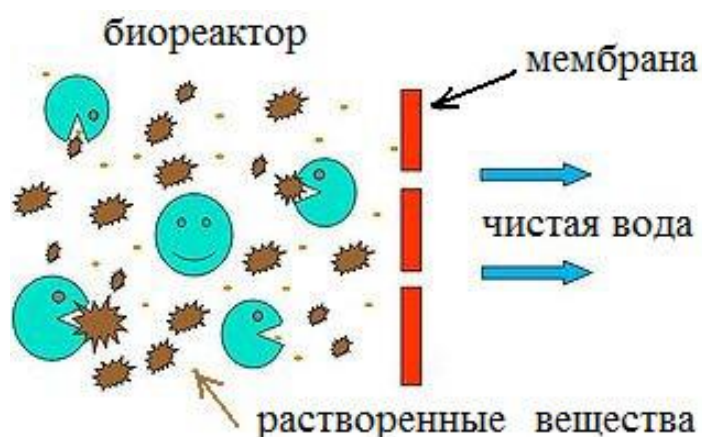


Рисунок 6 – Схематичное представление процессов в МБР

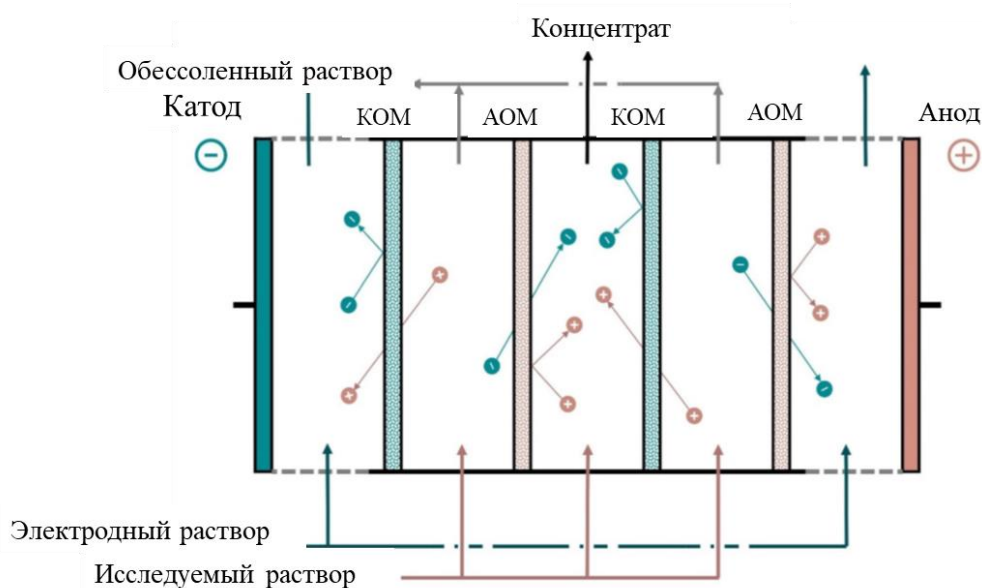


Рисунок 7 – Схема, описывающая процесс ЭД [95]

Тран А.Т.К. и соавторы установили [118, 119], что применение рабочих растворов с высокими значениями pH (8-12) в сочетании с использованием мембран, селективных к однозарядным анионам, позволяет отделить фосфаты от других анионов, заряд которых не зависит от pH. Достигнутый эффект обусловлен тем, что при заданных значениях pH все анионы ортофосфорной кислоты в растворе становятся двух- и/или трехзарядными и не переносятся через селективную к однозарядным анионам мембрану. Авторы статей [118, 119] отмечают, что очень высокий pH может привести к образованию летучего аммиака в рабочем растворе. Это может повлиять на извлечение фосфора в виде струвита, поэтому необходимо искать оптимальные значения pH на входе в ЭД.

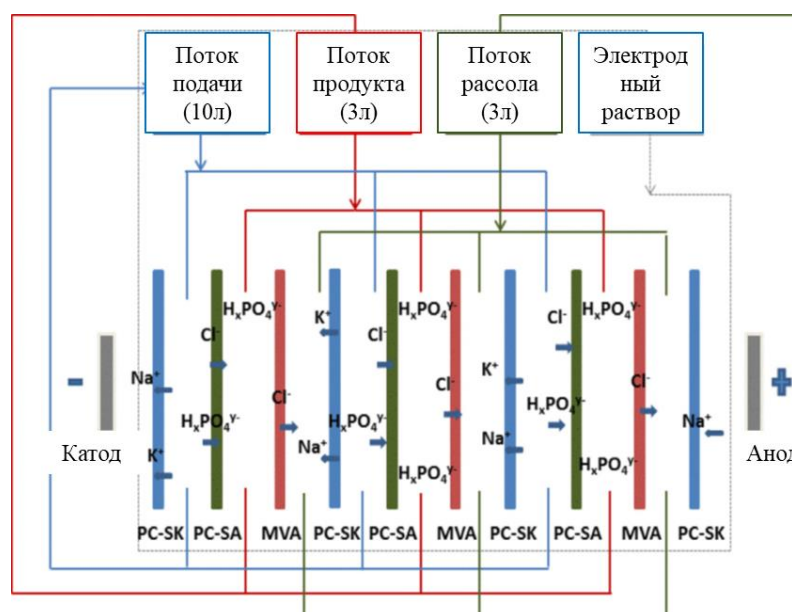


Рисунок 8 – Схема осуществления селектродиализа с использованием селективной к однозарядным анионам анионообменной мембраной [119]

Известно [120, 121], что эти значения рН могут быть безреагентно повышены (или понижены) благодаря каталитической диссоциации воды, осуществляемой на границах ионообменная мембрана/раствор с участием фиксированных групп.. Подщелачивание рабочего раствора благодаря этому явлению может быть использовано [122] для увеличения эффективности извлечения фосфатов. Напротив, подкисление раствора приводит к образованию молекулярной (не имеющей электрического заряда) формы ортофосфорной кислоты. Rotta E.H. и соавторы использовали это явление, чтобы разделить фосфорную и серную кислоту при осуществлении ЭД в сверхпредельных токовых режимах [123]. Вместе с тем, следует иметь в виду, что подкисление рабочего раствора в камере обессоливания достигается в случае интенсивной каталитической диссоциации воды на границе АОМ/обедненный раствор. Генерированные протоны поступают в раствор, а анионы гидроксила переносятся через мембрану. Поэтому целесообразность применения такого метода во многом определяется стойкостью материалов АОМ к щелочам.

Использование мембранных пакетов с биполярными мембранами позволяет в полной мере подкислять раствор в одной из камер электродиализаторов с биполярными мембранами (БМЭД) [124], чтобы преобразовать фосфаты в ортофосфорную кислоту и получать ее в концентрации 0.075 М при плотности тока 50 мА см⁻². Shi L. и соавторы

[125] успешно использовали БМЭД для извлечения до 75 % фосфатов из жидких стоков свиного навоза.

Заметим, что высокое энергопотребление является основным фактором, ограничивающим применение ЭД для извлечения P^V . Чтобы уменьшить энергозатраты, авторы [126] объединили ЭД с электрохимическими мембранными биореакторами, создав новый тип селективного мембранного биореактора ЭД (ЭДМБР). Использование электроэнергии, вырабатываемой в ЭДМБР, позволяет извлекать фосфаты и сульфаты из мочи на месте. Максимальная удельная мощность этого устройства достигала 23.5 Вт м^{-3} . Степени извлечения NH_4^+ , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} составили 97.4 %, 76.7 % и 94.5 %, соответственно. Этот процесс также был успешно апробирован при переработке шлама с усиленным биологическим извлечением P^V .

Необходимо подчеркнуть, что в присутствии других анионов, например, NO_3^- , HCO_3^- и SO_4^{2-} , эффективность извлечения и концентрирования фосфатов может меняться во времени. По данным Tran A.T.K. и соавторов [119] через 210 мин осуществления ЭД в циркуляционном режиме она снижалась со 188 % до 78 %, но могла увеличиться до 161 % через 300 мин. Это явление связано с конкурентным переносом фосфатов и других анионов при условии, что подвижность крупных сильно гидратированных анионов ортофосфорной кислоты является относительно небольшой.

1.7 Достоинства и «узкие места» применения электродиализа для извлечения фосфатов

Следует подчеркнуть, что ЭД является единственным мембранным методом, который позволяет фракционировать N^{III} и P^V содержащие компоненты перерабатываемых жидких сред, осуществляя перенос катионов аммония через КОМ, а фосфатов – через АОМ, и одновременно повышать концентрации этих веществ до пределов, пригодных для кристаллизации в виде солей [127]. Максимального положительного эффекта и отделения этих веществ от сильных электролитов (веществ, которые не участвуют в реакциях протонирования-депротонирования) можно добиться благодаря безреагентному управлению рН в трактах обессоливания и концентрирования, то есть не вводя дополнительных химикатов [128–130].

Вместе с тем, задача селективного извлечения фосфатов и их концентрирования является относительно новой для электродиализа. Многие исследователи, которые уже апробировали эту технологию, столкнулись с несколькими проблемами:

- (1) более низкими выходами по току в пересчете на фосфор [131, 132];
- (2) более низкими, предельными концентрациями анионов фосфорной кислоты в сконцентрированных растворах [132, 133];
- (3) более высокими энергозатратами [122, 134] по сравнению с ЭД обессоливанием и концентрированием растворов хлорида натрия, нитрата калия и других сильных электролитов, которые являются традиционными для электродиализной переработки;
- (4) быстрой деградацией транспортных характеристик мембран вследствие отравления или образования осадков в их объеме и на поверхности (фаулинга) [130, 135, 136].

Например, Ghyselbrecht К. и соавторы [137] обнаружили, что выход по току по фосфатам в первые 90 мин их переноса через стандартные монополярные мембраны PS-SA и PC-acid-100-AT (PCA (Heusweiler, Germany)) составляет 4.3 % и 4.8 %, в то время как для других анионов, которые находились в многокомпонентном растворе, подвергнутом ЭД, выходы по току равны 18 % и 23 % (Cl^-) и 45.9 % и 45.1 % (NO_3^-). Коэффициенты селективности этих ионов относительно Cl^- ($S_{\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-}$, $S_{\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}}$, $S_{\text{Cl}^-/\text{PO}_4^{3-}}$) равны соответственно 0.11, 0.33, 0.40 (положительное значение коэффициента указывает на предпочтительный перенос анионов хлора; отрицательное значение коэффициента является индикатором предпочтительного переноса другого аниона). По данным [138] выходы по току и селективность мембран по отношению к фосфатам растут по мере снижения суммарной минерализации раствора и обогащения его анионами ортофосфорной кислоты.

Особенности переноса анионов фосфорной и других многоосновных кислот проявляются в росте электропроводности [139, 140] и диффузионной проницаемости [141, 142] АОМ с разбавлением раствора, существенном воздействии рН внешнего раствора на сорбцию кислотных остатков многоосновных кислот [143]; появлении двух и более плато на вольтамперных характеристиках АОМ [123, 144], а также в усложнении формы хронопотенциограмм по сравнению с получаемыми в растворах сильных электролитов [145–147]. Многие авторы обращают внимание на усиление генерации H^+ ,

ОН- ионов при ЭД растворов, содержащих фосфаты [144], анионы других многоосновных кислот или фрагменты ДНК [144, 148, 149].

Электрохимическая деградация полимеров при ЭД фосфат содержащих растворов выражается, например, в появлении на поверхности гетерогенных мембран каверн между ионообменным и инертным материалом (рисунок 9) и трансформации части четвертичных аммониевых оснований во вторичные и третичные амины [136].

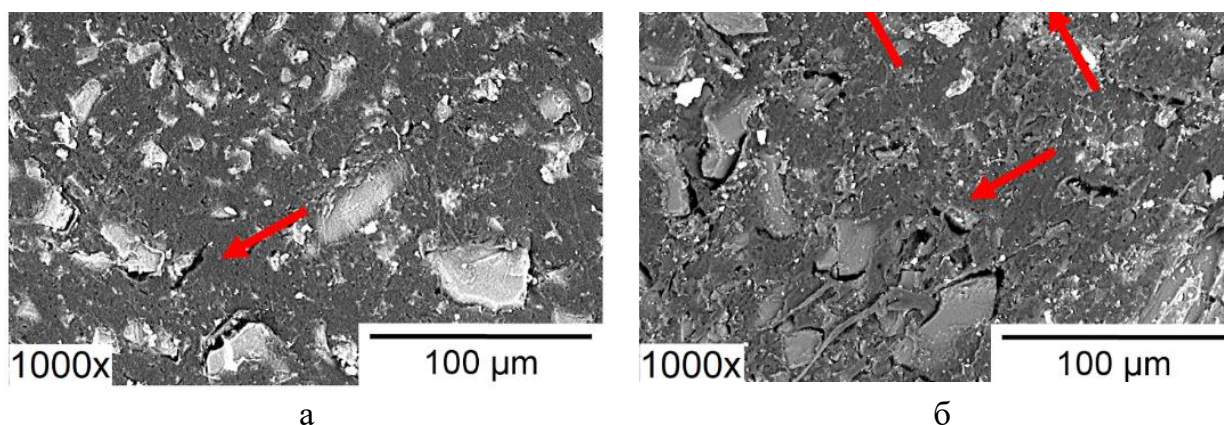


Рисунок 9 – СЭМ изображение гетерогенной мембраны IONSEP-НС-А (производитель Hidrodex) до (а) и после (б) ее использования в ЭД процессе обессоливания раствора, содержащего $0.116 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.085 \text{ г дм}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $5.2 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Адаптировано из [136].

Все перечисленные проблемы напрямую влияют на экономическую привлекательность процесса электродиализа. В первую очередь, это относительно высокое потребление электроэнергии в связи все нарастающим ее дефицитом. Кроме того, это жизненный цикл мембран, потому что именно они являются самой дорогостоящей составляющей ЭД установок.

Именно поэтому причины высоких энергозатрат, более низких выходов по току по R^V и низкой селективности АОМ к анионам ортофосфорной кислоты по сравнению с анионами Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , а также деградация мембран являлись предметом научных дискуссий с момента первых попыток применения ЭД для извлечения и концентрирования нутриентов. По аналогии с сильными электролитами исследователи связывают эти проблемы с осмотическим или электроосмотическим разбавлением растворов в трактах концентрирования электродиализаторов, увеличением обратной диффузии, вызванными градиентом концентраций между трактами обессоливания и

концентрирования, а также со стерическими затруднениями, обусловленными большими размерами сильно гидратированных фосфат-анионов [122, 132, 150, 151]. В последние годы пришло осознание того, что частицы ортофосфорной кислоты и других многоосновных кислот представляют особый класс веществ, которые вступают в реакции протонирования-депротонирования с водой и потому их структура и электрический заряд зависят от pH среды. Однако систематические исследования физико-химических аспектов переноса фосфатов при ЭД извлечении и концентрировании этих веществ, по-видимому, еще не проводились.

Таким образом, анализ научно-технической литературы указывает на парадоксальную ситуацию, сложившуюся в сфере обращения соединений P^V в биосфере, антропосфере и техносфере. С одной стороны, этот ценный нутриент требуется во все возрастающих количествах в связи с постоянным увеличением населения и его урбанизацией. Причем, попытки удовлетворить эти требования ведут к быстрому обеднению природных источников фосфатов и других ресурсов, содержащих P^V . С другой стороны, попадание P^V в окружающую среду со сточными водами или в виде удобрений ведет к эвтрофикации водоемов и быстрой деградации экосистем в зонах активного животноводства, земледелия и компактного проживания людей. Чтобы решить эту проблему необходимо срочно переходить к экономике замкнутых циклов по фосфатам, когда технологические процессы замкнуты в цикл и «заточены» не только на извлечение из отходов ценных компонентов и использование их в качестве сырья, но и на предотвращение поступления этих компонентов в окружающую среду. Мембранные технологии с использованием ионообменных мембран демонстрируют перспективность использования на каждой из стадий такого цикла. Причем, на финишной стадии электродиализ позволяет одновременно селективно извлекать фосфаты из разбавленных растворов и увеличивать их концентрацию до коммерчески привлекательных значений. Поскольку фосфаты являются сравнительно новым объектом для электродиализной переработки сточных вод, повышение эффективности этого метода возможно только после тщательного изучения физико-химических аспектов переноса анионов ортофосфорной кислоты в мембранных модулях, в первую очередь, в системах с анионообменными мембранами.

Цель работы – изучение физико-химических аспектов электродиализного извлечения и концентрирования соединений пятивалентного фосфора из разбавленных сточных вод с использованием анионообменных мембран.

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

1. Разработать методику исследования переноса анионов ортофосфорной кислоты в системах с ионообменными мембранами при электродиализе водных фосфатсодержащих растворов.

2. Выявить механизмы переноса анионов ортофосфорной кислоты в анионообменных мембранах в наложенном электрическом поле.

3. Исследовать характеристики электродиализной переработки фосфатсодержащих растворов и предложить способы ее совершенствования для снижения антропогенного и техногенного воздействия фосфатов на окружающую среду.

4. Установить причины деградации анионообменных мембран и найти решения для увеличения жизненного цикла мембранных пакетов, используемых при электродиализном извлечении и концентрировании фосфатов из разбавленных сточных вод.

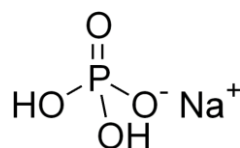
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

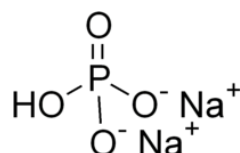
2.1.1 Растворы

Для экспериментов было выбрано несколько веществ, а именно, дигидрофосфат и гидрофосфат натрия, дигидроцитрат натрия и гидротартрат калия и натрия. Эти электролиты участвуют в реакциях протонирования-депротонирования, то есть являются амфолитами [152] и активно применяются в пищевой, химической, сельскохозяйственной промышленности и медицине. Для сравнения использовали раствор хлорида натрия (NaCl). Растворы готовили с использованием кристаллических солей квалификации ч. д. а. (фирма-производитель ОАО Вектон) и дистиллированной воды (электропроводность 1.0 ± 0.1 мкСм см⁻¹, pH 6.2 ± 0.2 при 25°C).

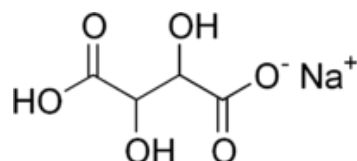
Дигидрофосфат натрия (NaH₂PO₄) представляет собой соль трехосновной ортофосфорной кислоты. Структурная формула:



Гидрофосфат натрия (Na₂HPO₄) образует бесцветные кристаллы. Хорошо растворимы в воде. Структурная формула:



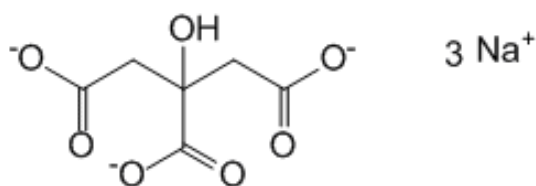
Гидротартрат натрия (NaC₄H₅O₆) используется в производстве шипучих напитков и в качестве реагента для определения ионов калия. В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 [153] относится к 3 классу опасности веществ. ПДК в рабочей зоне составляет 10 мг дм⁻³. NaC₄H₅O₆ представляет собой однозарядный анион винной кислоты. Официальное название (ИЮПАК) 2,3-дигидроксипутандиовая кислота. Структурная формула:



Кислотный остаток винной кислоты, солью которой является гидротартрат натрия, далее обозначен как T²⁻.

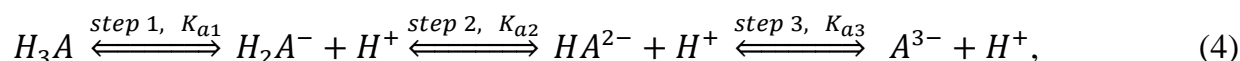
Дигидроцитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) используется: в пищевой промышленности как пищевая добавка E331, для управления кислотностью блюд; в медицине – от обезвоживания организма; в аналитической химии как компонент при определении ионов аммония; применяется в стеклоочистительных жидкостях. В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 относится к 4 классу опасности веществ. ПДК в рабочей зоне составляет 5 мг дм^{-3} .

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ представляет собой соль трехосновной лимонной кислоты. Официальное название (ИЮПАК) 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота. Структурная формула:

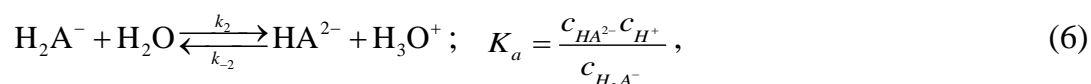
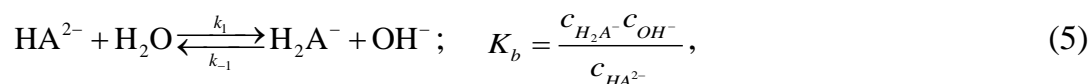


Кислотный остаток лимонной кислоты, солью которой является гидроцитрат натрия, далее обозначен как Cit^{3-} .

Известно, что многоосновные кислоты вступают в реакции протонирования-депротонирования, которые (для трехосновных кислот H_3A) схематически можно представить в виде:



где A – кислотный остаток, K_{ai} – константа диссоциации кислоты для первой ($i = 1$), второй ($i = 2$) и третьей ($i = 3$) ступеням ионизации. В ходе диссоциации многоосновной кислоты на каждой ступени протекают реакции протонирования-депротонирования. Например, уравнения (5) и (6), соответственно, представляют такие реакции на второй ступени ионизации:



где k_1 и k_2 – константы скорости прямых реакций протонирования и депротонирования соответственно; k_{-1} и k_{-2} – соответствующие константы скорости обратных реакций.

Существуют отношения между псевдомолекулярными константами скоростей прямой и обратной реакций, которые включают равновесные константы диссоциации кислоты (K_a) и воды (K_w) или основания (K_b). Например, в случае реакций (5) и (6) имеем [121, 154]:

$$\frac{k'_1}{k_{-1}} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a1}}; \quad \frac{k'_2}{k_{-2}} = K_{a1} = \frac{K_w}{K_{b1}}, \quad (7)$$

где K_w равна 10^{-14} моль² дм⁻⁶; K_{ai} и K_{bi} имеют размерности моль дм⁻³. Уравнения, аналогичные уравнениям (7), также можно записать для 2-й и 3-й ступеней диссоциации. Псевдомолекулярные константы скорости прямой реакции учитывают концентрацию воды, c_{H_2O} , которая считается постоянной величиной (равной 55.5 моль дм⁻³): $k'_1 = k_1 c_{H_2O}$, $k'_2 = k_2 c_{H_2O}$ [121]. Значения k_{-1} и k_{-2} констант скорости обратных реакций приняты равными 10^{10} дм⁻³ моль⁻¹ с⁻¹ [121, 155]. Известные значения констант диссоциации, K_{ai} , винной и лимонной кислоты, а также рассчитанные значения констант скоростей реакций протонирования-депротонирования, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Константы диссоциации кислот pK_{ai} [156] и псевдомолекулярные константы скорости прямых реакций протонирования (k'_1) и депротонирования (k'_2) для различных ступеней диссоциации ортофосфорной, винной и лимонной кислот

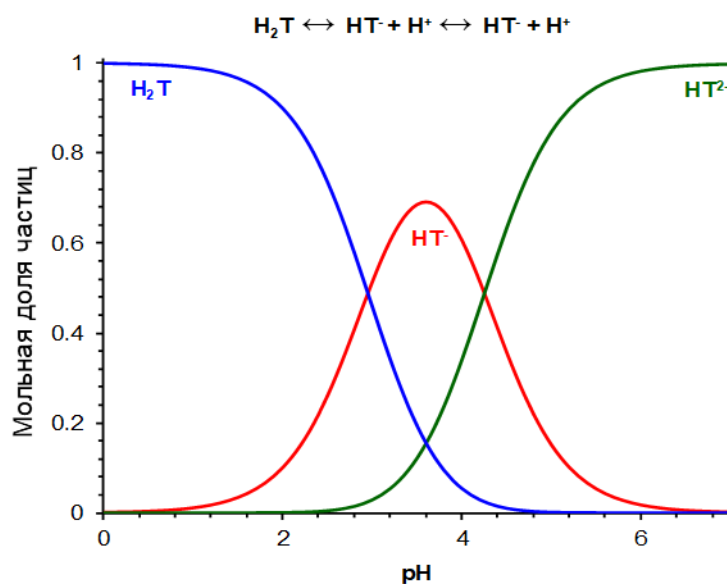
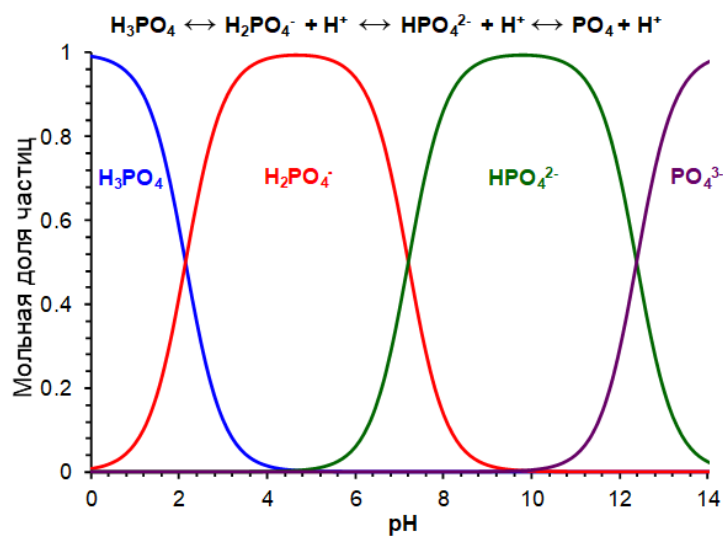
	pK_{ai} (моль л ⁻¹)			k'_1 и k'_2 , с ⁻¹			
	H_3PO_4	H_3Cit	H_2T		H_3PO_4	H_3Cit	H_2T
1-я ступень	2.12	3.13	2.98	k'_1	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
				k'_2	$8 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$
2-я ступень	7.21	4.76	4.34	k'_1	$2 \cdot 10^3$	6	2
				k'_2	$6 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$
3-я ступень	12.34	6.40	-	k'_1	$2 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^2$	-
				k'_2	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^3$	-

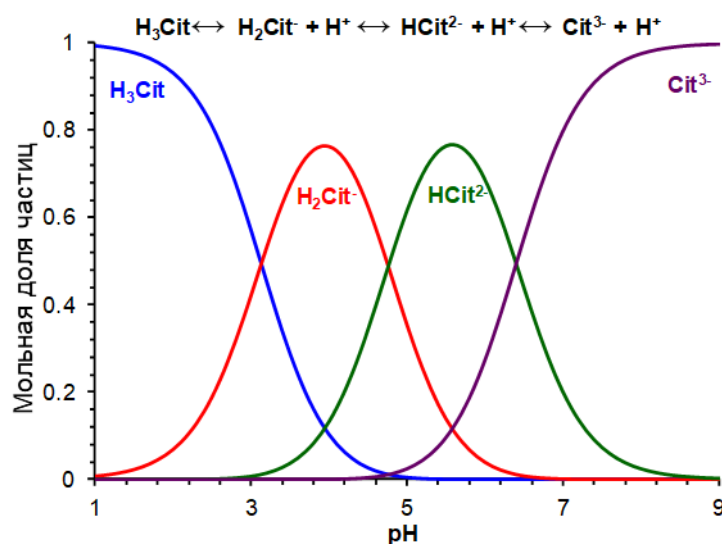
На рисунке 10 показано распределение молекул и анионов исследуемых многоосновных кислот в зависимости от pH водного раствора. Эти распределения рассчитаны с использованием соответствующих уравнений равновесия химических реакций и значений pK_a , представленных в таблице 6. Таблицы 7 и 8 суммируют характеристики растворов, которые используются в дальнейших исследованиях, а также дают информацию о содержащихся в них электролитах.

В том случае, когда раствор содержит несколько анионов, эффективный коэффициент диффузии тернарного электролита, $D_{\text{тер}}$, так же, как в работах [157], найден по уравнению (8):

$$D_{\text{тер}} = \left[\left(1 + \left| \frac{z_1}{z_A} \right| \right) D_1 N_1 + \left(1 + \left| \frac{z_2}{z_A} \right| \right) D_2 N_2 \right] \cdot t_A, \quad (8)$$

где $N_i = \frac{z_i c_i^0}{z_A c_A^0}$ – эквивалентная доля противоиона i в общем растворе; N_i найдены из c_i^0 .





(в)

Рисунок 10 – Диаграммы распределения различных форм фосфорной (а), винной (б) и лимонной (в) кислот в зависимости от pH раствора

Таблица 7 – Значения pH 0.02 М растворов, используемых в дальнейших исследованиях, и мольные доли молекул и анионов многоосновных кислот в этих растворах

Электролит	pH раствора	Мольная доля, %						
		H ₂ A	HA ⁻	A ²⁻	H ₃ A	H ₂ A ⁻	HA ²⁻	A ³⁻
NaCl	5.7±0.1	-	-	-	-	-	-	-
NaH ₂ PO ₄	4.6±0.1	-	-	-	0.35	99.40	0.25	0.00
	7.3±0.1	-	-	-	0.00	44.20	55.80	0.00
	9.0±0.1	-	-	-	0.00	1.55	98.41	0.04
NaH ₂ Cit	4.0±0.1	-	-	-	10.30	76.40	13.30	0.00
NaHT	3.7±0.1	12.2	68.5	19.3	-	-	-	-

Таблица 8 – Некоторые характеристики исследуемых электролитов при температуре 25°C

Электролит	Коэффициенты диффузии при бесконечном разбавлении, $D_i \times 10^5, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$				Транспортные числа при бесконечном разбавлении, t_i		
	катион	анион		электролит	катион	анион	
		одно-зарядный	двух-зарядный			одно-зарядный	двух-зарядный
NaCl	1.334	2.032 [156]		1.61	0.396	0.604	
NaH ₂ PO ₄	[156]	0.959 [156]	0.759 [156]	1.12	0.581	0.419	

Продолжение таблицы 8

NaH ₂ Cit		0.799 [143]	0.700 [156]	*1.02	0.576	0.263	0.161
NaHT		0.852 [139]	0.794 [156]	*1.10	0.528	0.229	0.243
КНТ	1.957 [156]	0.852 [139]	0.794 [156]	*1.29	0.621	0.184	0.195

*Коэффициенты диффузии тернарных электролитов, $D_{\text{тер}}$, найдены по уравнению (8).

2.1.2 Мембраны

Исследования осуществлены с использованием коммерческих гомогенных анионообменных мембран Neosepta AMX, AMX-Sb и экспериментальной анионообменной мембраны AX (производитель Astom, Япония). Мембраны содержат четвертичные аммониевые основания в качестве фиксированных функциональных групп и небольшое количество слабоосновных первичных и вторичных аминов. Их изготавливают пастовым методом. Армирующая ткань (рисунок 12) из поливинилхлорида (ПВХ) вводится в мембрану на этапе получения композиционного материала из пасты, состоящей из порошка ПВХ, и мономеров стирола и дивинилбензола [158]. При сополимеризации этих мономеров образуется случайно сшитый композиционный ионообменный материал, в который включены частицы ПВХ; диаметр этих частиц не превышает 100 нм (рисунок 12а). Между ионообменным материалом и армирующей тканью возникает прочная адгезия благодаря тому, что ПВХ входит в состав обоих материалов. Такая процедура приготовления исключает возможность образования макропор (более 200 нм) в объеме гомогенных мембран. Заметим, что их структура неоднородна на наноуровне и включает в себя два разных полимерных материала, а также армирующую ткань с диаметром волокон около 30 мкм (рисунок 12б), несмотря на причисление описываемых мембран к гомогенными [159, 160]. Мембраны Neosepta AMX, AMX-Sb, AX имеют волнистую поверхность [161], что способствует развитию электроконвекции в прилегающем обедненном растворе при электродиализном опреснении разбавленных растворов сильных электролитов в интенсивных токовых режимах [162].

Китайские анионообменные мембраны (производитель Hefei Chemjoy Polymer Materials Co. Ltd.) CJMA-3, CJMA-6 содержат четвертичные аммониевые основания в

качестве фиксированных групп. Их ионообменная матрица состоит из поливинилиденфторида, армирующая сетка изготовлена из полиэтилентерефталата. Мембраны производят методом полива с последующим впрессовыванием армирующей ткани в сформированный полимер.

Fuji Type X (Fujifilm, Нидерланды) имела трехмерную структуру (подложку) из инертных полиолефиновых волокон [163], которые были получены методом электроспиннинга. Аэрогель, образованный волокнами, прессовали до заданной толщины. Затем пространство между волокнами заполняли алифатическим полиакриламидом и функционализировали четвертичными аммониевыми основаниями.

Гетерогенные анионообменные мембраны МА-41 и МА-41П (производитель «Щекиноазот», Россия) являются композитным материалом, который состоит из полиэтилена низкого давления и гранул анионообменной смолы АВ-17 (МА-41) или АВ-172П (МА-41П), имеющих линейные размеры от 5 до 50 мкм. Полимерная матрица этих смол – это регулярно сшитый дивинилбензолом (ДВБ) полистирол (ПС). Мембраны изготовлены методом горячего вальцевания содержат в качестве фиксированных групп четвертичные аммониевые основания, а также небольшое количество вторичных и третичных аминов.

В качестве вспомогательных мембран для формирования каналов обессоливания и концентрирования электролизаторов, а также предотвращения проникновения к исследуемой мембране продуктов электродных реакций (рисунок 11) использовали гетерогенную катионообменную мембрану МК-40 (производитель «Щекиноазот», Россия), содержащую сульфонатные фиксированные группы, а также гетерогенную анионообменную мембрану МА-41 («Щекиноазот», Россия), содержащую четвертичные аммониевые основания, а также небольшое количество вторичных и третичных аминов. Так же, как и гетерогенные АОМ, мембрана МК-40 изготовлена методом горячего вальцевания из полиэтилена низкого давления и гранул катионообменной смолы КУ-2-8, имеющих линейные размеры от 3 до 30 мкм. Армирующая нейлоновая сетка (рисунок 3г) вводится во все гетерогенные мембраны методом горячего прессования [164].

Таблица 9 – Некоторые характеристики гомогенных и гетерогенных мембран, использованных в экспериментах

Мембрана	Толщина в 0.02 М растворе NaCl, мкм	Обменная емкость в набухшем состоянии, моль г ⁻¹	Содержание воды в набухшей мембране, уравновешенной 0.02 экв. дм ⁻³ раствора NaCl. %	Объемная доля межгелевого пространства (f ₂)	Доля проводящей поверхности, Θ	Контактный угол смачивания поверхности влажной мембраны (в 0.02 М растворе NaCl), град
Анионообменные мембраны						
AMX	140±10 [139]	1.22±0.02 [139]	14±2 [139]	0.10±0.01 [139]	1.0 [165]	62 [139]
AMX-Sb	170±10 [139]	1.28±0.02 [139]	25±5	0.12±0.01 [139]	1.0	-
AX	170±10 [139]	1.84±0.02 [139]	35±5	0.12±0.01 [139]	1.0	-
CJMA-3	150±15 [166]	0.57±0.05 [166]	17±2 [166]	0.25±0.02 [166]	1.0	28±3
Fuji Type X	125±10 [163]	1.50±0.05 [163]	23±2 [163]	0.06±0.02 [163]	1.0	45±3
MA-41П	510±50	0.92±0.05 [167]	32±2	0.26±0.03	0.25±0.01	48±3 [167]
MA-41	450±50 [163]	1.22±0.06 [163]	30±2 [163]	0.21±0.03 [163]	0.21±0.03 [163]	50±2 [139]
Катионообменная мембрана						
МК-40	520±20 [163]	1.43±0.08 [163]	26±2 [163]	0.21±0.03 [163]	0.17 ±0.03 [168]	55±2 [169]

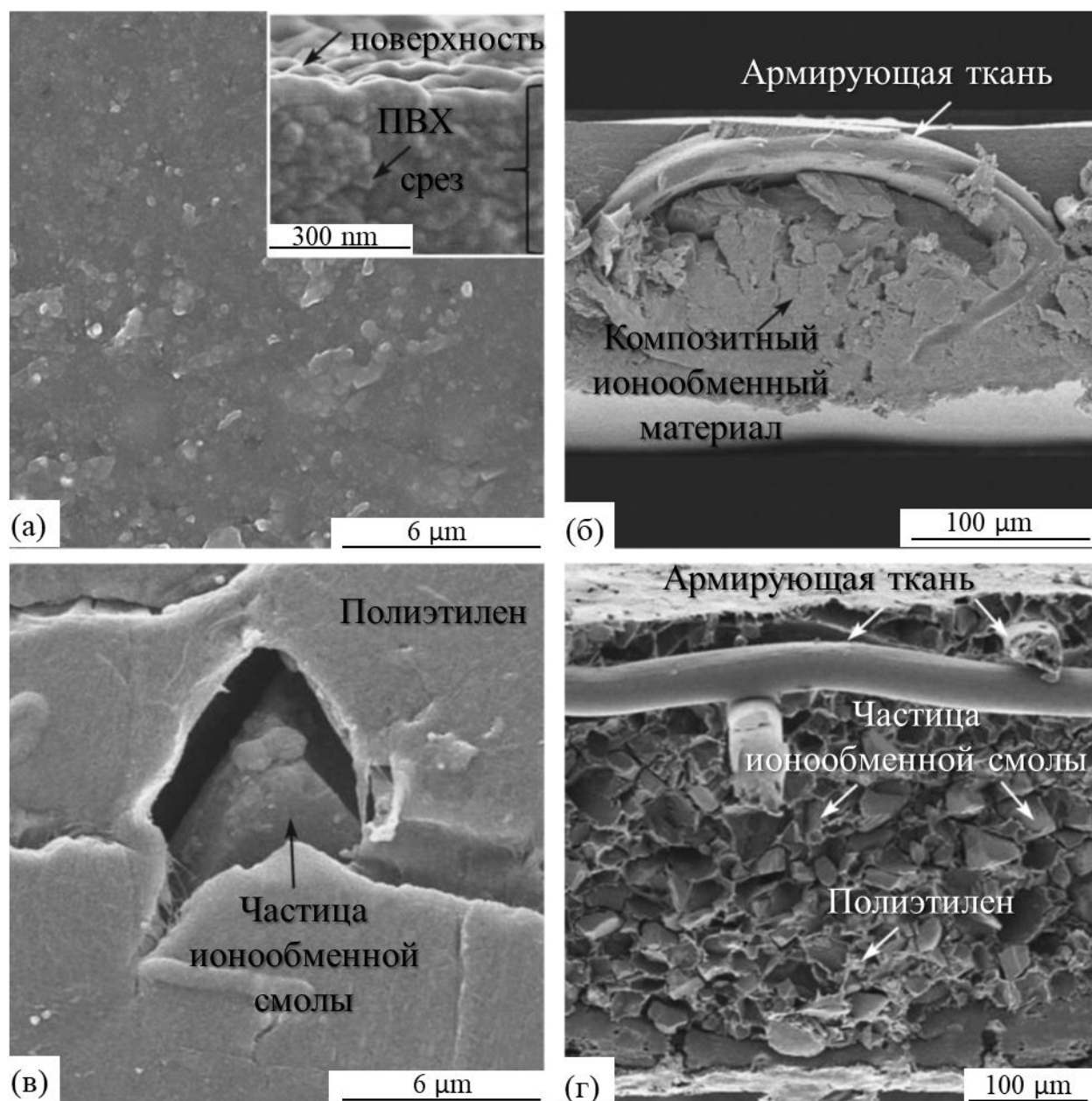


Рисунок 12 – СЭМ-изображения поверхностей (а, в) и срезов (б, г) гомогенной мембраны АМХ (а, б) и гетерогенной мембраны МА-41П (в, г). Гетерогенные мембраны МК-40, МА-41 имеют структуру, аналогичную структуре МА-41П

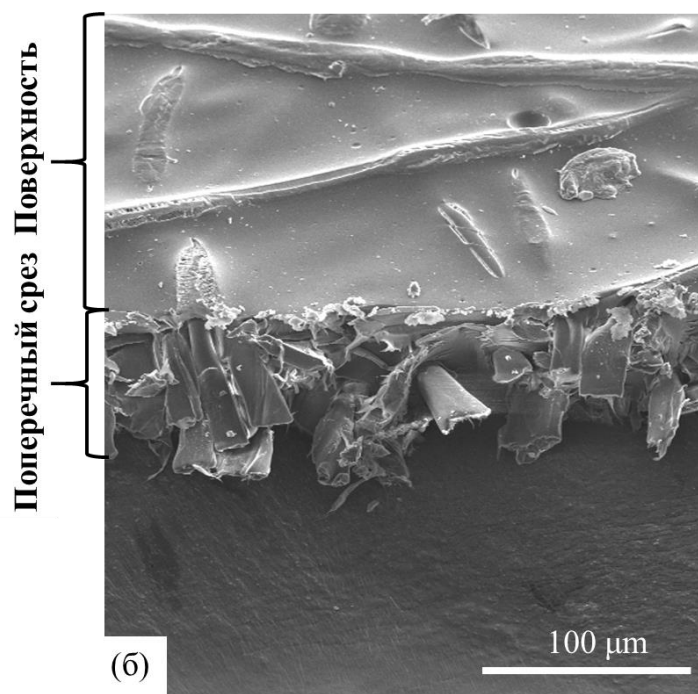
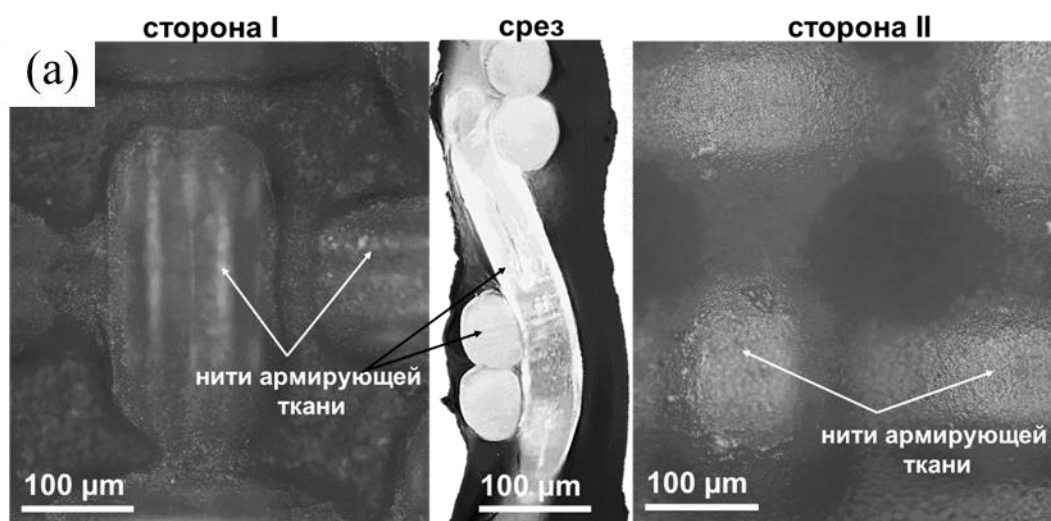


Рисунок 13 – Оптические изображения поверхностей и срезов гомогенных мембран CJMA-3 (а) и Fuji Type X (б)

2.2 Методы исследования

2.2.1 Морфология и химический состав объема и поверхности мембран

Для изучения морфологии поверхности сухих мембран использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) [170], совмещенную с рентгеноструктурным анализом (РСА) осадков, образовавшихся в процессе

электродиализа [171]. Для этих целей использовали сканирующий электронный микроскоп, JEOL JSM-7500F (Япония), с энергодисперсионной приставкой INCA X-sight.

Оптическую микроскопию применяли для исследования морфологии поверхности и срезов влажных мембран и осадков на них [172]. Для регистрации изображения использовали CMOS камеры оптического микроскопа SOPTOP CX40M, Sunny Optical Technology (Китай, Нингбо) и программное обеспечение для цифровой регистрации и обработки изображений. Разрешение оптического микроскопа составляло около 1 мкм. Это же оборудование применяли для осуществления цветовой индикации pH внутреннего раствора мембран.

Цветовую индикацию pH внутреннего раствора мембран выполняли, используя в качестве индикаторов антоцианы, структура и цвет которых зависят от pH среды [173]. Эти хромофорные вещества ($C = 10 \text{ мг л}^{-1}$) добавляли в 0.02 М исследуемый раствор, с которым уравнивались исследуемые образцы. Через 72 ч эти растворы и уравновешенные с ними образцы фотографировали при одном и том же освещении. Цветовую шкалу антоцианов в зависимости от pH получали предварительно, добавляя к исходному раствору кислоту (HCl) или щелочь (NaOH).

2.2.2 Равновесные и транспортные характеристики мембран

Обменная емкость (Q), это мера способности ионообменных материалов к обмену ионами с внешним раствором. Она определяется содержанием в ионите всех фиксированных групп, способных вступать в реакцию ионного обмена с противоионом. Для ее определения использован широко известный метод обратного кислотно-основного титрования [174].

Удельную электропроводность (κ^)* мембран измеряли дифференциальным методом. В экспериментах использовалась пинцетная ячейка [175] и измеритель иммитанса MOTECH MT4080 (Motech Industries Inc., Тайвань). Все образцы исследовали в 0.02 – 1.0 М растворах электролитов, начиная с самой низкой концентрации при частоте переменного тока 1 кГц. Полученные концентрационные зависимости электропроводности, построенные в логарифмических координатах, использовали, чтобы определить значения объемной доли гелевой фазы (f_1) и межгелевого пространства (f_2) по микрогетерогенной модели [176]:

$$\kappa^* = \bar{\kappa} f^1 \kappa f^2, \quad (9)$$

где κ – электропроводность равновесного с мембраной раствора.

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембран (P) определяли с помощью проточной двухкамерной ячейки по методике, описанной в [177]. Через камеру I прокачивали исследуемый раствор с заданной концентрацией электролита (от 0.2 до 1.0 М). Через камеру II прокачивали заданный объем дистиллированной воды. Исследуемая мембрана разделяла эти потоки. Зависимость электропроводности и рН от времени измеряли в промежуточной емкости тракта II в течение 3 – 4 часов до установления постоянной скорости переноса электролита из тракта I в тракт II. Концентрацию соли в тракте II рассчитывали по измеренным значениям рН и κ с использованием зависимостей распределения молекул и анионов многоосновных кислот от рН раствора (рисунок 10), а также уравнения Кальрауша и правила аддитивности [178]. Измерения для одного и того же образца начинали с самой низкой и заканчивали самой высокой концентрацией электролита в тракте II.

Истинные числа переноса противоиона (в случае раствора NaCl, T_{Cl}) и коиона (T_{Na}) в мембране вычисляли с использованием упрощенной процедуры характеристики мембран, разработанной в [179]:

$$T_{Cl} = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{P^* F^2 C}{2RT\kappa}}, \quad (10)$$

$$T_{Na} = 1 - T_{Cl}, \quad (11)$$

где κ – удельная электропроводность мембраны, P^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны, который связан с интегральным коэффициентом диффузионной проницаемости P соотношением [180]:

$$P^* = P + C \frac{dP}{dC}, \quad (12)$$

Его значения находили по формуле $P^* = P(\beta + 1)$ [181]. Величину β определяли по тангенсу угла наклона концентрационной зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости, представленной в логарифмических координатах.

2.2.3 Экспериментальная установка для получения электрохимических и массообменных характеристик мембран

Измерения электрохимических и массообменных характеристик мембран проводили с использованием проточной четырехкамерной ЭД лабораторной ячейкой 1, подключенной к электрохимическому комплексу Autolab PGSTAT-100. Некоторые характеристики ЭД ячейки 1 и условий осуществления экспериментов представлены в таблице 10.

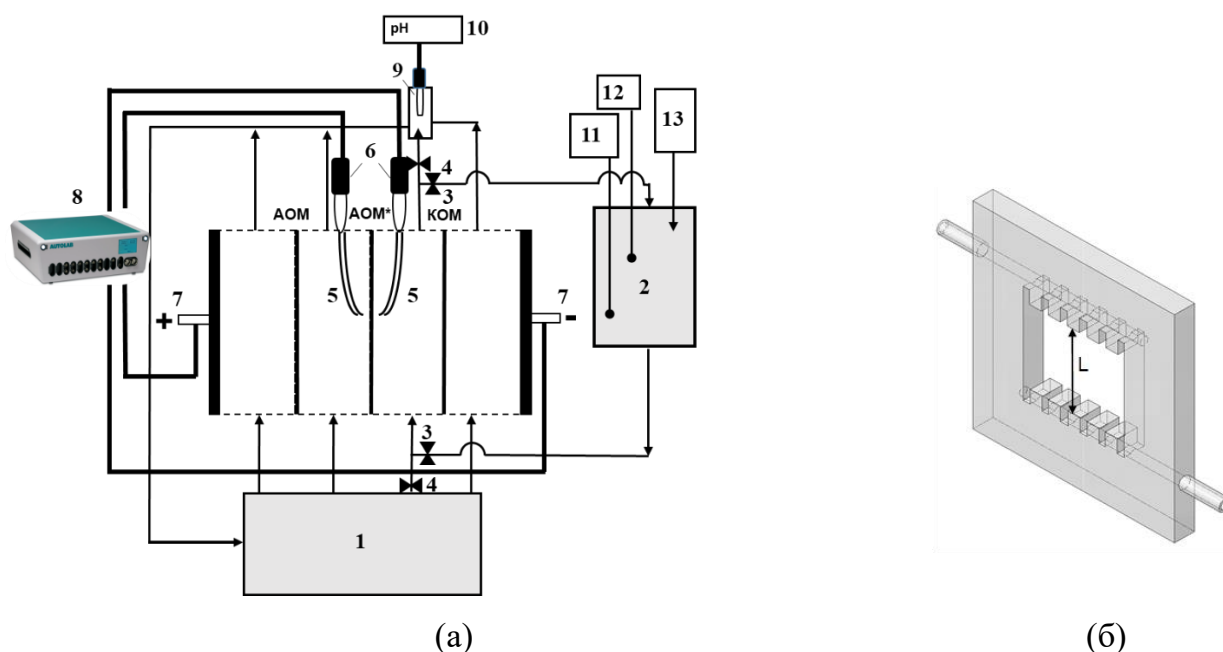
Таблица 10 – Некоторые параметры экспериментальной электродиализной ячейки 1 и условия проводимых в ней экспериментов

Активная площадь поверхности мембраны, S , см ²	4.00±0.01
Межмембранное расстояние, h , см	0.66±0.01
Длина канала, L , см	2.00±0.01
Средняя линейная скорость протока раствора, V_0 , см с ⁻¹	0.40±0.01
Температура растворов и окружающей среды, °С	25±0.2

На рисунке 14 показана схема установки и ЭД ячейки 1.

Для измерения скачка потенциала с левой и правой стороны мембраны расположены два капилляра Луггина-Габера; расстояние между кончиком капилляра и исследуемой мембраной составляет 0.8 мм. Вспомогательные катионообменная (МК-40) и анионообменная (МА-41) мембраны защищают исследуемую мембрану от продуктов электродных реакций; МК-40 и исследуемая АОМ образуют канал обессоливания раствора (14). Генерация ионов H^+ и OH^- происходит на поверхностях этих мембран, обращенных в камеру обессоливания. Разница между значениями рН раствора на входе и выходе из этого канала определяется разностью потоков протонов и ионов гидроксила через катионообменную мембрану и анионообменную мембрану соответственно. Эти значения измеряются с помощью комбинированных электродов для измерения рН (11). Один из них погружен в проточную ёмкость (9), другой – в дополнительную ёмкость (2). Оба электрода подключены к рН-метрам (10). Рамки из плексигласа, разделяющие мембраны в ячейке, снабжены специальными гребенчатыми направляющими (рисунок

146) для обеспечения ламинарного течения раствора в межмембранном пространстве [182].



1 – ёмкость с 0.02 М растворами электролита; 2 – дополнительная ёмкость для определения числа переноса ионов; 3,4 – клапаны; 5 – капилляры Лuggина-Габера; 6 – измерительные электроды Ag/AgCl; 7 – поляризующие платиновые электроды; 8 – комплекс Autolab PGSTAT100; 9 – проточная ячейка с комбинированным pH-электродом; 10 – pH-метр pHM120 MeterLab, подключенный к компьютеру; комбинированный электрод для измерения pH – 11, соединенный с pH-метром; 12 – кондуктометр; 13 – устройство титрования для поддержания постоянного значения pH в растворе, циркулирующем через емкость – 2. Рамки (б) разделяют исследуемую анионообменную мембрану (AOM*), а также вспомогательные анионообменную (AOM) и катионообменную (KOM) мембраны в электродиализной ячейке. Сплошными фиолетовыми линиями схематически показаны концентрационные профили противоионов в двух соседних каналах, разделенных AOM*.

Рисунок 14 – Схема экспериментальной установки (а) и рамка из оргстекла со специальными гребенчатыми направляющими (б), для обеспечения ламинарного гидродинамического режима течения раствора

С помощью четырехкамерной электродиализной ячейки 1 были получены: вольтамперные характеристики, хронопотенциограммы, спектры электрохимического

импеданса, числа переноса анионов многоосновных кислот в АОМ*, числа переноса протонов в прилегающем к АОМ* растворе, кинетические зависимости электропроводности и рН обессоливаемого раствора и другие параметры, описывающие процесс электродиализного обессоливания (и концентрирования) исследуемых растворов.

2.2.3.1 Вольтамперометрия

В вольтамперометрии в качестве электрического воздействия может использоваться либо заданная разность потенциалов, изменяющаяся во времени по некоторому закону (потенциостатические методы), либо заданный ток (гальваностатические методы). В данном исследовании применяли гальваностатический режим, при котором задаваемой величиной является ток, а измеряемой – разность потенциалов между капиллярами Луггина-Габера (5), подведёнными с обеих сторон мембраны к геометрическому центру её поляризуемого участка.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) регистрировали при развертке тока 0.02 mA s^{-1} . Рабочая площадь измерительных электродов Ag/AgCl, погруженных в раствор, идентичный исходному, составляет 11.2 cm^2 . В случае растворов, содержащих фосфаты, тартраты или цитраты, в раствор добавляли небольшое количество NaCl (~1 %), чтобы обеспечить стабильную работу измерительных электродов. Начальный объем исследуемого раствора в ёмкости (1) и шлангах составлял 5 dm^3 . Исследуемый раствор прокачивался из ёмкости (1) через все камеры ячейки, затем возвращался в ту же ёмкость. Концентрация электролита в исследуемом растворе, циркулирующем через ёмкость (1), в течение одного эксперимента изменялась очень незначительно (<1 %) из-за относительно большого объема этого раствора.

Измеряемый скачок потенциала зависит не только от омического сопротивления мембраны, но и от расстояния между ее поверхностью и кончиком капилляра Луггина-Габера. При разборке-сборке ячейки для замены мембраны это расстояние изменяется. Чтобы исключить эту неоднозначность, вместо суммарного регистрируемого скачка потенциала $\Delta\varphi$ использовали скорректированное значение скачка потенциала $\Delta\varphi'$, определяемое следующим образом [183]:

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi - iR_{ef} , \quad (13)$$

где R_{ef} ($\text{Ом}\cdot\text{см}^2$) – эффективное сопротивление, которое находится экстраполяцией к начальной части ВАХ ($i \rightarrow 0$), представленной в координатах $i-d\varphi/di$.

Теоретическое значение предельной плотности тока находили по уравнению Левека [184]. В случае электролита 1:1 это уравнение выглядит так:

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = \frac{FDz_i c_i}{h(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} \right]. \quad (14)$$

Здесь c_i – молярная концентрация электролита в растворе на входе в канал длиной L ; h – межмембранное расстояние; V – линейная скорость протока раствора; D – коэффициент диффузии электролита при бесконечном разбавлении; T_1 и t_1 – эффективное число переноса противоиона соли в мембране и в растворе при бесконечном разбавлении соответственно; F – постоянная Фарадея.

Толщина диффузионного слоя δ находится из уравнения, совместимого с уравнением Левека:

$$\delta = 0.68h \left(\frac{LD}{h^2 V} \right)^{1/3}. \quad (15)$$

В случае растворов, обозначенных нами по доминирующему аниону как NaHT и NaH_2Cit , использовалось уравнение для тернарного электролита [157]:

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = \frac{F}{\delta} \sum_{i=1}^2 \left(1 - \frac{z_i}{z_A} \right) D_i z_i c_i , \quad (16)$$

где D_i , z_i и c_i – коэффициент диффузии, заряд и молярная концентрация противоиона i соответственно ($i = 1, 2$); z_A – заряд коиона. Концентрации анионов рассчитывали с использованием уравнений, выражающих химические равновесия между различными формами многоосновной кислоты, при условии, что значения констант диссоциации кислоты K_{ai} , а также суммарная концентрация катионов и pH раствора известны. Толщину диффузионного слоя определяли из уравнения (15), в которое вместо значения D подставляли значение D_{ter} , найденное по уравнению (8).

Использование уравнения (16) обусловлено тем, что в действительности в растворах NaHT и NaH_2Cit присутствует смесь анионов различной зарядности (таблица 7). Причем, в отличие от раствора NaH_2PO_4 (рН 4.6) содержание двухзарядных анионов в них является значимым.

Значения предельных токов и толщин диффузионного слоя, рассчитанные по уравнениям (14), (15) и (16) приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Теоретические предельные токи и толщины диффузионного слоя, рассчитанные по уравнениям (14), (15) и (16) для использованных в экспериментах экспериментальных ячеек

	Электролит	NaCl	NaH_2PO_4	NaH_2Cit	КНТ
Ячейка 1	δ^{Lev} , мкм	256	227	219	237
	i_{lim}^{Lev} , mA cm^{-2}	3.07	1.64	1.56	1.68
Ячейка 2	δ^{Lev} , мкм	231	207	205	202
	i_{lim}^{Lev} , mA cm^{-2}	3.39	2.01	1.85	1.74

Физический смысл предельного тока для тернарного электролита, рассчитанного с использованием уравнений (8) и (16), такой же, как и в случае бинарного электролита (предельный ток рассчитан по уравнению (14)). Этот предельный ток соответствует состоянию, когда концентрация электролита в растворе у поверхности мембраны становится пренебрежимо малой по сравнению с объемной концентрацией. Перенос тока осуществляется благодаря электромиграции, диффузии и конвекции ионов, присутствующих в объеме раствора, возможные химические реакции не учитываются. По этой причине мы обозначаем эту предельную плотность тока как i_{lim}^{Lev} для всех исследованных растворов электролитов, независимо от того, присутствуют ли в объеме раствора один, два или три типа противоионов.

2.2.3.2 Хронопотенциометрия

Хронопотенциометрия – это измерение скачка потенциала в мембранной системе как функции времени при постоянной заданной плотности тока.

Хронопотенциограммы (ХП) получали с использованием той же ячейки/установки, что и в случае измерения ВАХ, при различных значениях плотности постоянного тока, начиная с наименьшего значения. Интервал между двумя последовательными

измерениями, в течение которых $i = 0$, составлял не менее 20 минут. Переходное время, τ_{Sand} , определяли по уравнению Санда [185]:

$$\tau_{\text{Sand}} = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{c_i z_i F}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2}. \quad (17)$$

Это время соответствует достижению у поверхности мембраны в обедненном растворе пренебрежимо малой концентрации электролита по сравнению с его концентрацией в объеме раствора.

2.2.3.3 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимическая импедансная спектроскопия представляет собой мощный инструмент для исследования электрохимических процессов. Суть метода заключается в наблюдении за откликом изучаемой системы на внешнее воздействие слабым переменным электрическим током.

Для записи одного спектра необходимо около 2 часов. Перед регистрацией комплексного импеданса мембрану сначала выдерживали в течение 20 мин при заданной плотности постоянного тока i , а затем на этот ток накладывали слабый переменноточковый сигнал, амплитуда которого составляет 0.025 мА. Время, необходимое для достижения квазистационарного состояния на заданной частоте, определялось автоматически электрохимическим комплексом Autolab PGSTAT-100. Частоты, использованные для измерений, находились в диапазоне от 3×10^{-3} Гц до 5×10^5 Гц. Измерения начинали с наименьшей частоты.

Рассматриваемые далее спектры электрохимического импеданса (СЭИ) являются разностью двух спектров: измеренного при наличии и в отсутствии мембраны [186]. Вычитание второго спектра из первого осуществляется для значений, полученных при одних и тех же частотах.

В полном СЭИ (рисунок 15) можно выделить три основных арки: высокочастотную арку (соответствующая дуга обозначена индексом I), низкочастотную арку конечного импеданса Варбурга (обозначена индексом II) и арку импеданса Герингера (обозначена индексом III).

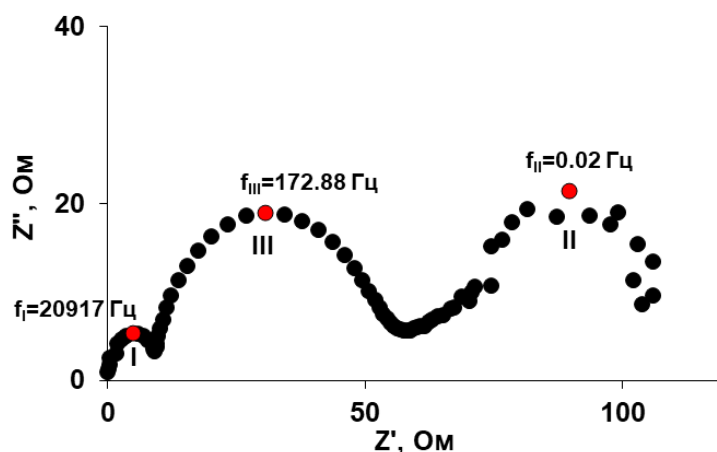


Рисунок 15 – Спектр электрохимического импеданса мембраны AMX-Sb, полученный в 0.02 М растворе NaCl

Высокочастотная арка (арка I на рисунке 15) определяется геометрической емкостью и/или емкостью двойного слоя на границе раздела мембрана/раствор. Характерная частота, относящаяся к точке максимума этой арки, для ионообменных мембран в относительно разбавленных растворах (десятки ммоль дм^{-3}) составляет несколько десятков кГц.

Импеданс Варбурга (арка II на рисунке 15) обусловлен преобразованием изменений концентрации электролита в квази-электронейтральном граничном растворе под действием переменного тока, в изменения разности скачка потенциалов. Изменения концентрации следуют за изменениями тока с временной задержкой из-за медленной диффузии электролита. Соответственно изменение $\Delta\varphi$ в ответ на изменение тока также происходит с задержкой [186–188]. Для исследованных электролитов характерная частота арки Варбурга, соответствующая максимуму на этой дуге, имеет порядок 0.01 Гц.

Импеданс Геришера (арка III на рисунке 15) регистрируется на средних (от 10 Гц до 5 кГц) частотах и появляется при протекании химической реакции (например, генерации ионов H^+ и OH^-) на границе мембрана/раствор. Знание частоты в точке максимума арки Геришера позволяет определить эффективную константу скорости этой реакции χ по уравнению [189, 190]:

$$\chi = \frac{2\pi f_G}{\sqrt{3}}. \quad (18)$$

Природа импеданса Геришера аналогична импедансу Варбурга [191]. Увеличение электрического тока также приводит к уменьшению концентрации всех ионов, присутствующих на границе раздела мембрана/обедненный раствор, что влечет за собой рост падения скачка потенциала. Однако восстановление концентраций происходит не только за счет диффузии электролита, как в случае импеданса Варбурга, но и за счет появления новых носителей заряда благодаря химической реакции. Поскольку химическая реакция протекает в довольно тонкой реакционной зоне с относительно высокой скоростью, характеристические частоты импеданса Геришера обычно выше, чем у импеданса Варбурга.

2.2.3.4 Определение чисел переноса анионов ортофосфорной кислоты в анионообменной мембране и прилегающем обедненном растворе при электродиализном обессоливании фосфатсодержащих растворов

Для определения эффективных чисел переноса (T_i) и парциальных плотностей тока ($i_i = i \cdot T_i$) противоионов использована лабораторная электродиализная ячейка 1, представленная на рисунке 14. Отличие от измерений ВАХ состоит в том, что в тракт канала обессоливания вводится емкость (2) с погруженными в нее комбинированным электродом для измерения рН (10), кондуктометрической ячейкой для контроля электропроводности и температуры раствора (12), а также капилляром (13), через который в ячейку подается раствор кислоты или щелочи для рН-статирования обессоливаемого раствора. Объем раствора, циркулирующего через тракт обессоливания и ёмкость (2), составляет 0.1 дм³, что на порядок меньше объема раствора, в ёмкости (1), из которой раствор подается в камеру концентрирования и в электродные камеры. В ходе каждого эксперимента скачок потенциала между капиллярами Луггина ($\Delta\phi$) или ток в электродиализной ячейке поддерживаются постоянными. При этом концентрация электролита в тракте обессоливания уменьшается со временем благодаря переносу катионов и анионов через КОМ и АОМ*, соответственно. рН обессоливаемого раствора определяется разностью потоков протонов и ионов гидроксила, поступающих от поверхностей АОМ* и КОМ, обращенных в камеру обессоливания. Катионообменная мембрана (МК-40) содержит сульфатные фиксированные группы с низкой каталитической активностью. В предварительных экспериментах установлено, что в

исследуемом диапазоне токов вкладом генерации H^+ , OH^- ионов на этой мембране можно пренебречь. Поэтому раствор в тракте обессоливания подкисляется благодаря протонам, генерируемым АОМ*. Для поддержания постоянного значения рН исследуемого раствора в емкость (2) через микрокапилляр (13) добавляют 0.1 М раствор NaOH.

Скорость уменьшения концентрации электролита в ёмкости (2), dC/dt , находят по измеренным значениям электропроводности κ этого рН-статированного раствора с использованием предварительно полученной калибровочной кривой (растворы фосфатов) или осуществляя расчет с использованием второго приближения теории Дебая-Хюккеля (растворы сильных электролитов, например, NaCl [192]).

Для обессоленного раствора NaCl материальный баланс транспорта противоионов в канале обессоливания описывается уравнением (19), если принять, что разница концентрации электролита в разных частях установки (трубка, ячейка, сосуд) является незначительной:

$$\bar{V} \frac{dC}{dt} = -\frac{i(T_1^{KOM} - T_1^{AOM})Sn}{z_1 F} + C_T \frac{d\bar{V}_T}{dt}. \quad (19)$$

Здесь T_i^{KOM} , T_i^{AOM} – эффективные числа противоионов в КОМ и АОМ*, образующих канал обессоливания; S – активная (поляризуемая) площадь поверхности исследуемой мембраны; n – количество камер обессоливания; \bar{V} – объем раствора в канале обессоливания; C_T и \bar{V}_T представляют собой концентрацию и объем титранта (NaOH), добавляемого в канал обессоливания. Первый член в правой части уравнения (19) описывает снижение концентрации электролита в камере обессоливания за счет переноса противоионов через соответствующие мембраны; второй член уравнения описывает добавление с титрантом ионов натрия, которые переносятся через КОМ.

В случае, когда переносом коионов соли через мембраны можно пренебречь (поскольку 0.02 М растворы, использованные в исследовании, достаточно разбавлены), из уравнения (19) следует:

$$j_{\text{Na}^+}^{KOM} = \frac{i_{\text{Na}^+}^{KOM}}{F} = \frac{iT_{\text{Na}^+}^{KOM}}{F} \approx -\frac{\bar{V}}{S} \frac{dC}{dt} + \frac{C_T}{S} \frac{d\bar{V}_T}{dt}, \quad (20)$$

$$j_{\text{Cl}^-}^{AOM} = \frac{i_{\text{Cl}^-}^{AOM}}{F} = \frac{iT_{\text{Cl}^-}^{AOM}}{F} \approx -\frac{\bar{V}}{S} \frac{dC}{dt}. \quad (21)$$

После определения эффективных чисел переноса противоионов солей нетрудно найти эффективные числа переноса протонов (КОМ) и ионов гидроксила (АОМ*):

$$T_{H^+}^{KOM} = 1 - T_{Na^+}^{KOM}, \quad T_{OH^-}^{AOM} = 1 - T_{Cl^-}^{AOM}. \quad (22)$$

В случае обессоливания растворов фосфатов, например, NaH_2PO_4 нами предложен следующий метод. Парциальные токи протонов и ионов натрия в КОМ рассчитываются по уравнениям (20) и (21).

Для определения парциальных токов ионов $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} и OH^- в АОМ уравнения материального баланса составляются, исходя из следующих предположений.

1. Суммарный поток пятивалентного фосфора (P^V) в АОМ равен сумме всех потоков фосфор содержащих ионов, поступающих в АОМ из канала обессоливания. Поскольку рН в промежуточной емкости (2), из которой раствор поступает в камеру обессоливания, поддерживается постоянным, равным 4.6, в нем присутствуют только $H_2PO_4^-$ ионы (рисунок 10а). В этом случае:

$$j_{H_2PO_4^-}^s = j_P^{AOM} = j_{H_2PO_4^-}^{AOM} + j_{HPO_4^{2-}}^{AOM} + j_{PO_4^{3-}}^{AOM} = \frac{i_{H_2PO_4^-}^{AOM}}{z_{H_2PO_4^-} F} + \frac{i_{HPO_4^{2-}}^{AOM}}{z_{HPO_4^{2-}} F} + \frac{i_{PO_4^{3-}}^{AOM}}{z_{PO_4^{3-}} F}, \quad (23)$$

где индексы «АОМ» и «s» относятся к анионообменной мембране и раствору на границе АОМ/обедненный диффузионный слой, соответственно. Значение $j_{H_2PO_4^-}^s$ может быть легко определено экспериментально по скорости снижения концентрации в тракте обессоливания (где значение рН поддерживается постоянным) с использованием уравнения, аналогичного уравнению (21):

$$j_{H_2PO_4^-}^s = -\frac{\bar{V}}{S} \frac{dC_{NaH_2PO_4}}{dt}. \quad (24)$$

Из рисунка 10а следует, что в АОМ одновременно могут присутствовать только два типа фосфорсодержащих частиц, а именно $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} ($4.6 < \text{pH} < 9.8$) или HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} ($9.8 < \text{pH} < 13.0$). Концентрация других частиц в каждом из трех диапазонов рН очень мала, и ими можно пренебречь. Третья пара ионов PO_4^{3-} и OH^- может сосуществовать при $\text{pH} > 13$.

Следует отметить, что протоны являются коионами и исключаются из АОМ благодаря эффекту Доннана [193]. Поэтому рН внутреннего раствора мембраны оказывается на 1–2 единицы выше, чем рН внешнего раствора [139]. Из уравнения Доннана следует, что электростатическое исключение коионов увеличивается с разбавлением внешнего раствора [139]. Результаты математического моделирования, учитывающие значения констант протонирования-депротонирования частиц ортофосфорной кислоты и Доннановский потенциал АОМ [194], показывают, что с увеличением плотности тока в мембранной системе раствор, соприкасающийся с поверхностью АОМ со стороны обедненного диффузионного слоя, становится все более разбавленным. При этом концентрация ионов H^+ в приповерхностном слое мембраны снижается, а рН этого слоя увеличивается. При относительно низкой плотности тока (низкая концентрационная поляризация) рН приповерхностного слоя АОМ относительно низок, и этот слой содержит ионы $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} . С увеличением плотности тока рН приповерхностного слоя АОМ увеличивается; он обогащается сначала анионами PO_4^{3-} , а затем анионами OH^- .

В диапазоне рН от 5 до 10 (относительно низкие плотности тока), когда в АОМ присутствуют только ионы $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} , общая плотность тока i определяется переносом только этих ионов:

$$i_{H_2PO_4^-}^{AOM} + i_{HPO_4^{2-}}^{AOM} = i, \quad (25)$$

и, в соответствии с уравнением (24),

$$j_{H_2PO_4^-}^s = \frac{i_{H_2PO_4^-}^{AOM}}{F} + \frac{i_{HPO_4^{2-}}^{AOM}}{2F}. \quad (26)$$

В этом случае парциальные токи одно- и двухзарядных фосфорсодержащих ионов можно найти по следующим уравнениям:

$$i_{H_2PO_4^-}^{AOM} = 2Fj_{H_2PO_4^-}^s - i, \quad (27)$$

$$i_{HPO_4^{2-}}^{AOM} = 2\left(i - Fj_{H_2PO_4^-}^s\right). \quad (28)$$

В диапазоне рН от 10 до 13.5 (высокие плотности тока) аналогичным образом находим:

$$i_{HPO_4^{2-}}^{AOM} = 2(3Fj_{H_2PO_4^-}^s - i), \quad (29)$$

$$i_{PO_4^{3-}}^{AOM} = 3(i - 2Fj_{H_2PO_4^-}^s). \quad (30)$$

Коэффициенты «2» и «3» в уравнениях. (27) – (30) соответствуют электрическим зарядам $z_{HPO_4^{2-}}$ и $z_{PO_4^{3-}}$.

При более высоких плотностях тока, когда двухзарядные ионы превращаются в трехзарядные ($T_{HPO_4^{2-}} = i_{HPO_4^{2-}} / i = 0$), а pH приповерхностного слоя АОМ превышает 13.5, ток в мембране определяется переносом PO_4^{3-} и OH^- ионов. Парциальные плотности токов этих ионов находятся как:

$$i_{PO_4^{3-}}^{AOM} = 3Fj_{H_2PO_4^-}^s, \quad (31)$$

$$i_{OH^-}^{AOM} = i - i_{PO_4^{3-}}^{AOM}. \quad (32)$$

Парциальная плотность потока протонов, поступающих в обедненный диффузионный слой, равна:

$$j_{H^+}^s = j_{HPO_4^{2-}}^{AOM} + 2j_{PO_4^{3-}}^{AOM}. \quad (33)$$

С учетом того, что $i_i = j_i z_i F$ парциальная плотность тока ионов H^+ в обедненном диффузионном слое у поверхности мембраны составляет:

$$i_{H^+}^s = \frac{i_{HPO_4^{2-}}^{AOM}}{2} + \frac{2i_{PO_4^{3-}}^{AOM}}{3}. \quad (34)$$

Следует заметить, что значения $i_{H^+}^s$ нетрудно найти, если известны концентрация (C_T) и скорость потока титранта (W_T), непрерывно добавляемого в ёмкость (2) экспериментальной установки (рисунок 14). В этом случае уравнение для расчета $i_{H^+}^s$ имеет вид:

$$i_{H^+}^s = -\frac{FW_T}{S} \frac{dC_T}{dt}. \quad (35)$$

Уравнение (35) получено в предположении, что все протоны, поступающие в раствор с границы раздела АОМ/раствор, уносятся потоком жидкости из канала

обессоливания. Это уравнение удобно использовать, если раствор, поступающий в обессоливающий канал, содержит одновременно не один, а несколько анионов (растворы солей винной и лимонной кислот), и расчет парциальных потоков этих анионов в мембране затруднен.

Доверительный интервал определения эффективного числа переноса противоиона в мембране для использованного диапазона плотностей тока равен ± 0.03 .

2.2.4 Метод визуализации электроконвективных течений с параллельным измерением хронопотенциограмм

Экспериментальная установка (рисунок 16) и методика, аналогичная описанной в [195], использовались для регистрации ВАХ или ХП исследуемой мембраны с одновременной визуализацией явлений, возникающих в прилегающем к АОМ растворе, которые обусловлены концентрационной поляризацией¹.

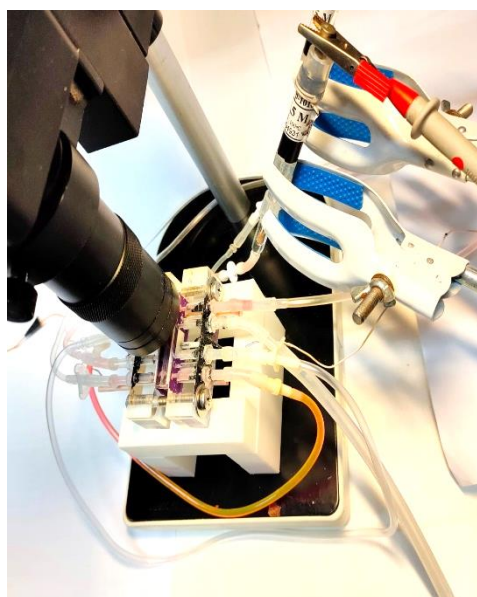
Проточная электродиализная ячейка 2, в которой осуществлялись эти эксперименты, содержит камеру обессоливания, камеру концентрирования, а также две электродных камеры, как и ячейка 1. Исследуемая АОМ разделяет камеры концентрирования и обессоливания. Вспомогательные КОМ (МК-40) ограничивают электродные камеры. Основные характеристики этой ячейки и условия осуществления эксперимента представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Некоторые характеристики лабораторной электродиализной ячейки 2 и условия осуществления эксперимента по одновременному получению ХП (ВАХ) и визуализации электроконвективных течений

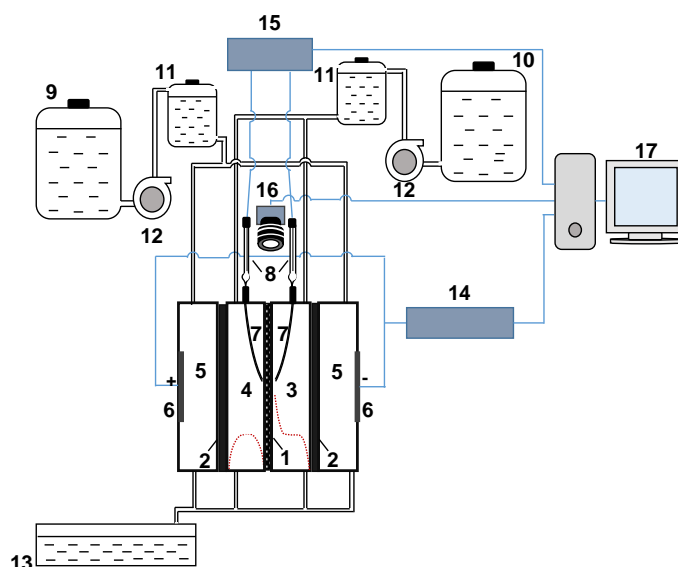
Активная площадь поверхности мембраны, S , см ²	0.26
Межмембранное расстояние, h , см	0.32
Длина пути обессоливания (концентрирования) раствора, L , см	0.53
Средняя линейная скорость протока раствора, V_0 , см с ⁻¹	0.07

Капилляры Луггина были подведены к обеим поверхностям исследуемой АОМ. Расстояние от кончика капилляра Луггина до поверхности мембраны составляло 0.15 см.

¹ Методика и установка разработаны Морозом И.А. и Мареевым С.А



(a)



(б)

Рисунок 16 – Фото (а) и схема (б) экспериментальной установки для визуализации явлений концентрационной поляризации вблизи поверхности исследуемой мембраны с одновременной регистрацией ВАХ или ХП этой мембраны. Штриховыми линиями показаны профили концентрации электролита в камерах обессоливания и концентрирования электродиализной ячейки. Пояснения в тексте

Электродиализная ячейка 2 содержит исследуемую АОМ* (1) и вспомогательные КОМ (2), образующие канал концентрирования (3) и канал обессоливания (4); платиновые поляризующие электроды (6) ограничивают электродные камеры (5). Капилляры Луггина (7) соединены с микроёмкостями, в которые помещены измерительные электроды Ag/AgCl (8). Шприцевой насос Dixon Instilar 1428 (12) подает раствор исследуемого электролита во все камеры из емкостей (9) и (10). Буферные емкости (11) предотвращают пульсации раствора, которые могут быть вызваны использованием насоса. Растворы, прошедшие через электродиализную ячейку, поступают в ёмкость (13). Источник тока Keithley sourcemeter 2400 (14) задает плотность тока в электродиализной ячейке. Мультиметр Keithley 2010 (15) измеряет скачок потенциала между капиллярами Луггина. Оптический микроскоп с CMOS камерой SORTOP CX40M, оснащенный флуоресцентной насадкой и 180-кратным увеличительным объективом (16), регистрирует вихревые электроконвективные вихри. Компьютер (17) обеспечивает цифровую запись измеренных характеристик.

Перед экспериментами 0.02 М раствор исследуемого электролита прокачивался в течение 20 мин без наложения электрического тока. Затем включался постоянный ток и, параллельно с измерением скачка потенциала между капиллярами Луггина, осуществлялась цифровая видеозапись визуализируемых вихревых структур. Задаваемые токи изменялись от меньшего значения к большему значению. Длительность каждого импульса тока составляла 60 с, чтобы (а) обеспечить достижение системой стационарного состояния и (б) минимизировать возможную адсорбцию RG6 поверхностью АОМ. Интервал между измерениями ($i = 0$) составлял 15 мин.

В качестве индикатора в исследуемый раствор, прокачиваемый через камеры обессоливания и концентрирования, добавляли Родамин 6G (RG6), который флуоресцирует в диапазоне длин волн 540 – 630 нм. Концентрация RG6 в этих растворах составляла 10 мкМ; диаметр его частиц равнялся 16 Å. Известно [196], что при рН исследованных растворов R6G диссоциирует с образованием аниона Cl^- и катиона $R6G^+$. Раствор, обогащенный катионом $R6G^+$ (и катионами Na^+), на видеокадрах имеет светло-серый цвет. Раствор, обедненный этими катионами и анионами Cl^- , приобретает черный цвет. Разрешение цифровой оптической системы позволяет регистрировать объекты диаметром 20 мкм и более.

Толщина вихревой электроконвективной (ЭК) зоны, d_{ec} , определялась по видеокадрам, как показано на рисунке 17.

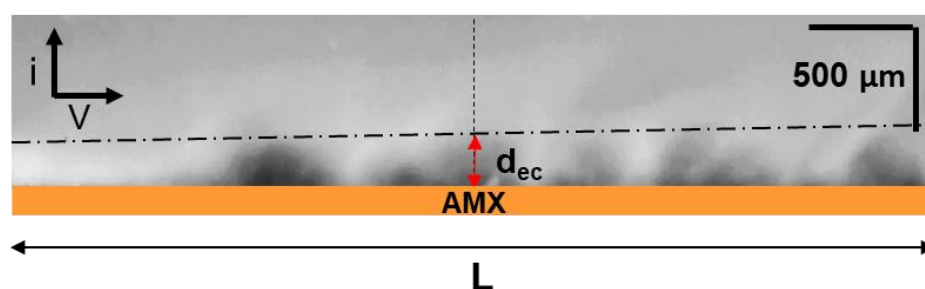


Рисунок 17 – Пример определения средней толщины вихревой ЭК зоны, d_{ec} , по видеокадру. Вертикальная пунктирная линия показывает середину поляризуемой поверхности мембраны АМХ, обращенной в канал обессоливания. Штрихпунктирная линия проведена по вершинам вихревых скоплений

2.2.5 Осуществление электродиализной переработки растворов в условиях постоянных и пульсирующих электрических полей

Эксперименты проводили с использованием экспериментальной установки, представленной на рисунке 14. В случае непрерывного постоянного электрического поля (DC) можно задавать скачок потенциала или плотность тока, если плотность тока, i_{DC} , задавалась, то скачок потенциала, $\Delta\varphi_{DC}$, равнялся измеряемому значению скачка потенциала между капиллярами Лuggина в заданный момент времени. Плотность тока определяли как $i=I/S$, где I – задаваемая сила тока, S – площадь поляризуемой поверхности АОМ. Пульсирующее электрическое поле (ПЭП) представляло собой чередование периодов, каждый из которых состоял из импульса постоянного скачка потенциала (плотности тока) длительностью T_{on} и паузы ($\Delta\varphi=0$) длительностью T_{off} . Частоту ПЭП определяли, как $f=1/T$, где $T=T_{on} + T_{off}$ (рисунок 18).

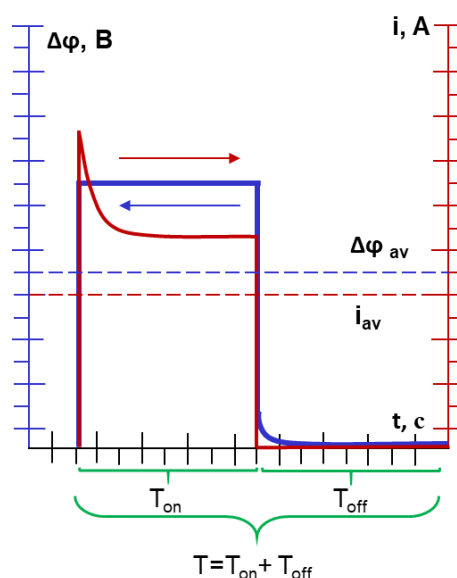


Рисунок 18 – Зависимость скачков потенциала и соответствующих им плотностей тока от времени в режиме ПЭП, когда задается скачок потенциала. Пунктирными линиями указаны средние за период значения $\Delta\varphi_{av}$ и i_{av}

Значения коэффициента заполнения периода (скважность) ПЭП, α , находили как: $\alpha = T_{on}/T$. Среднее значение скачка потенциала при применении ПЭП определяли, как $\Delta\varphi_{av} = \Delta\varphi\alpha$, где $\Delta\varphi$ – это скачок потенциала, задаваемого в момент импульса электрического поля (в период T_{on}). Например, чтобы в режиме ПЭП ($\alpha=1/2$) обеспечить

среднее значение скачка потенциала $\Delta\varphi_{av}=\Delta\varphi_{DC}= 0.4$ В, задаваемое значение $\Delta\varphi$ должна равняться 0.8 В.

Диапазон параметров ПЭП (частоты от 0.01 до 20 Гц и скважности 3/4, 2/3, 1/2, 1/3 и 1/4) был аналогичен исследованному в работах [196,197], выполненных в растворах NaCl.

Среднюю за период плотность тока для ПЭП с задаваемым значением $\Delta\varphi$ рассчитывали по формуле:

$$i_{av} = \frac{1}{T} \int_0^t i dt. \quad (36)$$

В этих экспериментах значения средней за период плотности тока определяли, как $i_{av}=i\alpha$, где i – это плотность тока, задаваемого в момент импульса электрического поля (в период T_{on}). Например, чтобы в режиме ПЭП ($\alpha=1/2$) обеспечить среднее за период значение плотности тока $i_{av}=i_{DC}= 5$ А см⁻² задаваемое значение i должно равняться 10 А см⁻².

Среднее за период значение скачка потенциала находили по формуле:

$$\Delta\varphi_{av} = \frac{1}{T} \int_0^t \Delta\varphi dt. \quad (37)$$

Количество электричества (Q), энергозатраты (W), а также степень извлечения (γ_i) и концентрирования (β_i) компонентов (i) перерабатываемых растворов определяли по формулам:

$$Q = It, \quad (38)$$

$$W=I\int\Delta\varphi(t)dt, \quad (39)$$

$$Y_{PV} = \frac{(C_{PV}^{исх} - C_{PV}^t)}{C_{PV}^{исх}}, \quad (40)$$

$$DR_s = (1 - \frac{\alpha t}{\alpha_0}) * 100. \quad (41)$$

Концентрации отдельных компонентов в многокомпонентных растворах определяли² методом ионообменной хроматографии с применением хроматографических колонок DIONEX CS 16 и AS 19 для разделения смесей катионов и анионов соответственно.

² Работа выполнена Чупрыниной Д.А. с использованием оборудования центра коллективного пользования Кубанского государственного университета «Эколого-аналитический центр»

При использовании растворов, которые содержали только соли и молекулы ортофосфорной кислоты, концентрации отдельных компонентов находили по значениям электропроводности и рН раствора с использованием второго приближения Дебая-Гюккеля [192], закона Кольрауша (закон аддитивности электропроводности при бесконечном разбавлении электролитов) и с учетом равновесных констант диссоциации ортофосфорной кислоты по 1-й, 2-й и 3-й ступеням.

Все представленные в диссертации эксперименты выполнены при 25 ± 1 °С.

Заключение к главе 2

Для проведения исследований выбраны анионообменные мембраны, которые отличаются по ряду параметров, в числе которых толщина, объемные доли гелевой и межгелевой фаз, химический состав ионообменной матрицы и фиксированных групп, морфология и геометрия поверхности и др. Широта этого выбора позволяет всесторонне изучить явления, возникающие при переносе анионов фосфорной кислоты в мембранных системах, а также выявить свойства мембран, определяющие этот перенос.

Чтобы в дальнейшем выявить влияние реакций протонирования-депротонирования анионов многоосновных кислот на закономерности массопереноса, дополнительно к фосфат содержащим растворам, исследованы растворы, содержащие соли лимонной и винной многоосновных кислот.

Для исследований применен широкий спектр современных экспериментальных методик. Наряду с известными методами (СЭМ, РСА, оптическая микроскопия, дифференциальный метод определения удельной электропроводности, измерение интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости) применены оригинальные методики оценки рН внутреннего раствора мембран, одновременной визуализации электроконвективных течений и регистрации вольтамперных характеристик или хронопотенциограмм, а также спектров электрохимического импеданса мембран в условиях протекания постоянного электрического поля. Кроме того, предложен новый способ оценки эффективных чисел переноса и парциальных токов анионов фосфорной кислоты и продуктов их протонирования-депротонирования в мембранных системах. Столь разнообразный набор экспериментальных методов обусловлен большим количеством «белых пятен» в понимании механизмов переноса фосфатов в мембранных системах в наложенном электрическом поле и в его отсутствии.

Особое место занимает корректная организация экспериментов для сравнения электродиализного обессоливания фосфат содержащих растворов в условиях традиционного электродиализа и электродиализа, осуществляемого в пульсирующем электрическом поле.

Использование изложенных в данном разделе методик проведения экспериментов и интерпретации полученных данных может дать ответ о причинах низких выходов по току при электродиализе фосфат содержащих растворов и дать импульс для преодоления этой проблемы.

3 МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ИОНОВ В СИСТЕМАХ С АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

3.1 Растворы сильных электролитов

3.1.1 Каталитическая генерация протонов и ионов гидроксила с участием фиксированных групп мембран

На рисунке 19 представлена ВАХ мембраны АМХ, полученные в 0.02 М растворе NaCl. Расчетные значения предельного тока с использованием уравнения (14), i_{lim}^{Lev} показаны штриховыми линиями. В случае раствора NaCl значение i_{lim}^{Lev} близко к экспериментальной предельной плотности тока i_{lim}^{exp} , которая находится по точке пересечения касательных к начальному участку (I) и наклонному плато (II) ВАХ.

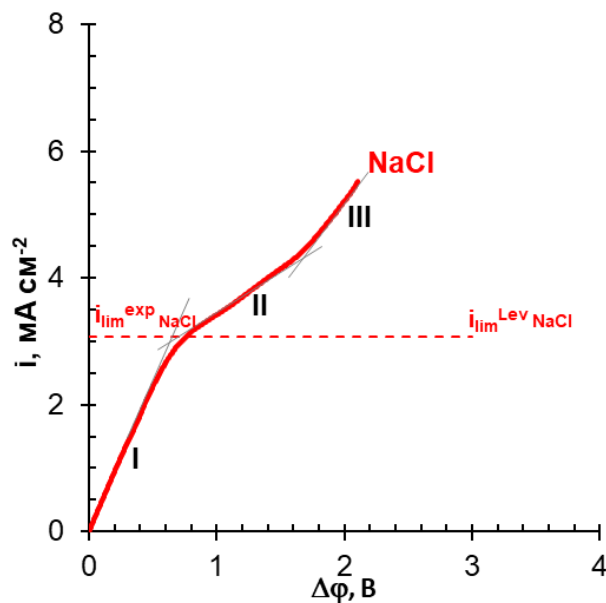


Рисунок 19 – Вольтамперная характеристика мембраны АМХ, полученная в 0.02 М растворе NaCl. Пунктирные линии показывают предельную плотность тока, рассчитанную по уравнению Левека (14). Данные получены в ячейке 1

Отметим, что кривые, представленные на рисунке 19, можно найти во многих работах, посвященных изучению поведения ионообменных мембран в растворах сильных электролитов, например, в [144, 148, 199, 200]. На рисунке 20а представлена скорректированная ВАХ для раствора NaCl (процедура перехода от рисунка 19 к рисунку

20а описана в разделе 2.2.3.1). Скорректированная ВАХ имеет те же характерные области, что и на рисунке 19; однако наклон области I уменьшается по сравнению с рисунком 19 за счет вычитания омической составляющей скачка потенциала.

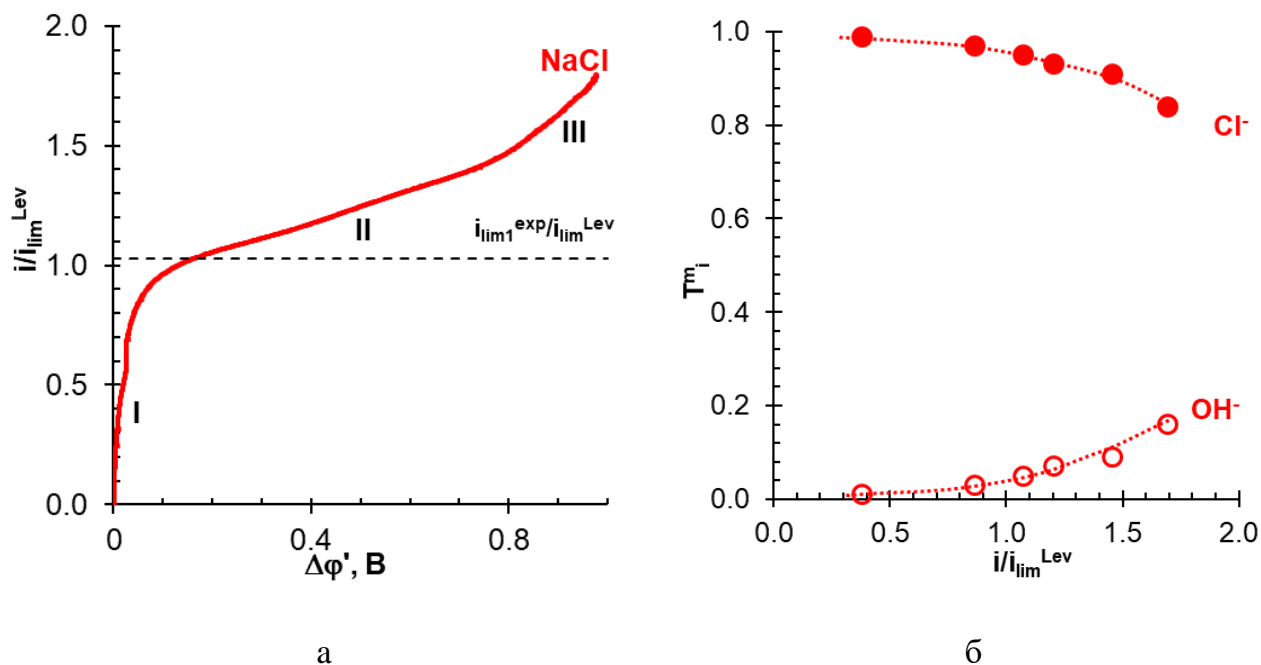


Рисунок 20 – Скорректированная ВАХ мембраны АМХ (а) и зависимость эффективных чисел переноса противоионов (указаны возле кривых) в мембране АМХ от плотности тока, нормированной на i_{lim}^{Lev} (б). Данные получены в 0.02 М растворе NaCl; i_{lim}^{Lev} рассчитан по уравнению (14). Данные получены в ячейке 1

Область I на скорректированной ВАХ (рисунке 20а) в основном характеризует процесс формирования концентрационных профилей в обедненном диффузионном пограничном слое (ДПС). Диапазон $\Delta\phi'$ от 20 до 40 мВ с отрицательным дифференциальным сопротивлением (разность потенциалов уменьшается с увеличением плотности тока) наблюдали и ранее [201]. Такой ход зависимости объясняется перемешиванием примембранного раствора благодаря равновесной электроосмотической электроконвективной неустойчивости [202, 203]. Как известно, она стимулируется волнистой поверхностью мембраны АМХ.

Возникновение сверхпредельного тока ($i \geq i_{lim}^{Lev}$) в мембранных системах с сильными электролитами (область III, рисунке 20а) возможно в основном за счет двух явлений: 1) генерации новых носителей заряда – ионов H^+ и OH^- (известных в литературе как «water splitting») (каталитическая диссоциация воды с участием фиксированных групп

мембраны) [120, 203] и (2) электроконвекцией. Что касается диссоциации воды с участием фиксированных групп (ДВ), то эта реакция начинает играть значимую роль при снижении концентрации NaCl на границе АОМ/обедненный ДПС до значений порядка 10^{-5} М. Критическое значение скорректированного ($\Delta\phi'_{cr}$), при котором эта концентрация достигается, зависит от объемной концентрации раствора, c^0 [205]:

$$\Delta\phi'_{cr} = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{2c^0}{10^{-5}} - 2 \right). \quad (42)$$

Согласно уравнению (42) при $c^0=0.02$ М значение $\Delta\phi'_{cr}$ равно около 0.32 В. Определение числа переноса протонов в обедненном растворе вблизи поверхности АОМ осуществляется по следующему уравнению:

$$t_{H^+} = \frac{D_{H^+} c_{H^+}}{\sum_{i=1,2,A} D_i z_i^2 c_i}. \quad (43)$$

Из формул (42) и (43) следует, что значимые (0.1 или выше [205]) величины чисел переноса протонов можно получить, если концентрация соли будет превышать концентрацию иона H^+ не более, чем на 2 порядка.

Заметим, что помимо снижения концентрации ионов соли еще одним условием для обеспечения достаточно высокой скорости ДВ должно быть наличие фиксированных групп, закрепленных на поверхности мембраны (АОМ для определенности) [120, 204]. Эти фиксированные группы участвуют в реакциях протонирования-депротонирования. Причем, константы скоростей этих реакций должны намного превышать константу скорости диссоциации молекул воды в объеме раствора ($k_w = 2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$). Например, нейтральное основание В, такое как вторичный амин, являющееся фиксированной группой АОМ, участвует в реакциях протонирования-депротонирования в соответствии с уравнениями (44) и (45) [206]:



Лимитирующей стадией в этих реакциях, приводящих к образованию ионов H^+ и OH^- , обычно является диссоциация протонированной формы VH^+ , соответствующая константа скорости равна k_2 . Эта константа очень низка для четвертичных аминогрупп, которые содержатся в мембране АМХ. Однако эта и многие другие АОМ содержит также некоторое количество третичных и вторичных групп, возникающих за счет термической деструкции и/или нуклеофильной атаки четвертичных аминов ионами гидроксила [206]. Для третичной и вторичной групп $k'_2 = k_2CH_2O \sim 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ [120, 206], что на четыре порядка выше k_w . Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. и др. [206] обобщили результаты [120, 149] и других работ, в которых исследовалась каталитическая активность фиксированных групп ионообменных мембран по отношению к реакции диссоциации воды и представили ряд каталитической активности фиксированных групп ионообменных мембран, в котором значения констант реакций (k_L), лимитирующих процесс генерации H^+ и OH^- ионов, расположены в порядке возрастания:

$$\begin{array}{cccccccc}
 -N^+(CH_3)_3 \langle & -SO_3^- \langle & -PO_3H^- \langle & =NH, -NH_2 \langle & \equiv N \langle & -COO^- \langle & -PO_3^{2-} \\
 k_L, \text{c}^{-1} & 0 & 3 \cdot 10^{-3} & 3 \cdot 10^{-2} & 10^{-1} & 1 & 10 & 10^2
 \end{array} \quad (46)$$

Необходимым условием, для необратимого протекания этих реакций является наличие высокого скачка потенциала в зоне реакции на границе мембрана/раствор, толщина которой составляет несколько нанометров [207].

С увеличением плотности тока (скачка потенциала) концентрация ионов соли у поверхности мембраны все больше снижается, благодаря чему увеличивается вклад ионов H^+ и OH^- в перенос заряда. Причем, эти ионы быстрее переносятся из реакционной зоны, к межфазной границе АОМ. Недостаток ионов H^+ и OH^- приводит к нарушению равновесия между ними и молекулами воды, что является движущей силой генерации ионов H^+ и OH^- по механизму ДВ [120, 206]. Воздействие плотности тока на интенсивность генерации H^+ , OH^- ионов описывается приближенным уравнением [208]:

$$i_{H^+, OH^-} = A_1 \left(\exp^{\beta_1 \sqrt{i/i_{lim} - 1}} - 1 \right), \quad (47)$$

где $\sqrt{i/i_{\text{lim}} - 1} = (E_m - E_0)\tilde{\epsilon}^{1/2} / 2$; E_m и E_0 значения безразмерной напряженности электрического поля (нормированной на $RT/F\delta$) на границе мембрана/обедненный раствор при заданной плотности тока i и при плотности тока, соответствующей началу ДВ, соответственно. Таким образом, скорость ДВ увеличивается с увеличением плотности тока.

Ионы гидроксила, образующиеся при ДВ, конкурируют за перенос заряда в АОМ с анионами Cl^- (рисунок 20б), снижая их эффективное число переноса в мембране. Ионы H^+ , образующиеся в этом процессе, высвобождаются в обедненный раствор, прилегающий к АОМ; число переноса этих ионов в диффузионном пограничном слое ($T_{\text{H}^+}^s$) равно числу переноса ионов OH^- в АОМ ($T_{\text{OH}^-}^m$), так как при диссоциации одной молекулы воды образуется один катион H^+ и один анион OH^- . Значения $T_{\text{OH}^-}^m$ вместе с числом переноса Cl^- в АМХ ($T_{\text{Cl}^-}^m$) в зависимости от плотности тока показаны на рисунке 20б.

3.1.2 Хронопотенциограммы

Хронопотенциограммы (ХП) позволяют проследить развитие во времени явлений концентрационной поляризации после включения импульса постоянного тока. На рисунке 21а представлены двухимпульсные ХП мембраны АХ, находящейся в 0.02 М растворе NaCl . Форма ХП для 1-го (ХП-1) и для 2-го (ХП-2) импульсов тока является практически идентичной (рисунок 21а) и не отличается от описанной во многих работах [209, 210]. Она содержит четыре участка.

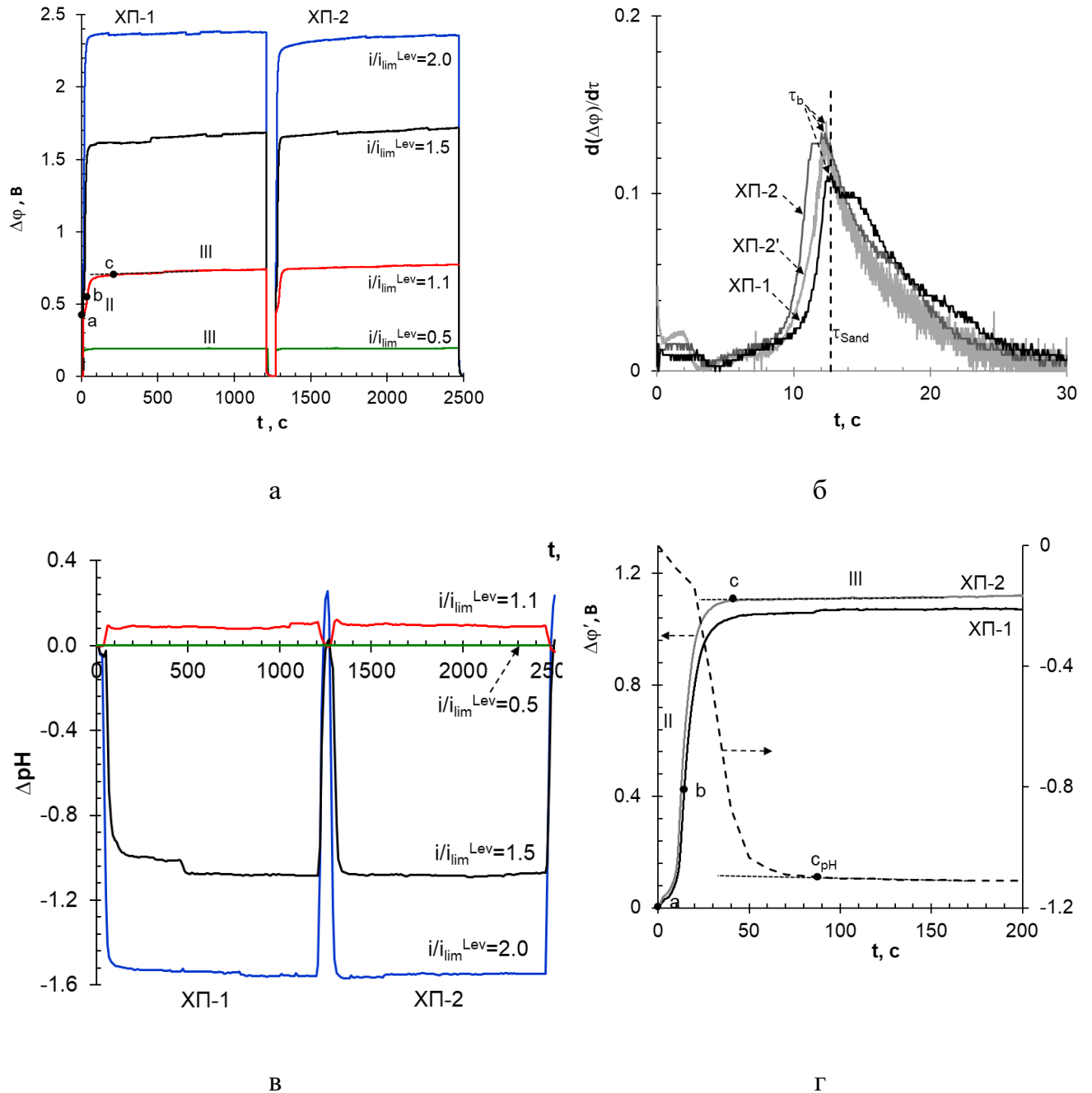


Рисунок 21 – Двухимпульсные хронопотенциограммы мембраны АХ в 0.02 М растворе NaCl (а); начальные участки приведенных хронопотенциограмм первого (ХП-1) и второго (ХП-2) импульсов постоянного тока в дифференциальном (б) и обычном (г) виде при $i/i_{lim}^{Lev} = 1.5$; а также соответствующие ХП разности рН на выходе и входе в канале обессоливания (в,г). Данные получены в ячейке 1.

Пауза ($i=0$) между первым и вторым импульсом тока составляет 30 с (ХП-2') и 60 с (ХП- 2).

Резкий (в течение сотых долей секунды) рост ХП, наблюдаемый сразу после включения тока, определяется электрическим сопротивлением АОМ и прилегающих к

нему диффузионных слоев раствора, расположенных между капиллярами. Эта омическая область была вычтена из всех проанализированных ХП (рисунки 21г, 22, 23). Следующая область замедленного роста скачка потенциала (обозначена индексом I) характеризует формирование профилей концентрации электролитов в обедненных и обогащенных ДПС, примыкающих к поверхности мембраны. Локальный максимум в начале этой области можно отнести к возникновению ЭК, развивающейся по механизму электроосмоса первого рода (ЭО I). Подобные максимумы наблюдались в работах [201]. Область II на ХП появляется при $i > i_{lim}^{Lev}$ и соответствует быстрому увеличению скачка потенциала за счет снижения концентрации раствора электролита у поверхности мембраны. Точка перегиба τ в области II (до нескольких десятков секунд) соответствует так называемому переходному времени, при котором достигается минимальная концентрация электролита в примембранном растворе. Известно [201, 211], что развитие ЭО I может привести к увеличению переходного времени τ , характеризующего достижение критически низкой концентрации противоионов соли у поверхности АОМ. В момент времени t , превышающий значение переходного времени ($t > \tau$), на ХП начинают влиять ДВ, электроконвекция и другие явления, вызванные концентрационной поляризацией. Рост скачка потенциала замедляется (область III) за счет появления новых носителей электрического заряда (ионы H^+ или OH^-) или электроконвективной доставки более концентрированного раствора из объема обедненного ДПС к границе мембрана/раствор. Развитие этих явлений приводит к достижению стационарных значений скачков потенциала (область IV). Колебания скачка потенциала в области IV (рисунок 9) связаны с появлением крупных вихревых ЭК кластеров [209, 210].

Значения омического ($\Delta\varphi_{Ohm}$) и стационарного ($\Delta\varphi_{st}$) скачков потенциала (СП) определяются в точках а и с. В случае, когда интенсивная электроконвекция отсутствует и плотность тока достаточно большая ($i/i_{lim}^{Lev} \geq 1.7$), значения переходного времени, найденного по точке б на экспериментальной ХП (τ_{exp}), совпадают в пределах погрешности ее определения со значением τ_{Sand} , рассчитанным по уравнению (17) (рисунок 21б). Причиной возможного отклонения экспериментальных значений τ_{exp} от расчета по уравнению (17) является конечная толщина ДПС. На внешней границе ДПС концентрация обновляется за счет вынужденной конвекции, что приводит к задержке формирования профиля и увеличению переходного времени по сравнению с теорией Санда, в которой толщина ДПС предполагается бесконечно большой. При больших токах

концентрационный профиль формируется быстро и условия на внешней границе ДПС не влияют на переходное время. При малых токах условия Санда на внешней границе ДПС не выполняются и уравнение (17) дает заниженное значение τ .

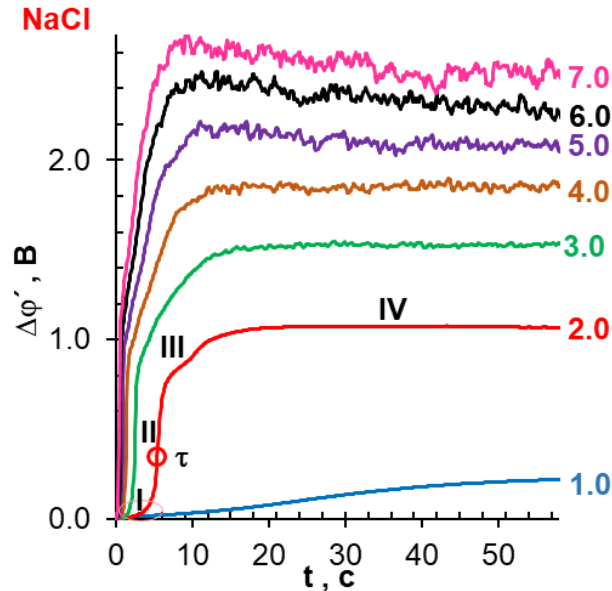


Рисунок 22 – Хронопотенциограммы мембраны АМХ в 0.02 М растворе NaCl. Цифрами указаны значения i/i_{lim}^{Lev} , при которых были получены соответствующие кривые.

Данные получены в ячейке 2

Время формирования концентрационных профилей после включения тока примерно равно времени их исчезновения/рассасывания при выключении тока. В исследуемом нами диапазоне токов оно не превышает 30 с. Поэтому, независимо от того, наложен ли второй импульс постоянного тока через 30 с (ХП-2') или 60 с (ХП-2) формы этих кривых являются практически идентичными (рисунок 21а). Найденные по ХП переходные времена имеют близкие значения (рисунок 21б). Начальные участки приведенных ХП-1 и ХП-2 (из текущего значения СП вычтена омическая составляющая, $\Delta\phi' = \Delta\phi - \Delta\phi_{ohm}$) мало отличаются друг от друга (рисунок 21г). Время установления квазистационарного состояния τ_{st} , которому на ХП отвечает точка с и скачок потенциала $\Delta\phi_{st}$ (рисунок 21а), определяется внешнедиффузионной кинетикой и составляет несколько десятков секунд. В сверхпредельных токовых режимах с ростом i/i_{lim}^{Lev} величина τ_{st} уменьшается.

3.1.3 Визуализация электроконвективных вихрей

Визуализация ЭК вихрей, выполненная параллельно с получением ХП (рисунок 23) дает дополнительную информацию о развитии концентрационной поляризации в мембранных системах. Напомним, что обогащенный катионом R_6G^+ (и катионами Na^+) раствор на видеокадрах имеет светло-серый цвет. Обедненный этими катионами и анионами Cl^- раствор имеет черный цвет.

В случае системы АМХ/ раствор $NaCl$ на кадре видео, соответствующем точке (1) ХП (рисунок 23), появляется темная полоса в примыкающем к мембране слое, что является показателем обессоливания раствора. В точке (2), соответствующей переходному времени, темная полоса достигает максимальной толщины около 100 мкм, что согласуется со средней толщиной рассчитанного обедненного ДПС (таблица 11). Следует отметить, что приповерхностный раствор становится светлее, чем в точке (1), скорее всего, за счет перемешивания этого раствора небольшими вихрями, развивающимися по механизму ЭО I [201, 202, 212]. В точке (3) у поверхности АМХ остаются лишь небольшие округлые темные участки, окруженные более светлой неравномерно окрашенной полосой. В пределах этой светлой полосы на видео видно вихревое движение жидкости, что свидетельствует об образовании вихревых кластеров размером 20 мкм и более (минимальный размер определяется возможностями используемого оборудования).

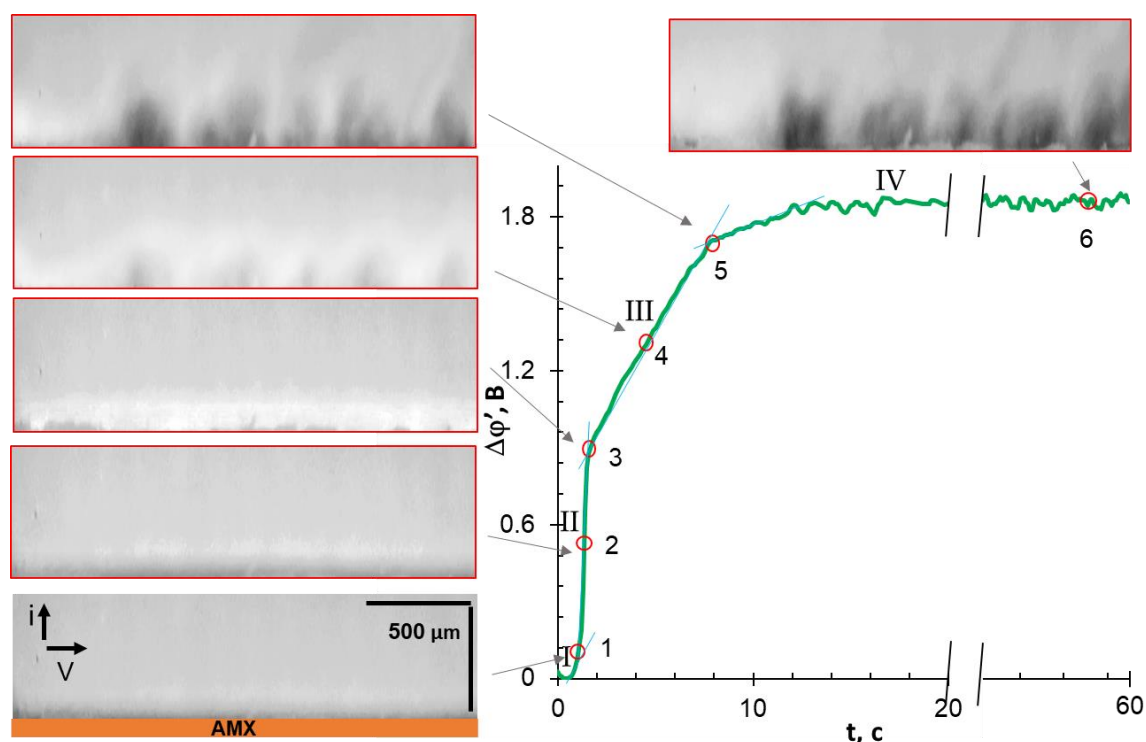


Рисунок 23 – Характерные точки ХП и соответствующие им кадры видео примембранного обедненного раствора. Данные получены в ячейке 2 для мембраны AMX в 0.02 М растворе NaCl; $i/i_{lim}^{Lev} = 4.0$ ($i = 13.56 \text{ mA cm}^{-2}$)

Укрупнение этих отдельных кластеров между точками (3) и (5) и, соответственно, поступление более концентрированного раствора из объема к мембране приводит к замедлению роста скачка потенциала в области III ХП. В точке (5) отдельные скопления вихрей объединяются в хаотические вихревые структуры, размеры и внешний вид которых незначительно меняются со временем в области IV, точка (6). Установление постоянной толщины вихревой ЭК зоны и постоянной скорости вращения вихрей является причиной достижения стационарных значений скачков потенциала в исследуемой системе.

Наблюдаемое развитие ЭК вихрей после включения тока находится в хорошем качественном согласии как с результатами визуализации возмущений концентрационного профиля, выполненными методом лазерной интерферометрии [213], так и с результатами двумерного математического моделирования [214; 215] исследуемой мембранной системы (рисунок 24). Расчеты выполнены³ с использованием 2D «базовой

³ Математическое моделирование осуществлено Маревым С.А. и Горобченко А.Д.

модели», основу которой составляет сцепленная система уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Навье-Стокса [216]. Данная модель успешно применяется для описания сверхпределного массопереноса в протяженных каналах обессоливания ЭД аппаратов. В нашем случае, мембрана имеет геометрически неоднородную (волнистую) поверхность, характеризующуюся удвоенной амплитудой, A , и длиной волны, B (рисунок 24а). Рассматривается область раствора между анионообменной мембраной (предполагаемой непроницаемой для катионов) и серединой канала обессоливания. Расчет выполнен для раствора NaCl с входной концентрацией 0.01 моль м^{-3} . Такая низкая концентрация взята для снижения времени счета до приемлемого [217]. Остальные входные параметры расчета брались равными параметрам экспериментальной системы (ячейка 2). Численное решение данной задачи было найдено методом конечных элементов с использованием коммерчески доступного программного пакета COMSOL Multiphysics 5.5.

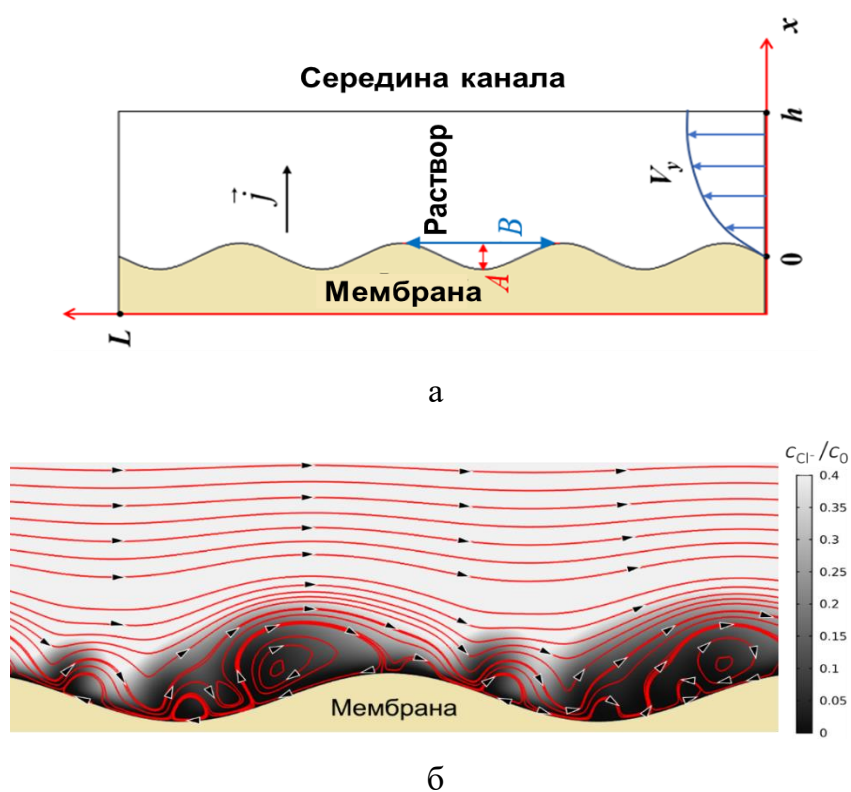


Рисунок 24 – Схематическое изображение моделируемой системы (а) и результаты математического моделирования (б) распределения концентрации ионов Cl^- у волнистой поверхности анионообменной мембраны АМХ в канале обессоливания ЭД. Линии красного цвета соответствуют линиям конвективного потока, направление которого показано черными стрелками. Параметры мембранной системы представлены в

Из проведенных расчетов следует, что толщина обедненного ДПС над впадинами достигает максимума, но является минимальной над вершинами «холмов» (выпуклостей) поверхности АМХ. Такое распределение толщины ДПС обуславливает более быстрое снижение концентрации раствора во впадинах при заданной сверхпредельной плотности тока. В этой зоне формируется область пространственного заряда, на который воздействует тангенциальная составляющая электрического поля. В результате у поверхности АМХ образуется достаточно сложная система парных вихрей, которые вращаются в противоположные стороны. В каждой паре вихрей имеется более крупный вихрь; скорость течения жидкости внутри него равна нулю, однако она нарастает по мере удаления от его центра и в конце концов становится равной скорости вынужденной конвекции раствора. Меньший из вихрей вращается в противоположную сторону. Раствор внутри этих вихрей перемешивается достаточно интенсивно, так что концентрацию электролита внутри него приближенно можно считать постоянной [195, 216, 218]. Образовавшиеся кластеры вихрей, которые определяют каплевидную форму затемненных обессоленных участков раствора, локализуются во впадинах поверхности и образуют периодическую структуру. Огибающее их вынужденное течение жидкости периодически приближается к поверхности АМХ над выпуклостями и отдалается от нее над кластерами вихрей, то есть, над впадинами. Соответственно, знак нормальной составляющей вынужденной конвекции меняется по продольной координате. Когда эта составляющая направлена из объема раствора к АМХ, раствор из ядра потока поступает к поверхности мембраны, где формируются области со сравнительно высокой концентрацией электролита. Напротив, если нормальная составляющая вынужденной конвекции направлена от поверхности к ядру потока, обедненный раствор отводится от мембраны. Вихревые кластеры почти неподвижны, однако имеются одиночные вихри, которые движутся под действием вынужденного течения. Такие вихри локализованы на той стороне «склона», где нормальная составляющая вынужденного течения направлена в сторону поверхности мембраны. Вынужденное течение сносит их по направлению ко дну впадины.

В случае, когда поверхность мембраны плоская и электрически однородная, кластеры ЭК вихрей под воздействием вынужденной конвекции раствора скользят вдоль поверхности мембраны [219, 220]. В частности, именно этим скольжением (чередованием «проплывающих» между измерительными зондами обессоленных и достаточно

концентрированных участков приповерхностного раствора) могут быть обусловлены осцилляции скачка потенциала, регистрируемые на ВАХ или ХП исследуемых ионообменных мембран [219, 220]. Кадры из видео (рисунок 25), полученные через заданные интервалы времени (0.25 с), позволяют заключить, что в случае волнистой поверхности АОМ сценарий эволюции вихревых структур является несколько иным.

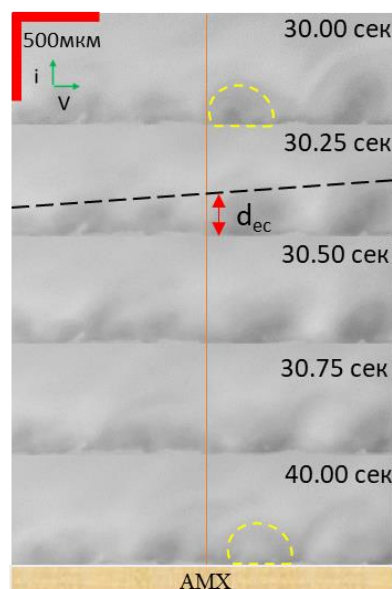


Рисунок 25 – Эволюция вихревых структур и концентраций электролита у поверхности анионообменной мембраны АМХ, визуализированная в 0.02 М растворах NaCl в стационарном состоянии мембранной системы при $i/i_{lim}^{Lev}=5$. Окуляр видеокамеры расположен перпендикулярно поверхности мембраны. Темной пунктирной линией указана граница зоны возмущенного ЭК приповерхностного раствора

Зоны наиболее обессоленного раствора (и, соответственно области пространственного заряда) формируются вблизи дна «долин» (впадин рельефа) поверхности АМХ. ЭК вихри, формирующиеся в этих зонах, выбрасывают обедненный раствор из впадин в ядро потока. В результате чего имеет место практически полное периодическое «размывание» зоны обессоленного раствора, на месте которой примерно через 0.7 с образуется новая обедненная зона. Причем, форма обессоленного участка приповерхностного раствора полностью повторяет форму предыдущего (не размывтого) участка. Именно эта периодичность возникновения и размывания ЭК вихрей является основной причиной осцилляций скачка потенциала, регистрируемых на ХП.

3.1.4 Взаимодействие каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп и электроконвекции

Известно [145, 201, 221], что подкисление обессоливаемого раствора (рисунки 21в,г), регистрируемого в сверхпределных токовых режимах параллельно с ХП (рисунки 21а,г), вызвано более высокой скоростью ДВ на границе АОМ/обедненный раствор по сравнению с границей КОМ/обедненный раствор. Как и ожидалось, начало этого подкисления совпадает с точкой τ ХП, возрастает с увеличением продолжительности ЭД, а затем достигает насыщения на участке IV хронопотенциограмм. Причиной такого насыщения является установление постоянных размеров вихревых кластеров и, соответственно, постоянной скорости доставки более концентрированного раствора из ядра потока к поверхности АОМ.

Известно, что интенсивная ДВ на границе АОМ/обедненный ДПС может уменьшать электроконвекцию [222, 223]. Действительно, катионы H^+ имеют электрический заряд, противоположный пространственному заряду, который образуется в приповерхностном растворе мембраны в сверхпределных токовых режимах, и поэтому уменьшают его плотность [224, 225]. В то же время вклад протонов в перенос электрического заряда в обедненном растворе NaCl вблизи поверхности АМХ относительно невелик (рисунок 20б). Поэтому, ДВ, по-видимому, не оказывает существенного влияния на интенсивность ЭК в этом растворе.

3.2 Растворы солей ортофосфорной и других многоосновных кислот

3.2.1 Вольтамперные характеристики

Необработанные ВАХ анионообменных мембран, например, мембраны АМХ (рисунок 26) в растворах, содержащих соли многоосновных кислот на первый взгляд имеют ту же форму, что и в растворах NaCl (рисунок 19).

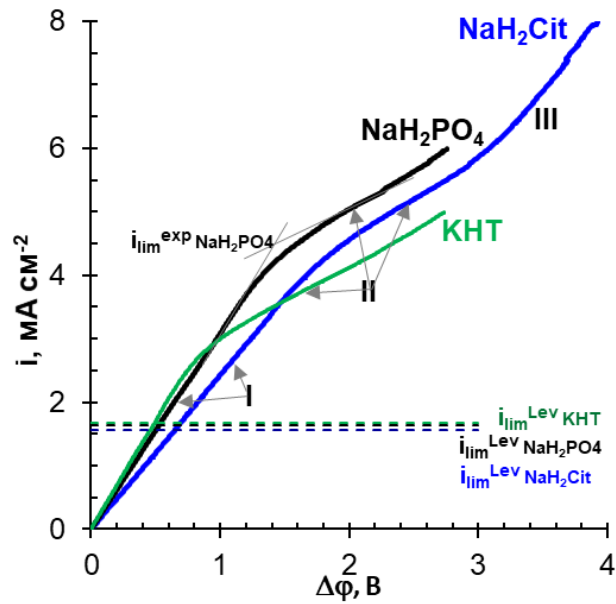


Рисунок 26 – ВАХ мембраны АМХ, полученная в 0.02 М растворах КНТ (рН 3.7), NaH_2PO_4 (рН 4.6) и NaH_2Cit (рН 4.0). Пунктирными линиями обозначены предельные плотности тока, рассчитанные по уравнению Левека (14). Данные получены в ячейке 1

Вместе с тем, в отличие от растворов сильных электролитов, экспериментальная предельная плотность тока i_{lim}^{exp} , найденная по пересечению касательных к начальному участку и к хорошо визуализируемому наклонному плато этих кривых, в несколько раз превышает значения i_{lim}^{Lev} , рассчитанные с использованием уравнений (14) и (16). Это кажущееся несоответствие связано с тем, что начальный участок ВАХ в случае амфолит содержащих растворов имеет особенности, которые не видны на необработанных кривых. Эти особенности становятся очевидными, если представить ВАХ в координатах i/i_{lim}^{Lev} от $\Delta\phi'$ и увеличить масштаб (рисунок 27). Действительно, при приближении i к i_{lim}^{Lev} можно наблюдать небольшое уменьшение наклона зависимости i/i_{lim}^{Lev} от $\Delta\phi'$ на ВАХ, полученных в растворах исследованных солей многоосновных кислот (рисунок 27а).

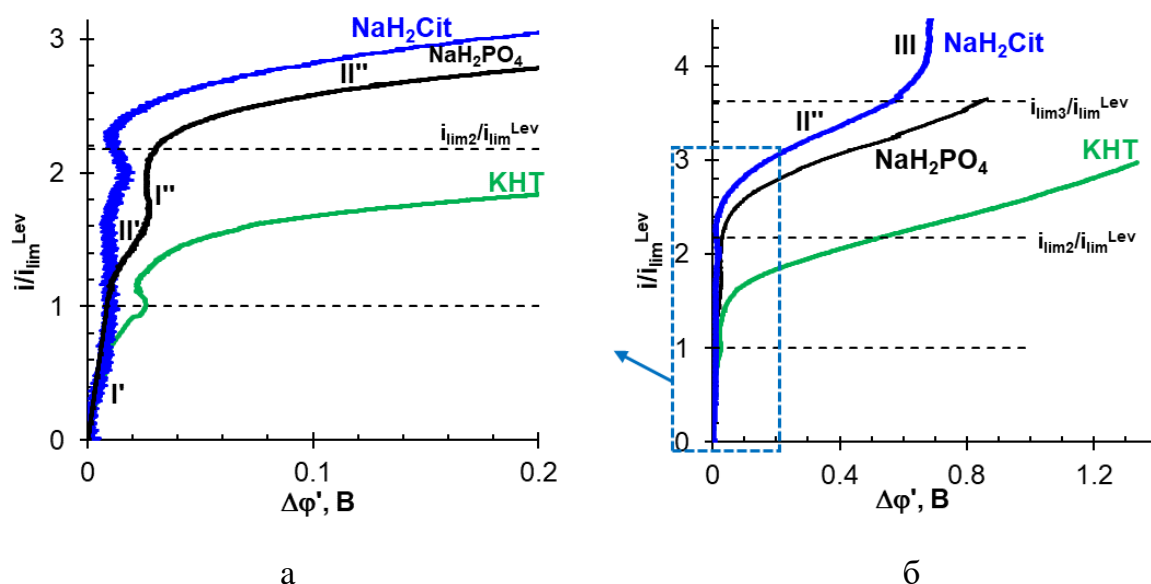


Рисунок 27 – Скорректированные ВАХ мембраны АМХ в 0.02 М растворах (рН 3.7), NaH_2PO_4 (рН 4.6) и NaH_2Cit (рН 4.0). Токи нормированы на i_{lim}^{Lev} (таблица 11), рассчитанные для каждого электролита по уравнениям (14), (16). Данные получены в ячейке 1

При $0.5 < i/i_{lim}^{Lev} < 2.3$ на ВАХ выявляется участок с отрицательным наклоном (отрицательное дифференциальное электрическое сопротивление) (рисунок 27а). Участок с хорошо заметным наклонным плато II'' ВАХ лежит в области плотностей тока, превышающих i_{lim}^{Lev} в 2 (NaH_2PO_4 , КНТ) или 3 (NaH_2Cit) раза. Подобные ВАХ, содержащие несколько наклонных плато, наблюдались многими исследователями [123, 143, 194] в системах с анионообменными мембранами в растворах солей винной, малеиновой, лимонной кислот или других амфолитов. Многие из них столкнулись с трудностями при правильном определении предельного тока, необходимого для выбора оптимальных токовых режимов ЭД процессов. Для выяснения причин этих трудностей рассмотрим далее механизм ионного транспорта, включающего генерацию ионов H^+ , OH^- , а также причины появления двух наклонных плато на ВАХ АОМ в растворах солей многоосновных кислот.

3.2.2 «Диссоциация кислоты» как механизм генерации протонов и ионов гидроксила в амфолитсодержащих мембранных системах

Неявно выраженное плато II' и резкое возрастание плотности тока между

областями II' и II'' ВАХ, наблюдаемое в системах с растворами NaH_2PO_4 , КНТ и NaH_2Cit , в основном обусловлено механизмом, который (для краткости) мы будем в дальнейшем обозначать термином «диссоциация кислоты» (ДК). Рисунок 28 демонстрирует схему этого механизма.

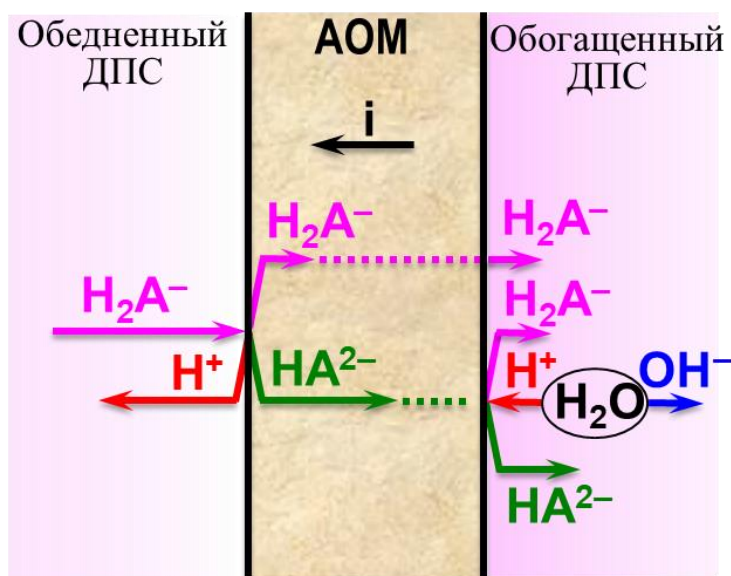


Рисунок 28 – Схема генерации ионов H^+ и OH^- в системах АОМ/раствор соли двухосновной кислоты, H_2A

Под действием электрического поля однозарядные анионы многоосновной (для определенности, двухзарядной) кислоты попадают в АОМ и часть из них диссоциирует там с образованием протона и двухзарядного аниона. Протоны исключаются из мембраны благодаря эффекту Доннана [193] в виде коионов. В результате рН внутреннего раствора в АОМ становится на несколько единиц выше по сравнению с внешним раствором [226].

Отметим, что эффект Доннана приводит к подщелачиванию внутреннего раствора АОМ даже в отсутствие электрического поля. Это подтверждается результатами определения констант ионизации слабоосновных фиксированных групп АОМ, выполненных методом рамановской спектроскопии [227], а также полученными нами результатами цветовой индикации рН (рисунок 29) объема мембраны АМХ, которую уравнивали с 0.01 М и 0.001 М растворами КНТ (рН 3.7). После добавления цветового индикатора рН раствор, в котором находилась мембрана, приобретал красный цвет. В то же время в 0.01 М растворе КНТ АМХ окрашивалась в сине-серый цвет, что соответствует рН 8 – 9 внутри мембраны. Разбавление раствора КНТ в 10 раз (до

концентрации 0.001 М) привело к сдвигу рН еще на 2 единицы в щелочную область внутри АМХ благодаря усилению Доннановского исключения с разбавлением внешнего раствора. Уменьшение концентрации амфолита в обедненном растворе под действием электрического поля (явление концентрационной поляризации) является равнозначным разбавлению внешнего раствора. Поэтому доннановское исключение протонов из объема мембраны увеличивается с увеличением плотности тока.

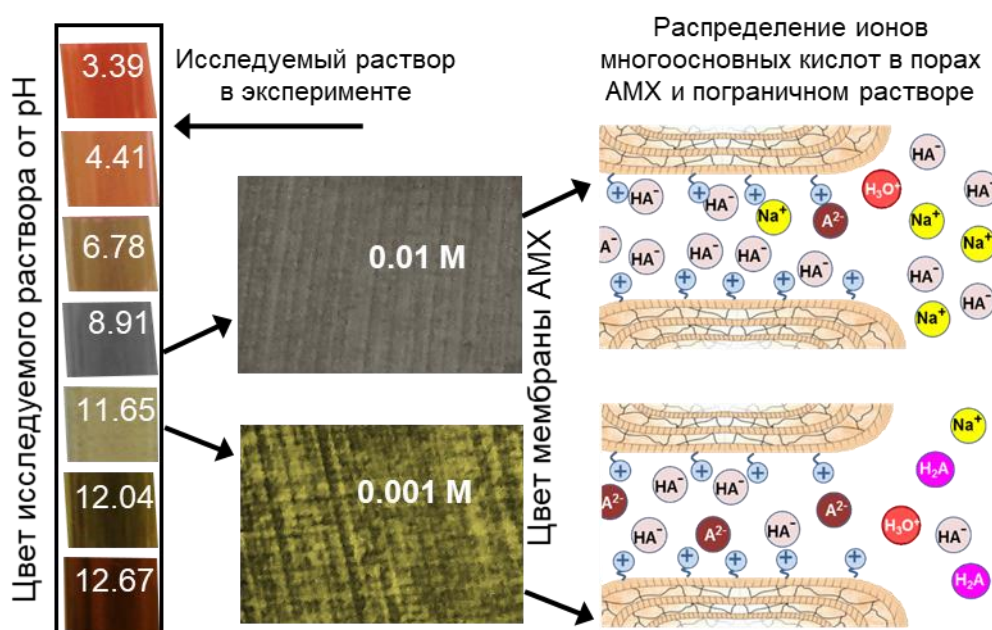


Рисунок 29 – Результаты цветовой индикации рН объема мембраны АМХ, уравновешенной с 0.01 М и 0.001 М растворами КНТ (рН 3.7), и схематическое изображение компонентов двухосновной кислоты в порах АОМ и за их пределами в зависимости от концентрации раствора соли NaHA

Депротонирование поступающего в мембрану аниона, $\text{HA}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ сопровождается увеличением его электрического заряда (по абсолютной величине) и приводит к переносу через АОМ большего количества зарядов тем же числом анионов. Таким образом, часть заряда в АОМ переносится двухзарядными (или даже трехзарядными) анионами. При выходе из мембраны в соседний обогащенный раствор двухзарядные анионы вновь попадают в более кислую среду, что и определяет их частичное протонирование (рисунок 28). Результатом этого процесса является

образование OH^- ионов на границе мембрана/обогащенный раствор. Таким образом, процессы генерации ионов H^+ и OH^- в амфолитсодержащих мембранных системах разделены в пространстве [199]: на границе обедненный раствор/АОМ происходит генерация протонов, а на границе АОМ/обогащенный раствор – гидроксид-ионов.

В последующих разделах приведены доказательства реализации этого механизма в исследуемых мембранных системах, а также рассмотрены факторы, которые влияют на его реализацию.

3.2.3 Влияние «диссоциации кислоты» на массоперенос и вольтамперные характеристики

Рассмотрим систему $\text{AMX}/\text{NaH}_2\text{PO}_4$. В дополнение к ВАХ для этой системы были получены парциальные потоки всех анионов фосфорной кислоты в мембране и в обедненном примембранном растворе в зависимости от приведенного скачка потенциала (рисунок 31). Эти данные сопоставлены с результатами расчета (рисунки 30), с использованием 1D математической модели [228]. Модель основана на уравнениях Нернста-Планка и принимает во внимание протекание реакций протонирования-депротонирования в мембране и прилегающих к ней пограничных диффузионных слоях.

Результаты расчетов, проведенных для мембранной системы в условиях установившегося равновесия, показывают, что при токах меньше предельного (случай $i/i^{Lev}_{lim} = 0.5$ на рисунке 30а) величина C_s сравнима с концентрацией электролита в объеме раствора, C_b .

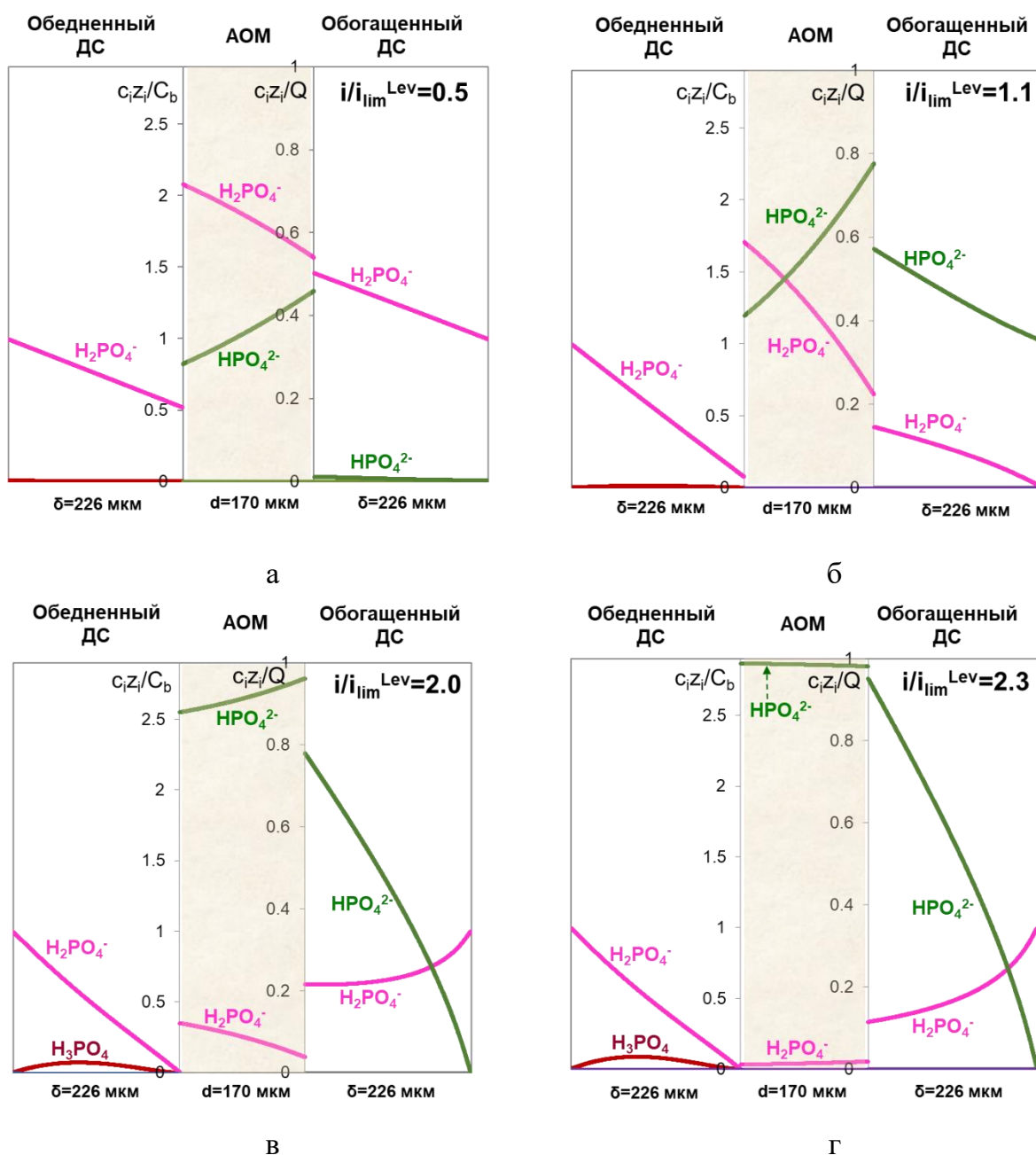


Рисунок 30 - Безразмерные концентрационные профили отдельных компонентов раствора NaH_2PO_4 в анионообменной мембране АМХ и прилегающих к ней диффузионных слоях в стационарном состоянии при плотностях тока i/i_{lim}^{Lev} : 0.50 (а); 1.00 (б); 2.00 (в); 2.25 (г). В случае ионов для расчетов использованы эквивалентные концентрации, $z_i c_i$; в случае нейтральных молекул фосфорной кислоты использована молярная концентрация, c_i

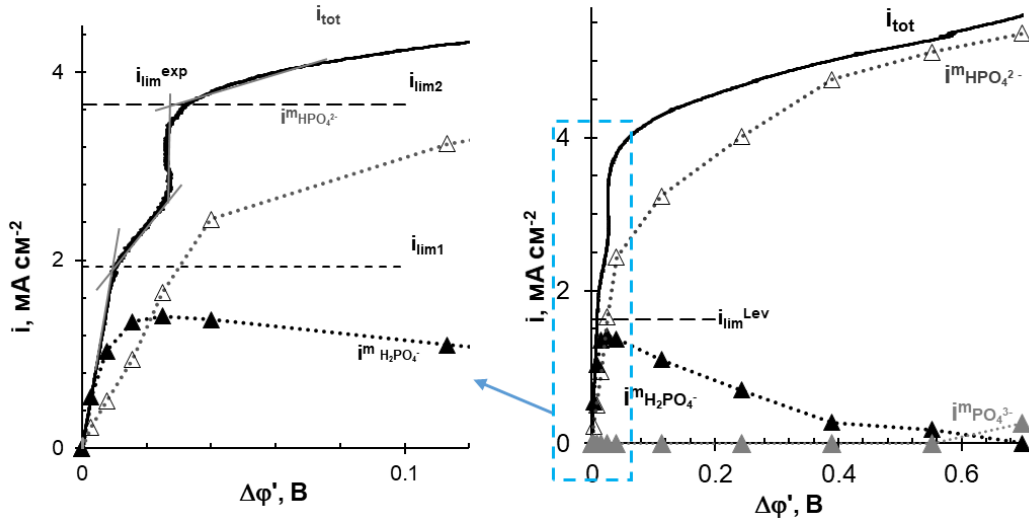
Скорость генерации протонов на межфазной границе невелика, поэтому концентрация ионов H^+ в обедненном ДПС мала (рисунок 30а), и практически единственным переносчиком заряда в этом ДПС являются анионы H_2PO_4^- . Внутри

мембраны эти анионы доминируют, однако около 5 % электрического заряда переносится ионами HPO_4^{2-} . Увеличение плотности тока до значений $i/i_{lim}^{Lev} \approx 1$ (рисунок 30б) ведет к существенному снижению приповерхностной концентрации, C_s ($C_s = 8 \cdot 10^{-2} C^0$) по сравнению с ядром потока, что стимулирует дополнительное доннановское исключение протонов из приповерхностного слоя мембраны. В результате рН внутреннего раствора растет до значений 6.8 (граница АМХ/ обедненный ДПС) и 7.4 (граница АМХ/ обогащенный ДПС); концентрация в нем ионов HPO_4^{2-} увеличивается, и их доля в переносе заряда внутри мембраны достигает 27 %. Количество протонов, поступающих в обедненный ДС растет, но их вклад в перенос заряда все еще остается незначительным по сравнению с анионами H_2PO_4^- и составляет 15 %. При токе $i/i_{lim}^{Lev} = 2.0$ (рисунок 30в), величина $C_s = 4 \cdot 10^{-4} C_b$. Доля ионов HPO_4^{2-} в переносе заряда внутри мембраны увеличивается до 90 %. При этом в обедненном ДПС протоны переносят до 49% заряда. Внутри этого слоя формируются концентрационные профили протонов и ортофосфорной кислоты, образовавшейся в результате реакций протонирования ионов HPO_4^{2-} (рисунок 30в). Дальнейший рост плотности тока (рисунок 30г) приводит к последующему уменьшению C_s и практически полному переводу объема мембраны в форму двухзарядных анионов HPO_4^{2-} .

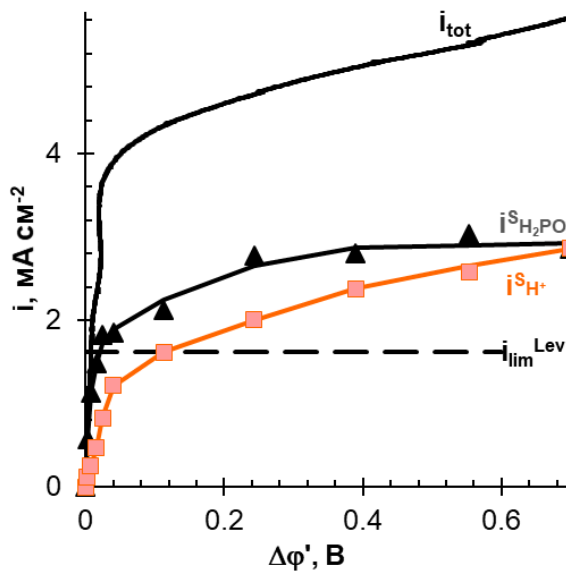
Существенное снижение приповерхностной концентрации NaHPO_4 при $i = i_{lim}^{Lev}$ приводит к увеличению сопротивления системы и возникновению предельной плотности тока, природа которой такая же, как и в случае сильных электролитов [144, 228] (раздел 3.1). Увеличение сопротивления проявляется в появлении на ВАХ небольшого наклонного плато в районе 0.02 – 0.04 В (увеличенный начальный участок рисунка 27а).

Расчет этой первой предельной плотности тока в предположении, что она равна i_{lim}^{Lev} , найденному по уравнению (14), дает величину 1.64 mA cm^{-2} , тогда как экспериментальное значение, определенное методом пересечения касательных, составляет около 1.93 mA cm^{-2} . Различие должно быть связано с вкладом ионов H^+ в перенос заряда в обедненном растворе и с эффектом экзальтации. Также, как и в случае раствора NaCl он обусловлен дополнительным электрическим полем ионов H^+ , появляющихся на границе АОМ/обедненный раствор, которое притягивает ионы H_2PO_4^- и увеличивает их поток [229]. Поскольку парциальный ток (рисунок 31б) и числа переноса (рисунок 32б) ионов H^+ в обедненном растворе становятся значительными при $i \approx i_{lim}^{Lev}$ ($i_{H^+}^s = 0.26 \text{ mA cm}^{-1}$), число переноса H^+ и эффект экзальтации могут дать

увеличение примерно на 17% ($i_{lim1}=1.93 \text{ mA cm}^{-2}$). При дальнейшем увеличении напряжения/тока эффект экзальтации усиливается, что является основной причиной увеличения парциального потока ионов H_2PO_4^- в обедненном растворе (рисунок 31б).



a



б

Рисунок 31 – Экспериментальные суммарная плотность тока (i_{tot}) и парциальные плотности токов анионов фосфорной кислоты $i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^m$, $i_{\text{HPO}_4^{2-}}^m$, $i_{\text{PO}_4^{3-}}^m$ в мембране АМХ (а), а также парциальные токи однозарядных анионов ($i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^s$) и протонов ($i_{\text{H}^+}^s$) в обессоленном растворе у поверхности мембраны АМХ (б) в зависимости от приведенного скачка потенциала. Данные получены в 0.02 М растворе NaH_2PO_4 (рН 4.6) с использованием ЭД ячейки 1

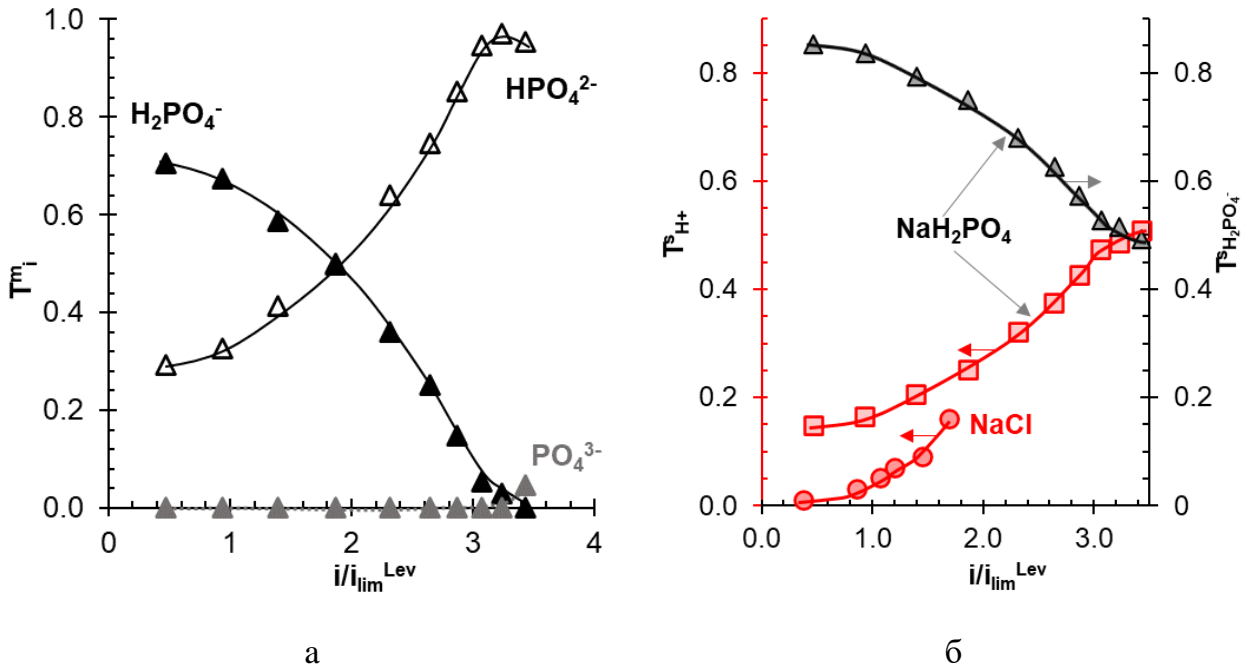


Рисунок 32 –Эффективные числа переноса противоионов в мембране АМХ, T^m_i , (а) а также ионов H^+ ($T^s_{H^+}$) и $H_2PO_4^-$ ($T^s_{H_2PO_4^-}$) в обедненном растворе (б), прилегающем к мембране АМХ, в зависимости от суммарной плотности тока, нормированной на i_{lim}^{Lev} . Данные получены в 0.02 М растворах NaCl (рН 5.6) и NaH_2PO_4 (рН 4.6) с использованием ЭД ячейки 1

Увеличение плотности тока выше значения i_{lim}^{Lev} обеспечивается диссоциацией однозарядных анионов $H_2PO_4^-$ на границе раздела обедненный раствор/мембрана (рисунок 31б). При этом плотность тока аниона $H_2PO_4^-$ в мембране проходит через максимум примерно при $\Delta\varphi'=0.02$ В, а затем уменьшается с ростом $\Delta\varphi'$ (рисунок 31а). Соответственно число переноса этих ионов в мембране, $T^m_{H_2PO_4^-}$, уменьшается, а число переноса двухзарядных анионов в мембране, $T^m_{HPO_4^{2-}}$, увеличивается (рисунок 32а). В то же время плотность тока протонов (рисунок 31б) и их число переноса $T^s_{H^+}$ в обедненном растворе (рисунок 31б) быстро возрастают. Соответственно снижаются числа переноса анионов фосфорной кислоты ($T^s_{H_2PO_4^-}$) в примембранном растворе, равные выходу по току целевого компонента – P^V .

Важным обстоятельством является то, что реакция депротонирования (диссоциации) анионов многоосновных кислот на границе АОМ/обедненный раствор может протекать при любой плотности тока, в том числе $i < i_{lim}^{Lev}$. Последнее невозможно в случае сильных электролитов, для которых, как уже упоминалось

(раздел 3.1), характерно достаточно низкое пороговое значение концентрации соли на поверхности мембраны (около 10^{-5} М), которое должно быть достигнуто для «включения» механизма ДВ.

Эксперименты показывают, что при $i/i_{lim}^{Lev} = 0.5$ число переноса протонов в обедненном ДПС ($T_{H^+}^s$) равно 0.15 и 0.02 для растворов NaH_2PO_4 и $NaCl$ соответственно (рисунок 32б). Отметим, что при такой плотности тока эффективные числа переноса анионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} в мембране АМХ равны 0.7 и 0.3 соответственно (рисунок 32а). Это означает, что даже при такой относительно низкой плотности тока значительная часть анионов $H_2PO_4^-$ диссоциирует с образованием ионов H^+ и HPO_4^{2-} при вхождении в мембрану АМХ.

С увеличением плотности тока число переноса протонов в обедненном растворе растет как в случае $NaCl$ (рисунок 20б), так и в случае NaH_2PO_4 (рисунок 32б). Более сильное исключение ионов H^+ из АОМ за счет эффекта Доннана приводит к более высокому рН на стороне мембраны, обращенной к обедненной ДПС, и к более легкой диссоциации однозарядных анионов кислоты.

Как и предсказывают результаты расчетов по модели (рисунок 30), рост значений $T_{H^+}^s$ с увеличением плотности тока в системе АОМ/ NaH_2PO_4 замедляется при $i/i_{lim}^{Lev} \gg 2$, когда доля однозарядных анионов $H_2PO_4^-$ в мембране становится близкой к нулю. В рассматриваемом эксперименте это происходит при $i/i_{lim}^{Lev} > 2.6$ (рисунок 32б), т. е. в диапазоне токов, соответствующем хорошо визуализируемому наклонному плато ВАХ (рисунок 31а). Таким образом, эта плотность тока является критической в том смысле, что перенос заряда через мембрану ионами HPO_4^{2-} достигает своего максимума. Он обусловлен тем, что прирост скачка потенциала в некотором интервале значений после полного перевода мембраны в форму HPO_4^{2-} не сопровождается ни появлением новых носителей заряда, ни существенным приростом сопряженной конвекции, что приводит к увеличению сопротивления системы и появлению наклонного плато. Последнее можно отнести ко второй предельной плотности тока i_{lim2}^{exp} .

Об образовании трехзарядных PO_4^{3-} и их участии в переносе заряда через мембрану свидетельствует экспериментально наблюдаемый парциальный ток анионов PO_4^{3-} через мембрану АМХ в диапазоне токов (3.0 – 3.5) i/i_{lim}^{Lev} (рисунок 31а). Однако вклад этих ионов остается очень низким даже при наложении достаточно высокого напряжения (3 В

без вычета омической составляющей) (рисунок 32а). Причины появления в мембране анионов PO_4^{3-} рассмотрены в следующих разделах.

3.2.4 Факторы, влияющие на скорость генерации протонов по механизму «диссоциация кислоты»

3.2.4.1 Природа амфолитов

Рисунок 33 демонстрирует, что число переноса протонов в обедненном примембранном растворе, количественно характеризующее скорость генерации этих ионов, увеличивается в ряду $\text{NaCl} < \text{NaHT} < \text{NaH}_2\text{PO}_4 < \text{NaH}_2\text{Cit}$ (при $i/i_{im}^{Lev} = 1.5$). По-видимому, указанный выше порядок объясняется тем, что основной причиной увеличения тока в исследуемых амфолит содержащих системах является генерация ионов H^+ и участие этих ионов в переносе заряда в обедненном диффузионном слое, который контролирует падение скачка потенциала в системе.

Выделяют две группы констант, характеризующих свойства амфолита, которые влияют на скорость генерации ионов H^+ . Первая группа – это термодинамические равновесные константы pK_{ai} ; вторая, кинетические константы скорости реакций протонирования-депротонирования (раздел 2.1.1). Значения k'_2 (таблица 6), определяющие скорость генерации протонов при депротонировании (диссоциации) однозарядных анионов амфолита по второй ступени диссоциации, достаточно высоки для всех исследованных растворов солей многоосновных кислот: даже минимальное значение, относящееся к H_2PO_4^- ($6 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$), очень велико. При этом экспериментально найденные вклады протонов в перенос заряда для исследованных мембранных систем существенно различаются (рисунок 33). Причиной являются разные соотношения значений pK_{ai} по 1-й и 2-й ступеням, которые определяют соотношение мольных долей одно- и двухзарядных анионов многоосновных кислот в растворе и в АОМ. Так, в случае соли винной кислоты внешний раствор (рН 3.7) содержит около 50 % двухзарядных противоионов T^{2-} . При этом, по нашим оценкам, выполненным с привлечением значений pK_{ai} по математической модели, описанной в [139], значительная часть ионообменной емкости мембраны (около 90 %, таблица 13) занята анионами T^{2-} даже при $i = 0$.

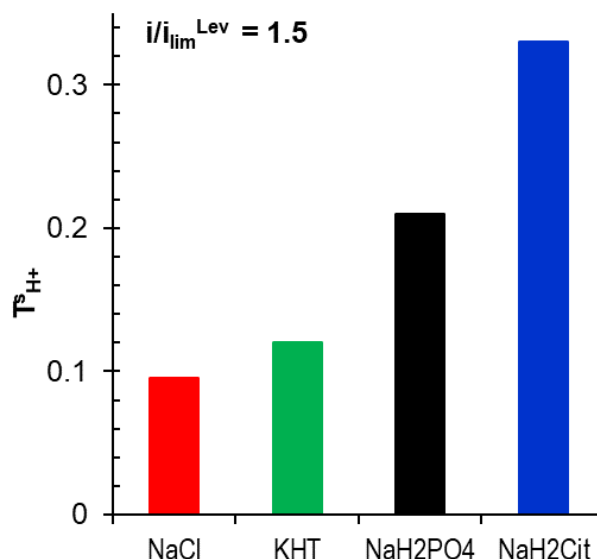


Рисунок 33 – Эффективные числа переноса протонов в обедненном диффузионном слое у поверхности мембраны АМХ, при электродиализной переработке 0.02 М растворов исследуемых электролитов. Данные получены в ЭД ячейке 1 при $i = 1.5i_{lim}^{Lev}$

Это значит, что насыщение АОМ анионами T^{2-} будет достигнуто при относительно низком значении i/i_{lim}^{Lev} . Для сравнения, в случае NaH_2PO_4 при $i = 0$ только 40 % ионообменной емкости занимают двухзарядные анионы (таблица 13), т. е. насыщение этими ионами должно достигаться при более высоком значении i/i_{lim}^{Lev} .

Таблица 13 – Эквивалентные анионов многоосновных кислот в мембране АМХ, рассчитанные с использованием уравнений, описывающих равновесия между реакциями протонирования и депротонирования по трем ступеням диссоциации с учетом значений pK_{ai}

0.02 М раствор	$(pK_{a2} - pK_{a1})/2$	рН раствора	*Эквивалентная доля при $i = 0$, %			*Эквивалентная доля при $i = 0.9i_{lim}^{Lev}$, %		
			H_2A^-	HA^{2-}	A^{3-}	H_2A^-	HA^{2-}	A^{3-}
NaH ₂ Cit	0.82	4.0±0.1	3.2	70.6	26.2	2.7	68.1	29.2
NaH ₂ PO ₄	2.55	4.6±0.1	61.8	38.2	-	27.1	72.9	-
NaHT	0.68	3.7±0.1	7.1	92.9	-	2.4	97.6	-

* Содержание анионов (в г-эквивалентах) рассчитано в приповерхностном тонком слое мембраны, находящемся в равновесии с обедненным граничным раствором, концентрация электролита в котором принята равной 0.1 c_0 .

Поскольку для всех исследованных амфолитов реакции диссоциации кислоты по второй ступени протекают быстро, можно ожидать, что ее скорость зависит от наличия вакансий в ионообменной емкости мембраны для образующихся двухзарядных анионов. Когда мембрана насыщается этими анионами, скорость диссоциации однозарядных анионов существенно снижается. Степень насыщения ионообменной емкости АОМ двухзарядными анионами в основном зависит от pK_{ai} реакций диссоциации, протекающих по первой и второй ступеням.

Важно подчеркнуть, что сдвиг рН между внешним и внутренним раствором мембраны определяется величиной фиксированного электрического заряда матрицы (ионообменной емкостью мембраны) и не зависит от природы амфолита. Поэтому можно ожидать, что чем меньше $(pK_{a2}-pK_{a1})/2$, тем больше будет мольная доля двухзарядного аниона в мембране при одинаковой концентрации однозарядного аниона кислоты в примембранном растворе. Действительно, эта корреляция имеет место при низких плотностях тока (таблица 13, $i=0$). Однако при высоких плотностях тока это не так: из-за относительно близких значений pK_{a2} и pK_{a3} для лимонной кислоты (4.76 и 6.40 соответственно) мольная доля анионов HA^{2-} при высоких плотностях тока оказывается меньше, чем в случае NaH_2PO_4 (таблица 13). Это кажущееся противоречие может быть обусловлено допущениями, принятыми при осуществлении оценок. Действительно, в случае $i=0.9i_{lim}^{Lev}$ предполагается, что концентрация соли в приповерхностном слое раствора равна $0.1c_0$ (c_0 – концентрация электролита в объеме раствора), и предполагается равновесие между тонкими пограничными слоями в растворе и мембране. Концентрация ионов H^+ в мембране (то есть рН внутреннего раствора) определяется уравнением Доннана. Известно, что эффект Доннана возрастает с уменьшением концентрации приповерхностного раствора. Поэтому с увеличением тока сдвиг рН растет за счет более сильного выброса ионов H^+ из мембраны.

Для дальнейшего обсуждения существенно, что на третьей ступени протонирования-депротонирования (диссоциации) значение k_2 велико только для лимонной кислоты. Для фосфорной кислоты третья ступень (депротонирование двухзарядного аниона HPO_4^{2-}) – представляет собой медленную химическую реакцию, $k_2' = 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Винная кислота характеризуется только двумя ступенями диссоциации.

3.2.4.2 pH перерабатываемого раствора

На рисунке 34 показаны вольтамперные характеристики мембраны АХ, полученные при разных pH обессоливаемого (концентрируемого) 0.02 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$.

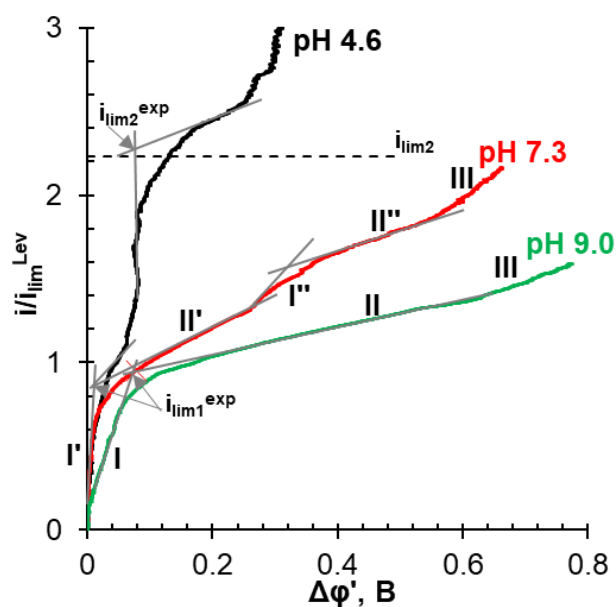


Рисунок 34 – Скорректированные вольтамперные характеристики мембраны АХ, полученные при обессоливании (концентрировании) 0.02 М растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с pH 4.6, 7.3 и 9.0. Токи нормированы на i_{lim}^{Lev} , рассчитанные по уравнениям (14), (16). Данные получены в ячейке 1

Наши оценки, выполненные с использованием pK_{ai} (таблица 12), показывают: в растворе с pH 9.0 содержится всего 1.55 % однозарядных H_2PO_4^- анионов, которые могут участвовать в генерации протонов по механизму ДК. Следовательно, вклад этих анионов в увеличение тока сверх i_{lim}^{Lev} должен быть незначительным. Форма ВАХ в этом случае в основном определяется явлениями, обусловленными переносом двухзарядных анионов HPO_4^{2-} , содержание которых в исходном растворе составляет 98.41 %. Как уже обсуждалось, попадание этих анионов в мембрану не приводит к генерации протонов и трехзарядных анионов PO_4^{3-} по механизму ДК из-за очень низкой константы скорости диссоциации по третьей ступени. Поэтому ВАХ в растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с pH 9.0 имеют те же характерные участки I, II, III, что и ВАХ, полученные в растворах сильных электролитов.

Раствор с рН 7.3 содержит 44.2 % анионов H_2PO_4^- и 55.8 % анионов HPO_4^{2-} . Оба аниона попадают в мембрану. Однако в образовании протонов и двухзарядных анионов фосфорной кислоты по механизму ДК участвуют только однозарядные анионы. Доннановское исключение протонов из мембраны приводит к увеличению проводимости обедненного раствора. В результате наклон области I' в растворе с рН 7.3 уменьшается по сравнению со случаем рН 4.6. Вольтамперная характеристика (рН 7.3) содержит два наклонных плато. Значение i_{lim1}^{exp} , найденное по пересечению касательных к областям I' и II', близко к i_{lim}^{Lev} . Значение i_{lim2}^{exp} , найденное пересечением касательных к областям I'' и II'', превышает i_{lim}^{Lev} на 46 %.

Раствор с рН 4.6 содержит 99.40 % однозарядных анионов H_2PO_4^- и только 0.25 % двухзарядных анионов HPO_4^{2-} . Форма ВАХ в этом случае аналогична кривым, полученным для мембраны АМХ и других исследованных мембран (рисунок 31) при том же значении рН. Интерпретация формы ВАХ, полученных в таком растворе, уже была сделана в разделе 3.2.1. Удвоение электрического заряда анионов H_2PO_4^- при попадании их в мембрану в основном вызывает более чем двукратное увеличение i_{lim2}^{exp} по сравнению с i_{lim}^{Lev} .

Растворы с рН < 4 содержат смесь анионов H_2PO_4^- с молекулами фосфорной кислоты. Считается, что молекулярная форма амфолита не переносится через АОМ. Это свойство H_3PO_4 уже используют, специально подкисляя перерабатываемые растворы, чтобы отделить многоосновные кислоты от минеральных примесей [230, 231]. Однако не исключено, что дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования с учетом констант протонирования-депротонирования многоосновных кислот и их анионов [194, 228] покажут, что процессы переноса ионов в таких системах более сложны, чем это представляется сейчас.

Полученные фундаментальные знания позволяют предложить практическую рекомендацию для совершенствования ЭД переработки фосфат содержащих растворов. Значение рН перерабатываемых растворов по возможности, следует увеличить с 4.6 (доминирующий анион H_2PO_4^-) до 9.0 (доминирующий анион HPO_4^{2-}). Как отмечалось выше, анионы HPO_4^{2-} не подвергаются депротонированию в АОМ по механизму ДК. Поэтому увеличение измеряемой плотности тока без роста переноса по целевому компоненту будет исключено. Предельный ток, являющийся верхней границей для обеспечения максимальных выходов по току, нетрудно будет определить по

единственному наклонному плато на экспериментальной вольтамперной характеристике мембранного пакета ЭД.

3.2.4.3 Ионообменная емкость мембраны

На рисунке 35 представлены вольтамперные характеристики мембран AX и AMX-Sb, а также зависимости парциальных токов протонов в обедненном растворе у поверхности мембран от суммарной плотности тока, нормированной на i_{lim}^{Lev} . Обе анионообменные мембраны изготовлены из аналогичных материалов и имеют одинаковую толщину (таблица 9). Однако ионообменная емкость мембраны AX на 44 % выше по сравнению с мембраной AMX-Sb.

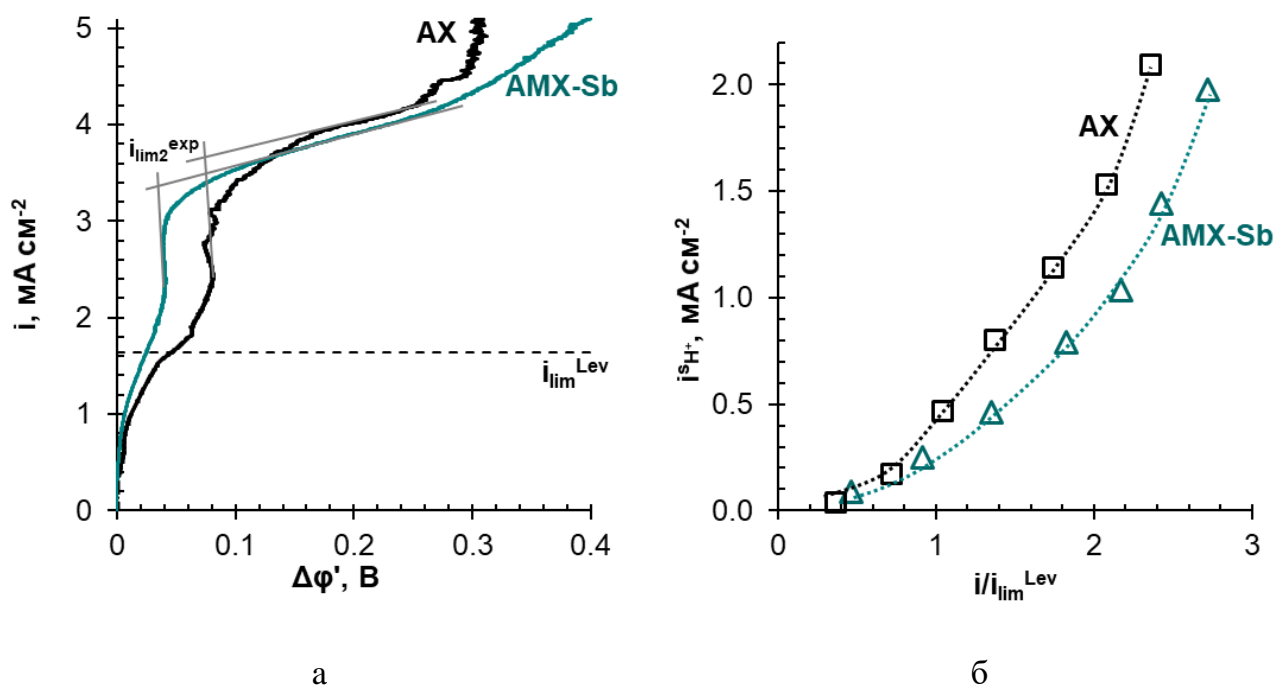


Рисунок 35 – Скорректированные вольтамперные характеристики мембран AX и AMX-Sb (а), а также зависимости парциальных токов протонов ($i^{s_{H^+}}$) в обедненном растворе у поверхности мембран от суммарной плотности тока, нормированной на i_{lim}^{Lev} (б).

Данные получены в ЭД ячейке 1 при обессоливании (концентрировании) 0.02 М раствора NaH_2PO_4 с pH 4.6

Как известно [193], доннановское исключение коионов (в нашем случае протонов и Na^+) усиливается с увеличением обменной емкости мембраны. Поскольку это явление

играет ключевую роль в реализации механизма ДК, можно ожидать, что увеличение обменной емкости будет приводить к более интенсивному депротонированию аниона многоосновной кислоты при его попадании в АОМ. Действительно, из рисунка 35а следует, что парциальный ток протонов в обедненном пограничном слое вблизи мембраны АХ выше, чем в случае мембраны АМХ-Sb. Кроме того, значение второго предельного тока i_{lim2}^{exp} (найденного по точке пересечения касательных, как показано на рисунке 35а) для мембраны АХ оказывается выше, по сравнению с мембраной АМХ-Sb. Однако на генерацию протонов по механизму ДК и, соответственно, на форму ВАХ может влиять не только ионообменная емкость мембран, но и некоторые другие факторы (например, природа фиксированных групп, размер и конфигурация пор и др.). Для учета этих возможных корреляций необходимо разработать достаточно сложную математическую модель и провести эксперименты не с коммерческими, а со специально сконструированными АОМ.

3.2.5 Конкуренция между механизмами «диссоциации кислоты» и «диссоциации воды»

Как уже отмечалось в разделах 3.1.1 и 3.2.1-3.2.4, развитие механизмов «диссоциации кислоты», ДК и «каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп мембран», ДВ, которые могут являться причиной генерации ионов H^+ в мембранных системах, содержащих анионы многоосновных кислот, во многом зависит от кинетических констант скорости (k'_2) реакций протонирования депротонирования амфолитов (таблица 6) или фиксированных групп мембран. Чем выше значение константы скорости лимитирующей стадии, тем выше вероятность этой химической реакции среди других возможных. В случае исследованных многоосновных кислот предельные константы скорости реакций протонирования-депротонирования равны $5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (H_3PO_4), 2 c^{-1} (H_2T) и $3 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$ (H_3Cit), а константа скорости диссоциации воды в свободном растворе составляет $2.5 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Следовательно, автопротолиз воды не может способствовать генерации протонов по механизму ДК.

Конкуренция между механизмами ДК и ДВ возможна при соблюдении как минимум двух условий: (1) константа скорости лимитирующей стадии образования ионов H^+/OH^- с участием фиксированных групп мембраны должна иметь такой же или более высокий порядок по сравнению с реакциями диссоциации анионов многоосновных

кислот в растворе; (2) напряженность электрического поля на границе АОМ/разбавленный раствор должна быть достаточно высокой. Что касается условия (1), то четвертичные аминогруппы не обладают каталитической активностью в отношении реакции диссоциации воды. Однако в этой реакции могут участвовать вторичные и третичные аминогруппы (которые в небольшом количестве всегда содержатся в исследуемых мембранах). Константы скорости депротонирования этих групп близки к 10^{-1} с^{-1} и 1 с^{-1} соответственно [200]. Это означает, что механизм ДВ оказывается более предпочтительным по сравнению с диссоциацией анионов фосфорной кислоты по третьей ступени: $\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$, но может конкурировать с диссоциацией анионов винной кислоты по второй ступени: $\text{HT}^- \rightarrow \text{T}^{2-}$. Для лимонной кислоты этот механизм маловероятен до тех пор, пока все двухзарядные анионы этой кислоты не станут трехзарядными внутри АОМ.

Результаты анализа спектров электрохимического импеданса (рисунки 36-39), полученные для мембраны АМХ в 0.02 М растворах NaCl, KCl (сильные электролиты), а также КНТ, NaH_2PO_4 и NaH_2Cit (амфолиты) [232], подтверждают справедливость этих предположений.

Эти спектры (СЭИ) состоит из трех основных частей: высокочастотной арки, арки импеданса Варбурга конечной длины, который проявляется на низких частотах, и среднечастотной арки Геришера, появление которой указывает на наличие в исследуемой системе химической реакции, которая является источником появления новых носителей электрического заряда. Применительно к объекту обсуждения нас интересуют именно арки Геришера, которые характеризуются значениями частоты в точке максимума (f_G), позволяющем оценить эффективную константу скорости химической реакции по уравнению (18). Длина хорды арки Геришера позволяет оценить вклад химической реакции и сопряженных с ней процессов, в поведение системы, определяемое ее откликами на переменный ток во всем используемом в исследовании диапазоне частот. Чем больше отношение длины хорды арки Геришера к общему сопротивлению системы (равному сумме хорд всех арок), тем выше вклад химической реакции в поведение изучаемой системы. Если арка, соответствующая рассматриваемой химической реакции мала, она может быть «поглощена» другой аркой, представляющей доминирующий процесс.

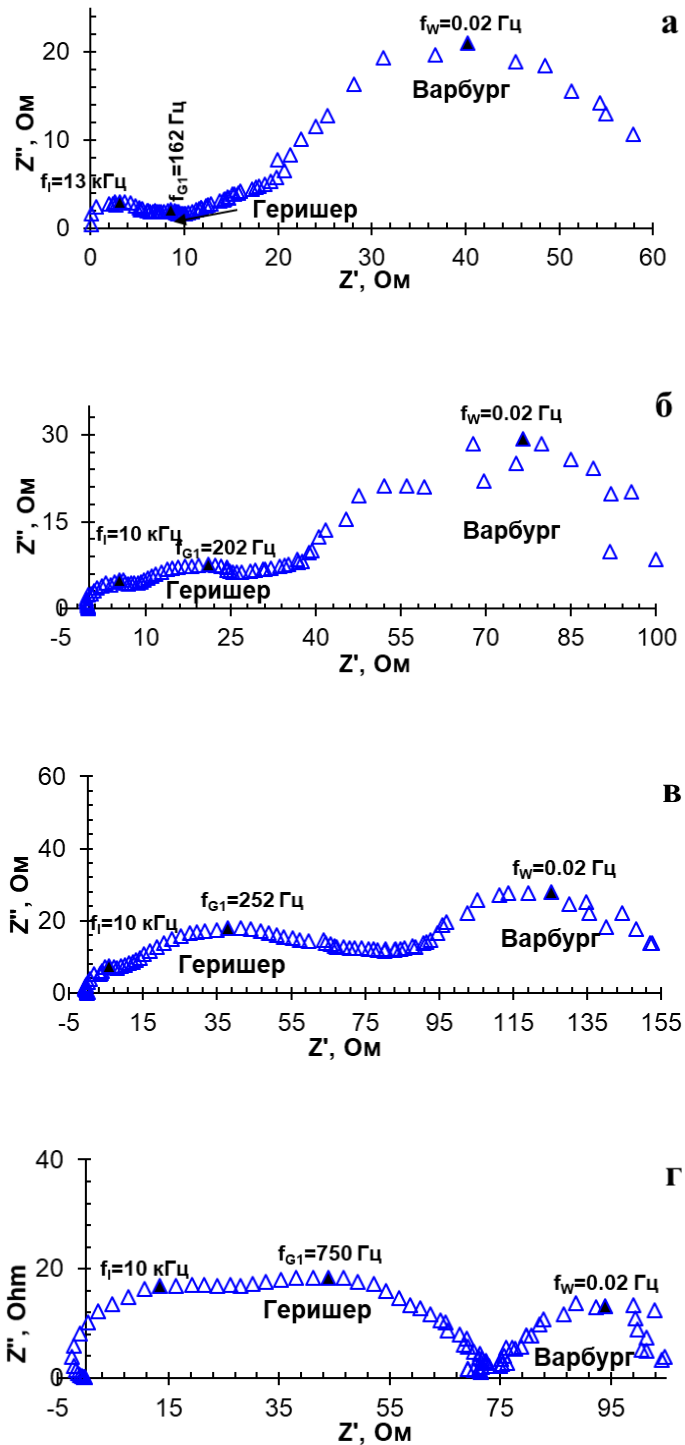


Рисунок 36 – Спектры электрохимического импеданса мембраны АМХ в 0.02 М растворе NaCl при i/i_{lim}^{Lev} , равных 1.1 (а), 1.3 (б), 1.5 (в) и 1.9 (г). Действительная и мнимая части импеданса обозначаются как $Re(Z) = Z'$ и $-Im(Z) = Z''$ соответственно.

Данные получены в ЭД ячейке 1

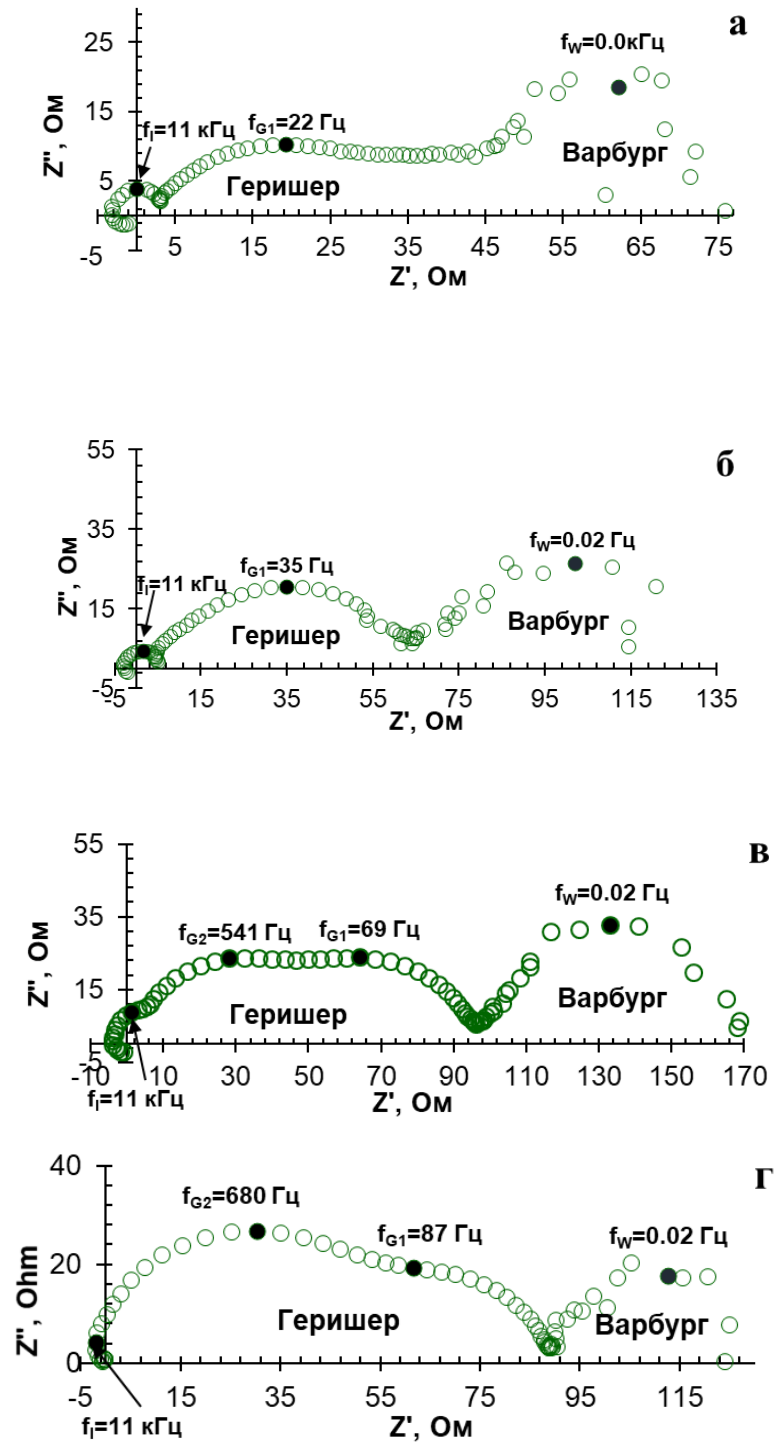


Рисунок 37 – Спектры электрохимического импеданса мембраны АМХ в 0.02 М растворе КНТ при i/i_{lim}^{Lev} , равных 1.5 (а), 1.6 (б), 2.0 (в) и 2.3 (г). Данные получены в ЭД ячейке 1

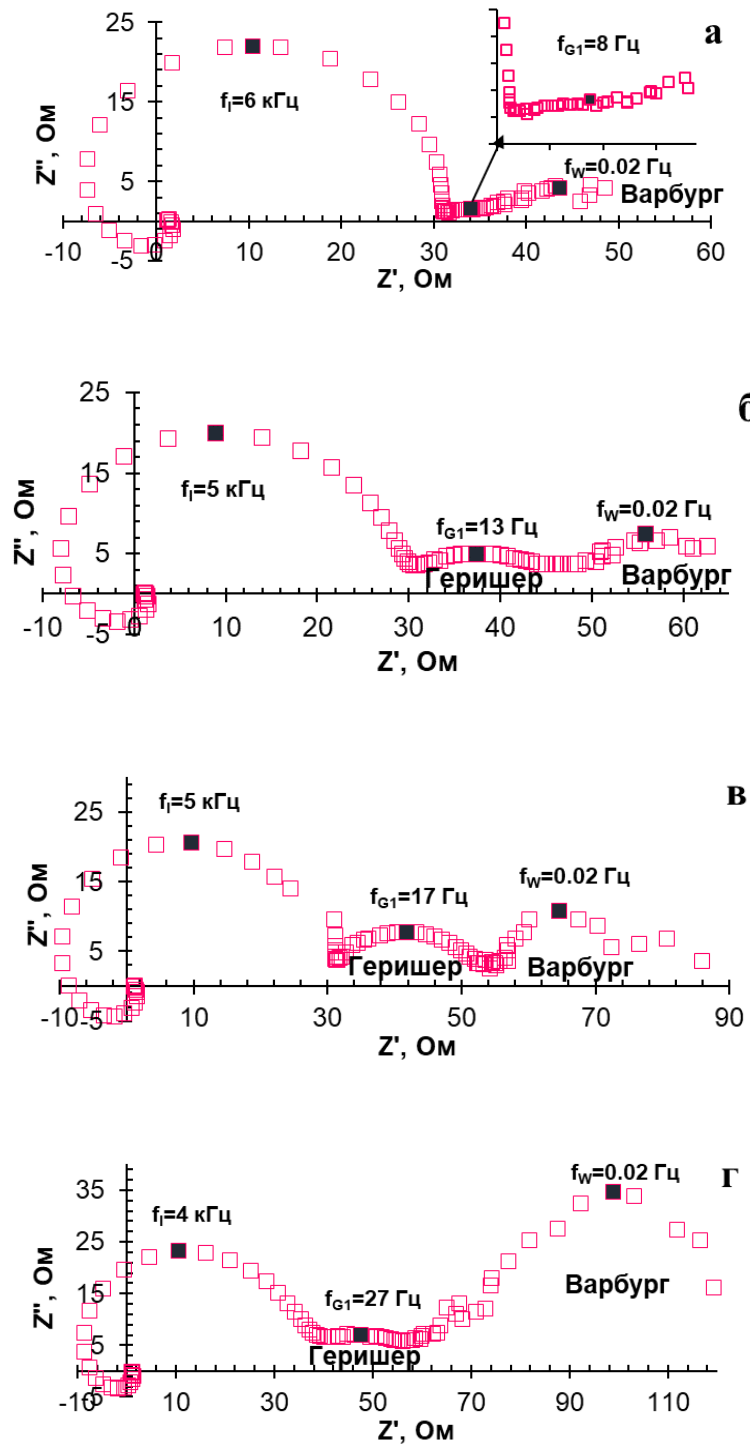


Рисунок 38 – Спектры электрохимического импеданса мембраны АМХ в 0.02 М растворе NaH_2Cit при i/i_{lim}^{lev} , равных 1.3 (а), 1.8 (б), 1.8 (в) и 2.5 (г). Данные получены в ЭД ячейке 1

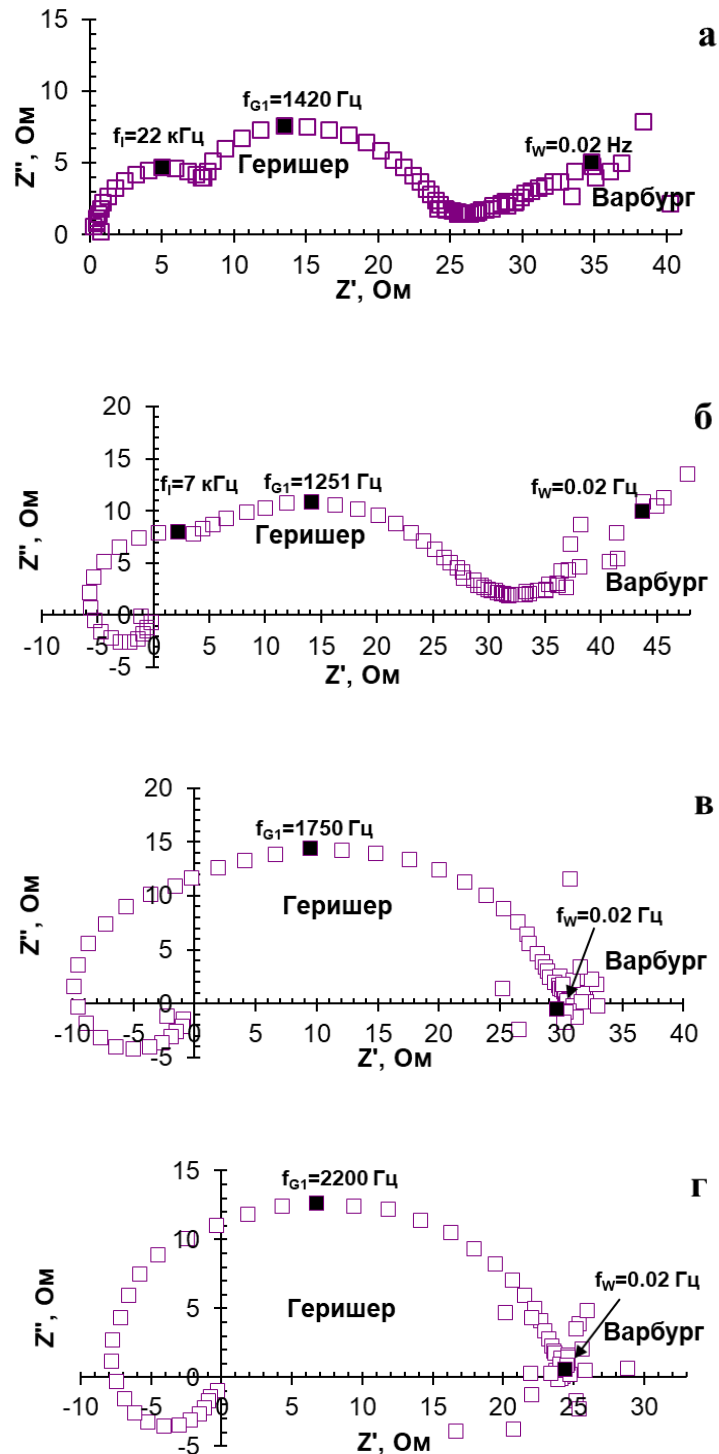


Рисунок 39 – Спектры электрохимического импеданса мембраны АМХ в 0.02 М растворе K_2HPO_4 при i/i_{lim}^{Lev} , равных 1.4 (а), 2.0 (б), 2.5 (в) и 3.2 (г). Данные получены в ЭД ячейке 1

В случае растворов KCl [199] или NaCl (рисунок 36) минимальная плотность тока, при которой отчетливо видна арка Геришера, равна $i/i_{lim}^{Lev} = 1.1$ (рисунок 36б). Ей соответствует $\Delta\varphi' \cong 0.3$ В, что хорошо согласуется с оценкой порогового скачка

потенциала для начала генерации H^+ , OH^- ионов по механизму ДВ. При $i/i_{lim}^{Lev} > 1.5$ арка Геришера становится доминирующей и перекрывается с высокочастотной аркой и низкочастотной аркой Варбурга. При $i/i_{lim}^{Lev} = 1.9$ арка Геришера почти полностью поглощает другие арки. Это означает, что при сверхпредельных токах генерация ионов H^+ и OH^- на границе раздела АМХ/раствор является доминирующим процессом. Эффективные константы скорости реакции генерации H^+ , OH^- ионов по механизму ДВ, найденные с использованием уравнения (18) и значений f_G в точках максимумов арок Геришера для растворов KCl , NaCl суммированы на рисунке 40.

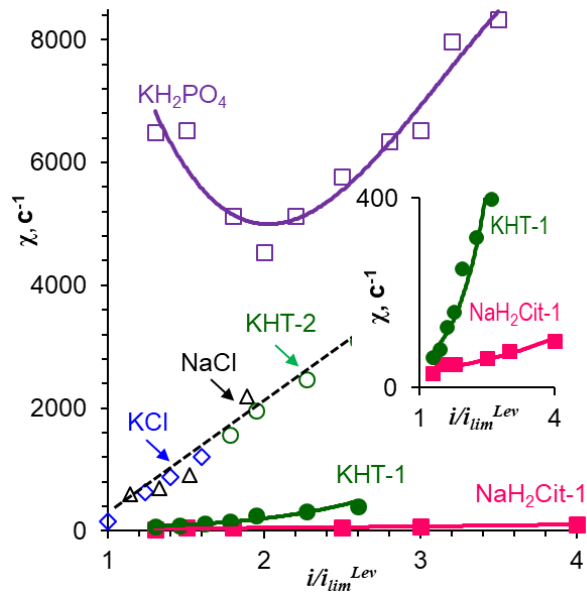


Рисунок 40 – Зависимости эффективных констант скоростей реакций генерации ионов H^+ и OH^- на границах раздела АМХ/обедненный раствор от плотности тока, нормированной на предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека (14)

В случае раствора КНТ (рисунок 37) арка Геришера на СЭИ, полученных при токах $1.3 < i/i_{lim}^{Lev} < 1.8$, имеет форму, близкую к наблюдаемой в растворах сильных электролитов (рисунок 36). Отличие от СЭИ, полученных в растворе NaCl , состоит в том, что 1) частоты, соответствующие максимумам арки Геришера, имеют значения порядка нескольких десятков Гц, что на порядок меньше, чем в случае сильных электролитов; 2) арка Геришера возникает при более высоких плотностях тока.

При токах $i/i_{lim}^{Lev} \geq 1.8$ в дополнение к арке Геришера G_1 с характерной частотой f_{G1} в несколько десятков Гц появляется еще одна арка G_2 с характерной частотой f_{G2} , которая имеет тот же порядок, что f_G в растворах сильных электролитов. Размер арки G_2 увеличивается с ростом плотности тока, и при $i/i_{lim}^{Lev} = 2.6$ эта арка практически полностью

поглощает арку G1. Эффективные константы скорости химической реакции, относящиеся к арке G2, ложатся на ту же кривую, что описывает генерацию протонов и ионов гидроксила по механизму ДВ в случае растворов KCl и NaCl. Эффективные константы скорости химической реакции, относящиеся к арке G1, оказываются на порядок меньше, чем G2, и образуют собственную кривую на рисунке 40. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что арки G1 на СЭИ в растворах КНТ обусловлены генерацией протонов и ионов гидроксила по механизму ДК, в то время как арки G2 обусловлены механизмом ДВ.

Поведение системы АМХ/раствор NaH_2Cit (рисунки 38, 40) в целом, повторяет описанное для системы АМХ/раствор КНТ. Отличие состоит в том, что в диапазоне задаваемых плотностей тока (верхняя граница которых определяется возможностями потенциостата Autolab-100) пороговое значение скачка потенциала, необходимого для «включения» механизма ДВ, по-видимому, не достигается. Можно ожидать, что сразу после достижения третьего предельного тока (соответствующего состоянию, когда в АОМ останутся только трехзарядные анионы) или раньше (при достижении порогового значения $\Delta\varphi' \cong 0.3$ В) начнется генерация ионов H^+ и OH^- по механизму ДВ. Это предположение следует из высоких значений констант скорости k'_2 второй и третьей стадий диссоциации лимонной кислоты. Высокая скорость генерации ионов H^+ и OH^- в диапазоне от $2i/i_{lim}^{Lev}$ до $3i/i_{lim}^{Lev}$ объясняет быстрое увеличение плотности тока с ростом $\Delta\varphi$, наблюдаемое в этом диапазоне токов. Как видно на рисунке 40, и в случае КНТ, и в случае NaH_2Cit , значения χ , определяемые генерацией протонов по механизму ДК, быстро растут с увеличением i/i_{lim}^{Lev} .

Поведение систем АМХ/раствор NaH_2PO_4 и АМХ/раствор KH_2PO_4 несколько отличается от рассмотренных выше. Арки Геришера появляются на СЭИ при токах, лишь немногим превышающих предельные (рисунок 39). Значения эффективных констант скоростей химических реакций при этих токах значительно выше, чем найденные для других исследованных систем (рисунок 40). С ростом тока значение χ уменьшается и достигает минимума при $i/i_{lim}^{Lev} \approx 2$, $\Delta\varphi' \cong 0.2$ В (случай KH_2PO_4 , рисунок 39). Однако это минимальное значение в случае фосфорной кислоты существенно превышает найденное для других исследованных систем. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к увеличению χ при $\Delta\varphi' > 0.3$ В. Наблюдаемые особенности систем, содержащих ионы H_2PO_4^- , по-видимому, обусловлены тем, что константа скорости лимитирующей реакцию

депротонирования фосфорной кислоты, на два порядка превышает константы скоростей лимитирующих реакций в случае HT^- и H_2Cit^- ионов. При $\Delta\varphi' < 0.3$ В ($i/i_{lim}^{Lev} < 2.3$) в генерации протонов преобладает механизм ДК. При $\Delta\varphi' > 0.3$ В ($i/i_{lim}^{Lev} > 2.3$) к механизму ДК подключается механизм ДВ. Однако отдельные арки Геришера для каждого из этих механизмов не формируются, скорее всего, вследствие близких значений эффективных констант скоростей генерации протонов и ионов гидроксила по обоим механизмам.

3.2.6 Влияние «диссоциации кислоты» на форму хронопотенциограмм

На рисунках 41, 42 и 43 представлены типичные для АОМ хронопотенциограммы, полученные в 0.02 М растворах NaH_2PO_4 , NaHT и NaH_2Cit . Их форма отличаются от кривых, измеренных в растворах NaCl (рисунок 21). Действительно, в растворе NaHT (рисунок 41а) участок I теряет локальный максимум и становится более размытым в растворе NaH_2PO_4 (рисунки 41б, 42, 43) по сравнению с NaCl (рисунок 21). «Размывание» области I, по-видимому, увеличивается с ростом концентрации протонов (генерируемых по механизму ДК) в обедненном ДПС. В остальном форма ХП, полученных в растворах NaHT и NaH_2PO_4 , мало отличается от формы кривых, полученных в умеренно разбавленных растворах сильных электролитов. Исключение составляют лишь две особенности: 1) при плотностях тока $2 < i/i_{lim}^{Lev} < 5$ на ХП, полученной в растворе NaH_2PO_4 , появляется наклонная область II''; 2) при заданных значениях i/i_{lim}^{Lev} амплитуда колебаний скачков потенциала в случае растворов NaHT и NaH_2PO_4 оказывается меньше, чем в системе АМХ/раствор NaCl .

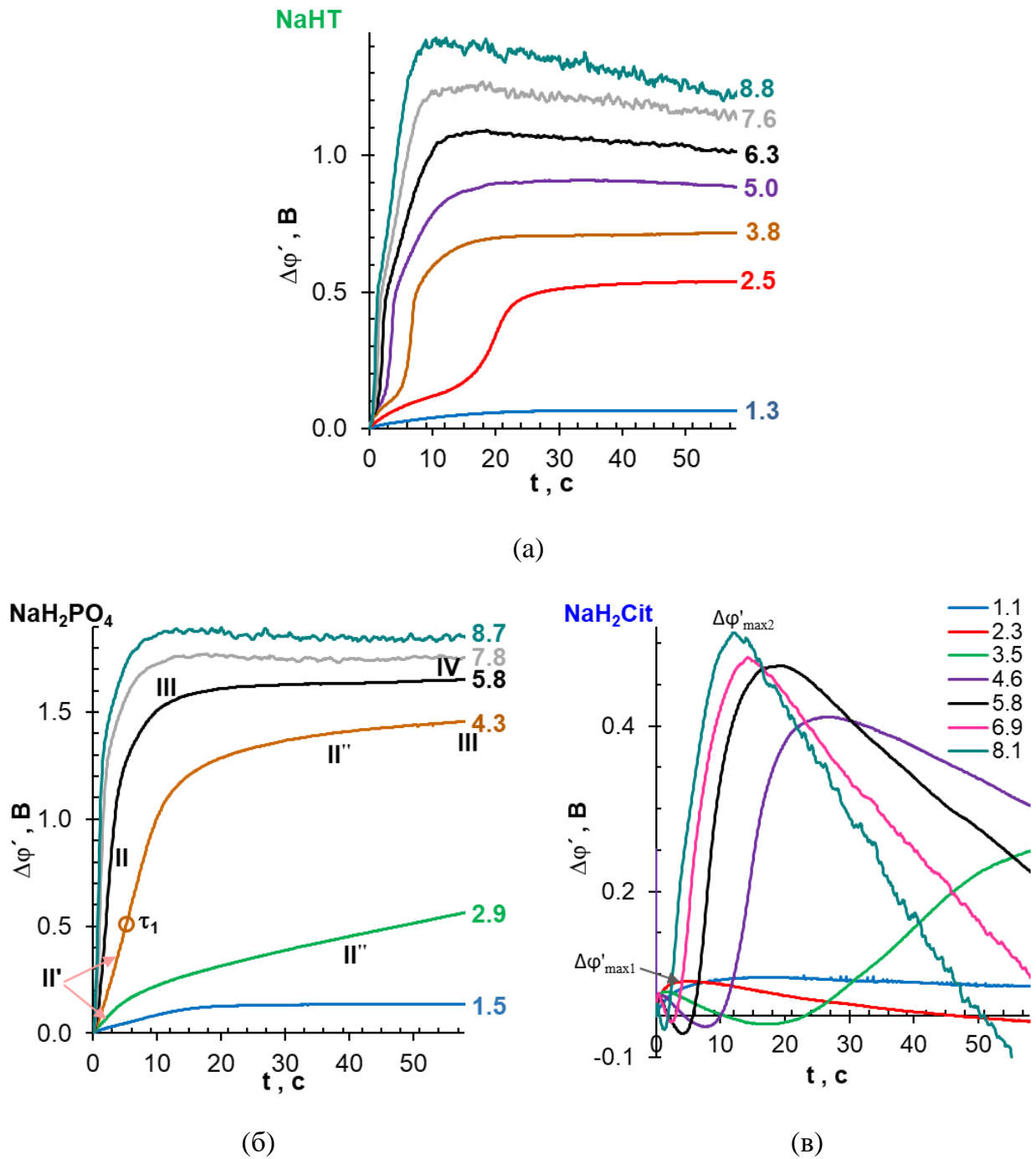


Рисунок 41 – Хронопотенциограммы мембраны АМХ, полученные при обессоливании (концентрировании) 0.02 М растворов NaH_2PO_4 (а), NaHT (б) и NaH_2Cit (в) в ЭД ячейке 2. Цифрами указаны значения i/i_{lim}^{Lev} , при которых были получены соответствующие кривые

Сравнение формы 1-го и 2-го импульсов двухимпульсных хронопотенциограмм системы АОМ/раствор NaH_2PO_4 (рисунки 42, 43) [145] дает более подробную информацию о развитии концентрационной поляризации в этой мембранной системе.

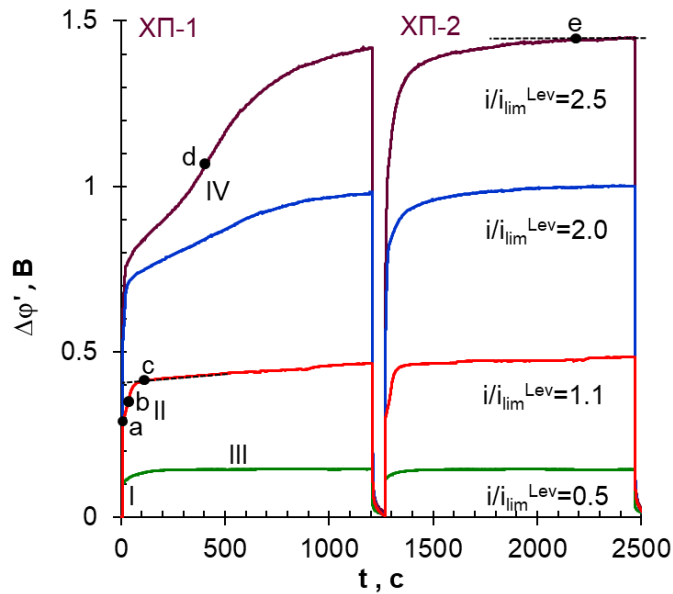


Рисунок 42 – Двухимпульсные хронопотенциограммы мембраны АХ, полученные при обессоливании (концентрировании) 0.02 М раствора NaH_2PO_4 в ячейке 1 при 0.5, 1.1, 2.0 и 2.5 i/i_{lim}^{Lev}

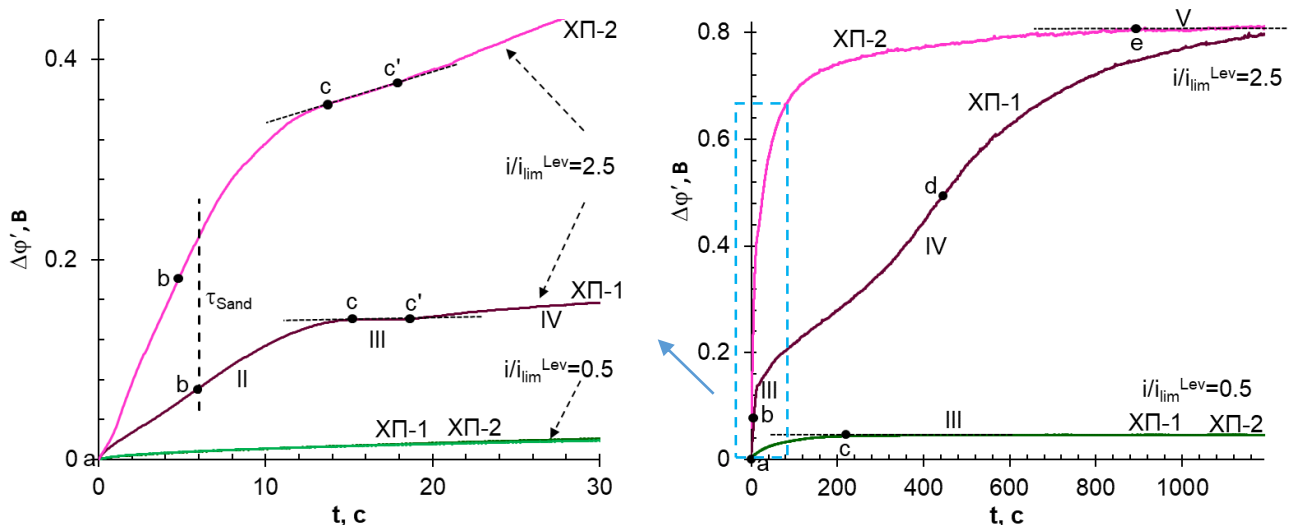


Рисунок 43 – Сравнение формы хронопотенциограмм мембраны АХ, полученных при обессоливании (концентрировании) 0.02 М раствора NaH_2PO_4 в ячейке 1 при 1-м (ХП-1) и 2-м (ХП-2) импульсе тока. Пунктирная линия - значение переходного времени, τ_{Sand} , рассчитанного по уравнению (17)

Начальные участки ХП (из которых вычтен омический скачок потенциала) имеют точки перегиба b , отвечающие переходному времени, τ . Величина τ хорошо согласуется с переходным временем τ_{Sand} , рассчитанным по уравнению (17), (рисунок 42, 43). Однако перегиб ХП является менее выраженным по сравнению с растворами NaCl

(рисунок 21). Через примерно 10 секунд после достижения переходного времени, ХП-1 выходит на плато (между точками c и c'), как и в растворе NaCl. Однако, между точками c' и e регистрируется рост скачка потенциала. Постоянные значения $\Delta\phi'$ (участок V) достигаются через время, превышающее 1200 с, в то время как в случае растворов NaCl это время оказывается в 10 – 20 раз меньше. При превышении некоторой критической плотности тока на ХП-1 в случае NaH_2PO_4 появляется точка перегиба d , подобная той, которая имеет место при временах, близких к τ_{Sand} . Отметим, что повторное наложение импульса постоянного тока после паузы в 60 секунд приводит к получению ХП-2, заметно отличающейся от ХП-1. Скачок потенциала на ХП-2 растет гораздо быстрее, чем на ХП-1; точки перегиба на участках II и IV исчезают; время установления квазиравновесного СП значительно (в 4 – 5 раз) сокращается по сравнению с первым импульсом.

Сравнение этих экспериментальных данных и результатов расчетов, сделанных по 1D равновесной модели [194] (рисунок 30) дает основания для следующей гипотезы. Область II' , протяженность которой на ХП может достигать нескольких сотен секунд, характеризует стадию, когда мольная доля анионов HPO_4^{2-} в АОМ стремится к насыщению, а мольная доля других носителей электрического заряда в мембране становится пренебрежимо малой. Депротонирование двухзарядных анионов HPO_4^{2-} с образованием трехзарядных анионов PO_4^{3-} имеет кинетические ограничения, связанные с конечными константами скоростей реакции. Следовательно, скорость генерации протонов по механизму ДК также стремится к насыщению. Протоны являются одним из основных носителей заряда в обедненном граничном растворе. Таким образом, именно скорость исключения протонов из мембраны определяет регистрируемый скачок потенциала. Медленная перестройка концентрационных профилей внутри мембраны ограничивает подачу протонов к границе АОМ/разбавленный раствор. Подключение к генерации H^+ , OH^- анионов диссоциации воды с участием фиксированных групп и/или электроконвекции, которая может развиваться при более высоких плотностях тока, устраняют дефицит носителей на границе АОМ/обедненный раствор. Поэтому ХП, полученные при $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} > 5$ (рисунок 41а), приобретают форму, обычную для сильных электролитов. Однако для подтверждения этой гипотезы требуется разработка нестационарной математической модели транспорта амфолитов в системах с анионообменными мембранами.

Особый интерес представляют ХП, полученные в системе $\text{AMX}/\text{NaH}_2\text{Cit}$ (рисунок

41в) в сверхпредельных токовых режимах ($i/i_{lim}^{Lev} > 1$). Они характеризуются очень низкими значениями регистрируемых скачков потенциала и имеют минимумы и максимумы, которые не наблюдаются в других исследованных системах. По-видимому, первый максимум $\Delta\phi'_{max1}$ возникает из-за задержки доставки протонов из мембраны в обедненный ДПС после включения тока. Увеличение плотности тока способствует росту скорости переноса протонов, что приводит к смещению первого максимума в область меньших времен (рисунок 41в). Замена менее подвижных анионов лимонной кислоты в обедненном ДПС на более подвижные протоны приводит к уменьшению регистрируемого скачка потенциала по сравнению с омическим скачком потенциала. В результате скачок потенциала на приведенных ХП (из которых вычтена омическая составляющая) приобретают отрицательные значения. Последующее увеличение скачка потенциала обусловлено насыщением мембраны трехзарядными анионами Cit^{3-} , что приводит к увеличению дефицита носителей заряда (протонов) на границе АОМ/обедненный раствор. Второй максимум $\Delta\phi'_{max2}$ и последующее снижение скачка потенциала наблюдаются на ХП (рисунок 41в) при тех же токах ($i/i_{lim}^{Lev} > 4$), которые соответствуют области III на ВАХ с отрицательным дифференциальным сопротивлением, определяемым как отрицательная производная $d(\Delta\phi')/di$. Эти явления могут быть вызваны «включением» интенсивной генерации протонов и ионов гидроксила по механизму ДВ, а также полным превращением всех анионов лимонной кислоты в АОМ в форму Cit^{3-} . Действительно, наши измерения, выполненные в 0.02 N растворе $Na_xH_{(3-x)}Cit$, который имеет рН 4 ± 0.1 (в мембране доминируют анионы H_2Cit') и рН 9.0 ± 0.1 (в мембране доминируют анионы Cit^{3-}) дают значения электрического сопротивления мембраны АМХ 96.7 и 53.1 $\Omega \text{ см}^2$, соответственно. Это значит, что, например, при $i/i_{lim}^{Lev} = 4.2$ омический скачок потенциала, который вычитается из ХП (рисунок 41в), может снизиться с 770 до 420 мВ.

Осцилляции на ХП, которые указывают на развитие ЭК, наблюдаются лишь при $i > 6.9 i_{lim}^{Lev}$.

3.2.7 Развитие электроконвекции в мембранных системах, содержащих соли многоосновных кислот

На рисунках 44 – 46 осуществлено сопоставление характерных точек ХП мембраны

АМХ в 0.02 М растворах NaHT, NaH_2PO_4 и NaH_2Cit и результатов визуализации развития явлений концентрационной поляризации в приповерхностном обедненном растворе.

Сразу после включения тока (точка 1 на рисунке 44), окраска примембранного обедненного раствора NaHT практически не изменяется. Вероятно, исключение протонов из мембраны задерживает уменьшение концентрации катиона-индикатора RG6^+ в приповерхностном растворе. Видеокадр, соответствующий точке (1'), ограничивающей замедленный рост скачка потенциала, характеризуется более толстым по сравнению с раствором NaCl (рисунок 23) обедненным ДПС, в котором более темные участки чередуются с размытыми более светлыми участками. Скорее всего, это «размытие» обусловлено возникновением равновесной электроконвекции, развивающейся по механизму ЭО I. Она возникает при более высоком (около 120 мВ) скачке потенциала по сравнению с раствором NaCl (60 мВ). Картина, наблюдаемая в точках 2 – 6 XII (рисунок 44), повторяет уже рассмотренную для раствора NaCl (раздел 3.1.3). Отличие заключается в более темном цвете обедненного ДПС и большем размере темных зон, которые, как следует из математических расчетов (рисунок 24), характеризуются более низкой скоростью вращения ЭК вихрей по сравнению с более светлыми зонами [214–216]. Обращает на себя внимание тот факт, что в точках 4 и 5 XII обедненные зоны имеют форму «капли», причем в точке (6), соответствующей достижению системой стационарного состояния, эти четко очерченные зоны размываются.

В растворе NaH_2PO_4 (рисунок 45) развитие вихревых структур происходит с временной задержкой по сравнению наблюдаемым в растворе NaHT (рисунок 44). В точке 4 XII отдельные «капли» сильно обессоленного раствора появляются только в конце исследуемого канала обессоливания, т. е. там, где концентрация раствора электролита является минимальной. Эти зоны распространяются по всей поверхности АМХ только в точке 5, что соответствует области II' на XII, в отличие от рассмотренных ранее систем. Как упоминалось выше, эта задержка в развитии ЭК, по-видимому, вызвана более интенсивной генерацией протонов по сравнению со случаем раствора KHT. Она снижает электрические заряды плотной и диффузной областей двойного электрического слоя в первые несколько секунд с момента включения тока, ухудшая условия для развития ЭО I. Затем (при $t > \tau$) снижение плотности пространственного электрического заряда ухудшает условия для неравновесной электроконвекции, развивающейся по механизму ЭО II.

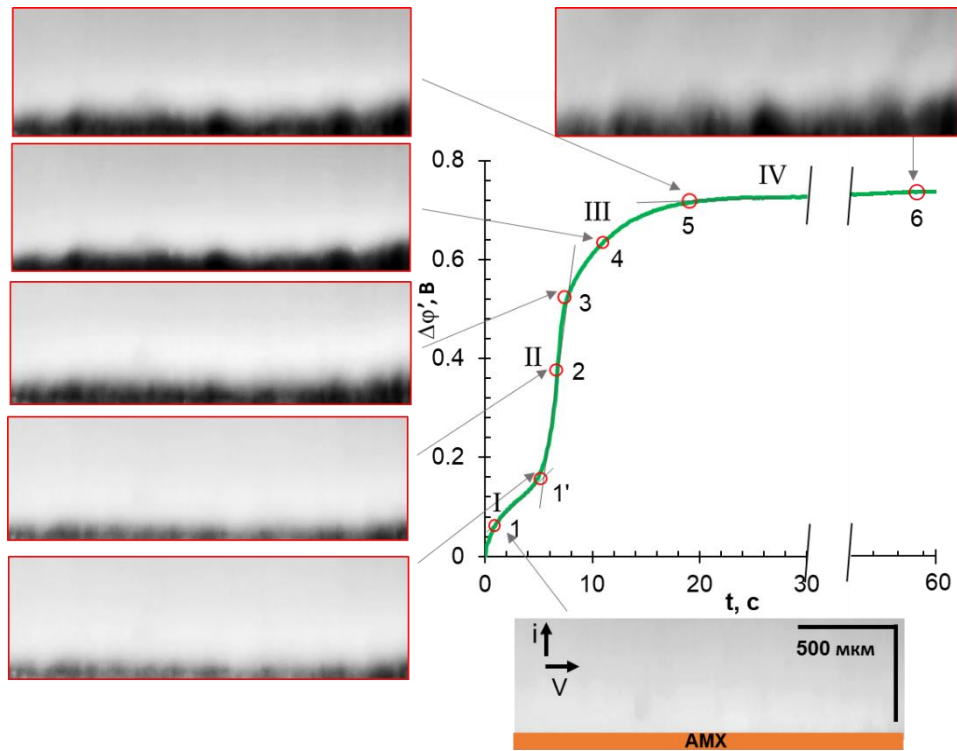


Рисунок 44 – Характерные точки ХП мембраны АМХ и соответствующие им кадры видео примембранного обедненного раствора. Данные получены при ЭД обессоливания (концентрировании) 0.02 М раствора NaHT в ячейке 2 при $i/i_{lim}^{Lev} = 3.8$ ($i = 7.68 \text{ mA cm}^{-2}$)

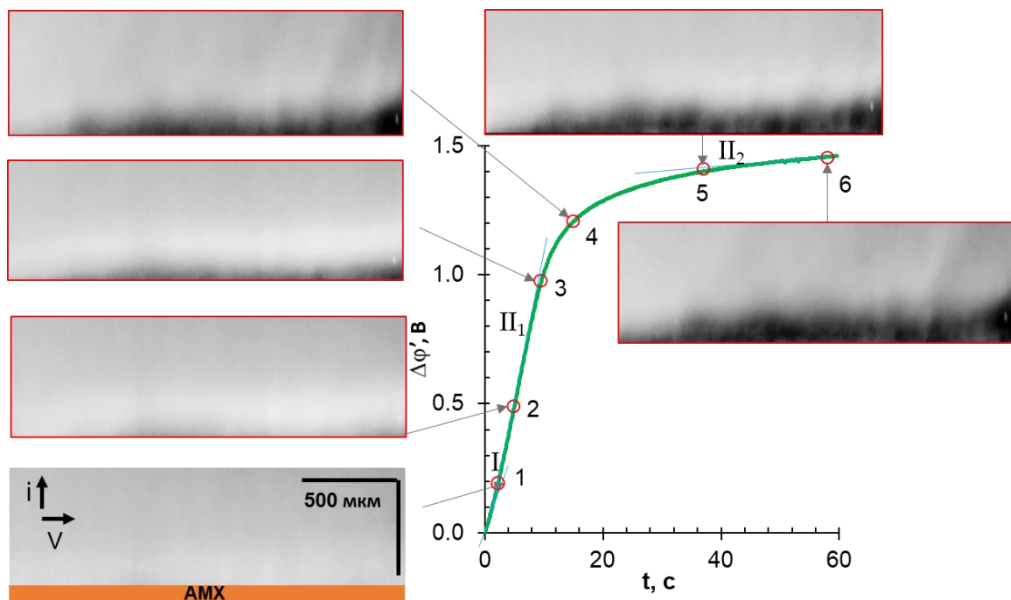


Рисунок 45 – Характерные точки ХП мембраны АМХ и соответствующие им кадры видео примембранного обедненного раствора. Данные получены при ЭД обессоливания (концентрировании) 0.02 М раствора NaH_2PO_4 в ячейке 2 при $i/i_{lim}^{Lev} = 4.3$ ($i = 7.96 \text{ mA cm}^{-2}$)

Интенсивная генерация протонов в системе АМХ/раствор NaNH_2Cit (рисунок 33) оказывает пагубное влияние на развитие ЭК (рисунок 46). Чрезвычайно темный цвет обессоленных зон у поверхности АОМ, который наблюдается в точках 3 – 6 ХП, указывает на наиболее слабое перемешивание раствора по сравнению с другими исследованными системами. Каплеобразные темные зоны, которые являются индикатором формирования кластеров ЕС вихрей, появляются только в точках 5 и 6 ХП. Причем, глубокий черный цвет в точке 6 позволяет заключить, что электроконвективная доставка более концентрированного (светлого на кадрах видео) раствора вряд ли может быть причиной снижения скачка потенциала, наблюдаемого на этом участке ХП.

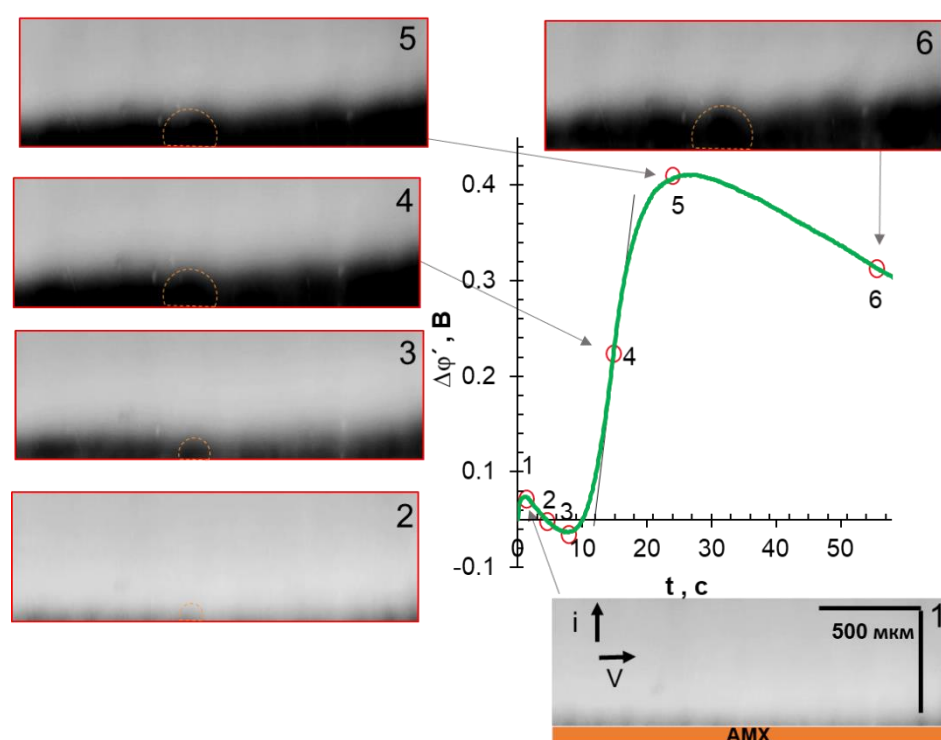


Рисунок 46 – Характерные точки ХП мембраны АМХ и соответствующие им кадры видео примембранного обедненного раствора. Данные получены при ЭД обессоливания (концентрировании) 0.02 М раствора NaNH_2Cit в ячейке 2 при $i/i_{lim}^{Lev} = 4.6$
($i = 8.00 \text{ mA cm}^{-2}$)

Сравним степень развития ЭК у поверхности мембраны АМХ, находящейся в растворах исследуемых электролитов при близких значениях i/i_{lim}^{Lev} в условиях, соответствующих стационарному (или близкому к нему) состоянию (рисунок 47). Кадры видео с визуализацией ЕС структур находятся в хорошем согласии с результатами математического моделирования (рисунок 24).

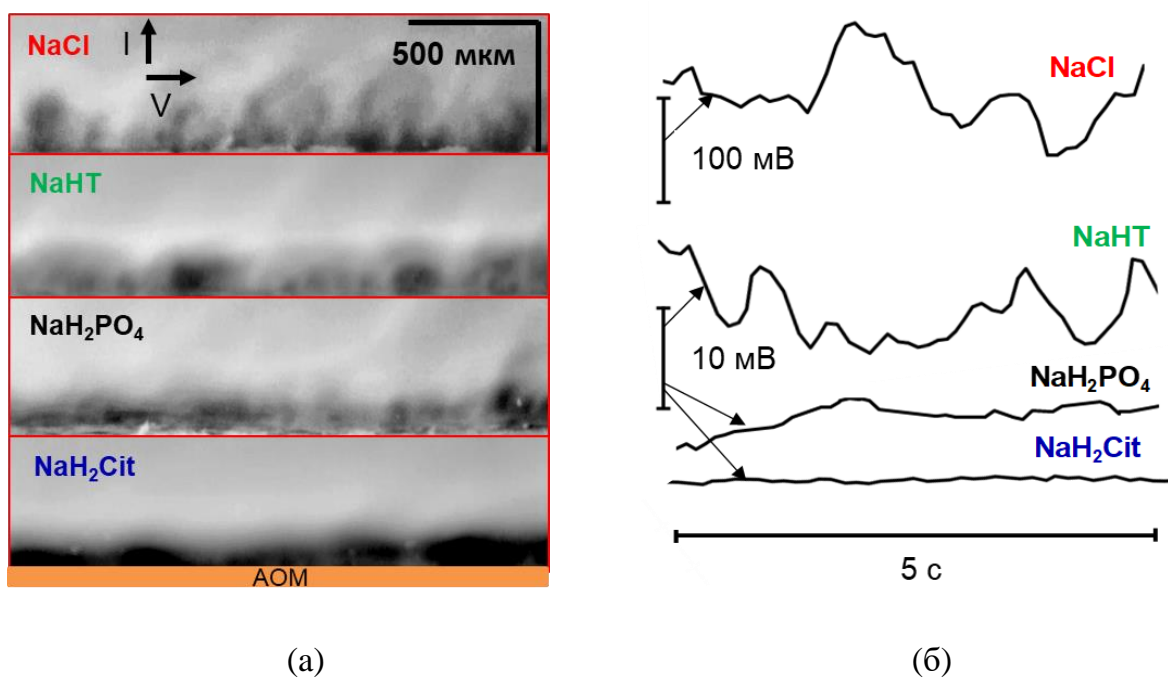


Рисунок 47 – Кластеры электроконвективных вихрей у поверхности мембраны АМХ при обессоливании (концентрировании) 0.02 М растворов NaCl, NaHT, NaH₂PO₄ и NaH₂Cit в ЭД ячейке 2 (а) и осцилляции скачков потенциала на соответствующих стационарных участках хронопотенциограмм при $i/i_{lim}^{Lev} = 6.0 \pm 0.2$

На временных отрезках видео всех исследованных систем (рисунок 47а), ясно видно: ЭК вихри, которые формируются в затемненных зонах, выбрасывают обедненный раствор из впадин в ядро потока. В случае NaCl результатом этих выбросов является практически полное периодическое «размывание» зоны обессоленного раствора. На месте этой зоны примерно через 0.7 с образуется новая обедненная электролитом зона. Причем, форма этой зоны в приповерхностном растворе повторяет форму предшествующей (не размывтой) зоны обессоленного раствора. Интенсивность выбросов обедненного раствора в ядро потока и размеры «протуберанцев» уменьшаются а размеры темных зон, характеризующихся невысокими скоростями ЭК перемешивания обессоливаемого раствора, растут в ряду NaCl>NaHT>NaH₂PO₄>NaHCit. В том же ряду снижается амплитуда осцилляций скачков потенциала (рисунок 47б), регистрируемых на ХП. В случае NaH₂Cit особенно отчетливо видно наличие выступающих на общем темном фоне черных «капель», которые соответствуют зонам с пониженной концентрацией ионов в обедненном ДПС. Размер этих зон вполне сопоставим с размером вихревых кластеров в растворах других электролитов.

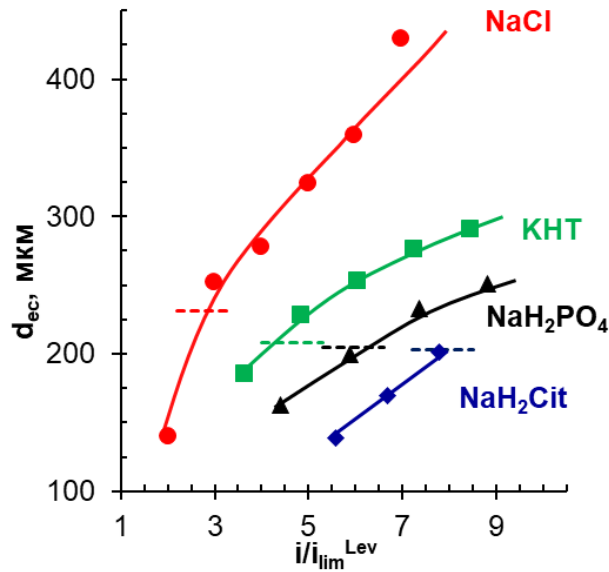


Рисунок 48 – Средняя толщина возмущенной электроконвективными течениями зоны у поверхности АМХ, d_{ec} , в зависимости от плотности тока, нормированной на теоретический предельный ток, рассчитанный по уравнениям (14) и (16). Пунктирные линии соответствуют толщине обедненного ДПС, рассчитанной по уравнению (15).

Значения d_{ec} определены через 55 – 60 с после включения электрического тока

Эти данные позволяют предположить, что в случае мембран с волнистой поверхностью причиной осцилляций скачка потенциала на ХП и ВАХ может являться периодическое возникновение и «рассасывание» кластеров вихрей на одном и том же участке поверхности мембраны, который находится под измерительными капиллярами Луггина. Этот сценарий отличается от известного для мембран с гладкой и электрически однородной поверхностью. Результаты математического моделирования [216, 233] и экспериментов [234, 235] показывают, что в этом случае кластеры вихрей скользят вдоль границы мембрана/обедненный ДПС под действием вынужденной конвекции, вызывая чередование более концентрированного и более обессоленного растворов под капиллярами Луггина.

Результаты определения средней толщины d_{ec} в исследованном диапазоне плотностей тока обобщены на рисунке 35. При $i/i_{lim}^{Lev} = 1.0$ в растворе NaCl вихревые ЭК кластеры не наблюдаются, видимо, по причине их малости. Вместе с тем, при $i/i_{lim}^{Lev} = 2.0$ толщина возмущенной ЭК течениями зоны составляет уже половину рассчитанной толщины обедненного ДПС. Амплитуда осцилляций скачков потенциала на ХП для этого тока не превышает 2 мВ. С увеличением плотности тока значение d_{ec} растет: при $i/i_{lim}^{Lev} =$

6.0 толщина этой зоны в 2 раза превышает теоретическое значение ДПС. Амплитуда осцилляций скачка потенциала на стационарных участках ХП приближается к 100 мВ, их период составляет около 2 – 3 с (рисунок 476).

В растворах солей винной, ортофосфорной и лимонной кислоты крупные (более 20 мкм) вихревые структуры визуализируются, начиная с 3.5 (КНТ), 4.3 (NaH_2PO_4) и 5.5 (NaH_2Cit) i/i_{lim}^{theor} . Толщина возмущенной ЭК вихрями зоны становится соизмеримой с толщиной обедненного ДПС при i/i_{lim}^{theor} , равном 2.9 (NaCl), 4.2 (КНТ) 6.3 (NaH_2PO_4) и 7.9 (NaH_2Cit). Наблюдаемый сдвиг плотностей токов, при которых $\delta \leq d_{ec}$ во многом обусловлен более высокой скоростью генерации протонов в системах, которые содержат анионы и молекулы винной, фосфорной и лимонной кислоты. Протоны, поступающие из мембраны АМХ в обедненный раствор, имеют высокую подвижность и вызывают снижение сопротивления обедненного диффузионного слоя. Поэтому пороговые скачки потенциала, которые необходимы для возникновения электроконвекции, развивающейся по механизму ЭО II, достигаются при более высоких токах по сравнению с раствором NaCl.

3.3 Причины низких выходов при извлечении и концентрировании P^V из фосфат содержащих растворов

Выход по току (η) – это выраженное в долях или процентах отношение количества электрического заряда (Q_i), приходящегося на перенос целевого компонента, к суммарному электрическому заряду (Q_{tot}) фактически пропущенному через мембранную систему:

$$\eta = Q_i / Q_{tot} = I_i t / I_{tot} t = j_i / j_{tot} . \quad (48)$$

В практике электродиализа, осуществляемого в циркуляционном гидродинамическом режиме, для определения выходов по току чаще всего применяют уравнение:

$$\eta = \frac{z_i F \bar{V} (c_{oi} - c_{ti})}{n \int_0^t I_{tot}(t) dt} . \quad (49)$$

Уравнение справедливо для случая, когда скачок потенциала поддерживается постоянным ($\Delta\varphi=const$). Здесь \bar{V} – это объем обессоливаемого раствора, n – это количество парных камер в электродиализаторе, индексы 0 и t обозначают начальную концентрацию целевого компонента i в тракте обессоливания и его концентрацию в момент времени t . Индекс tot обозначает суммарный ток в мембранной системе. Так как мы рассматриваем разбавленные ($c < 0.1$ М) растворы, переносом фосфор содержащих веществ через КОМ вследствие обратной диффузии можно пренебречь. В этом случае выход по току по P^V в основном определяется суммарным потоком анионов, которые содержат P^V , через АОМ. Поэтому, в первом приближении, выходы по току по P^V можно оценить, как:

$$\eta = T_{H_2PO_4^-} + T_{HPO_4^{2-}}/2 + T_{PO_4^{3-}}/3 = (i_{H_2PO_4^-} + 1/2i_{HPO_4^{2-}} + 1/3i_{PO_4^{3-}})/i_{tot}. \quad (50)$$

Зависимости выходов по току по целевому компоненту (P^V или Cl^-) рассчитанные по уравнению (50) от плотности тока суммированы на рисунке 49. Они найдены при ЭД переработке 0.02 М растворов NaCl или NaH_2PO_4 с использованием исследованных гомогенных и гетерогенных АОМ. Плотности тока нормированы на предельный ток i_{lim}^{Lev} , который рассчитан по уравнению Левека (14).

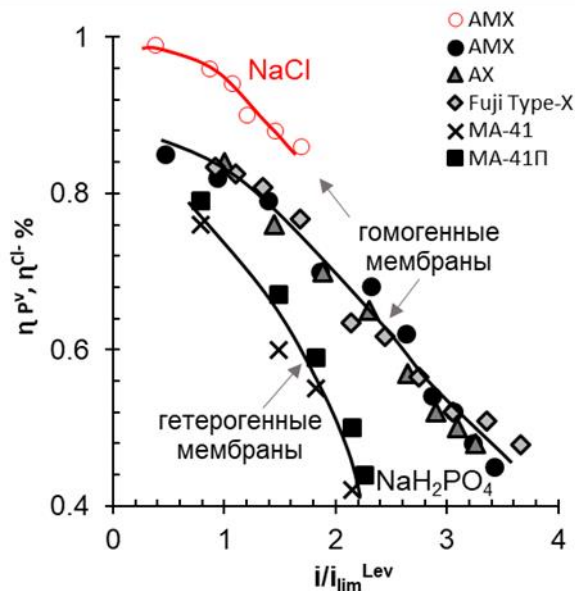
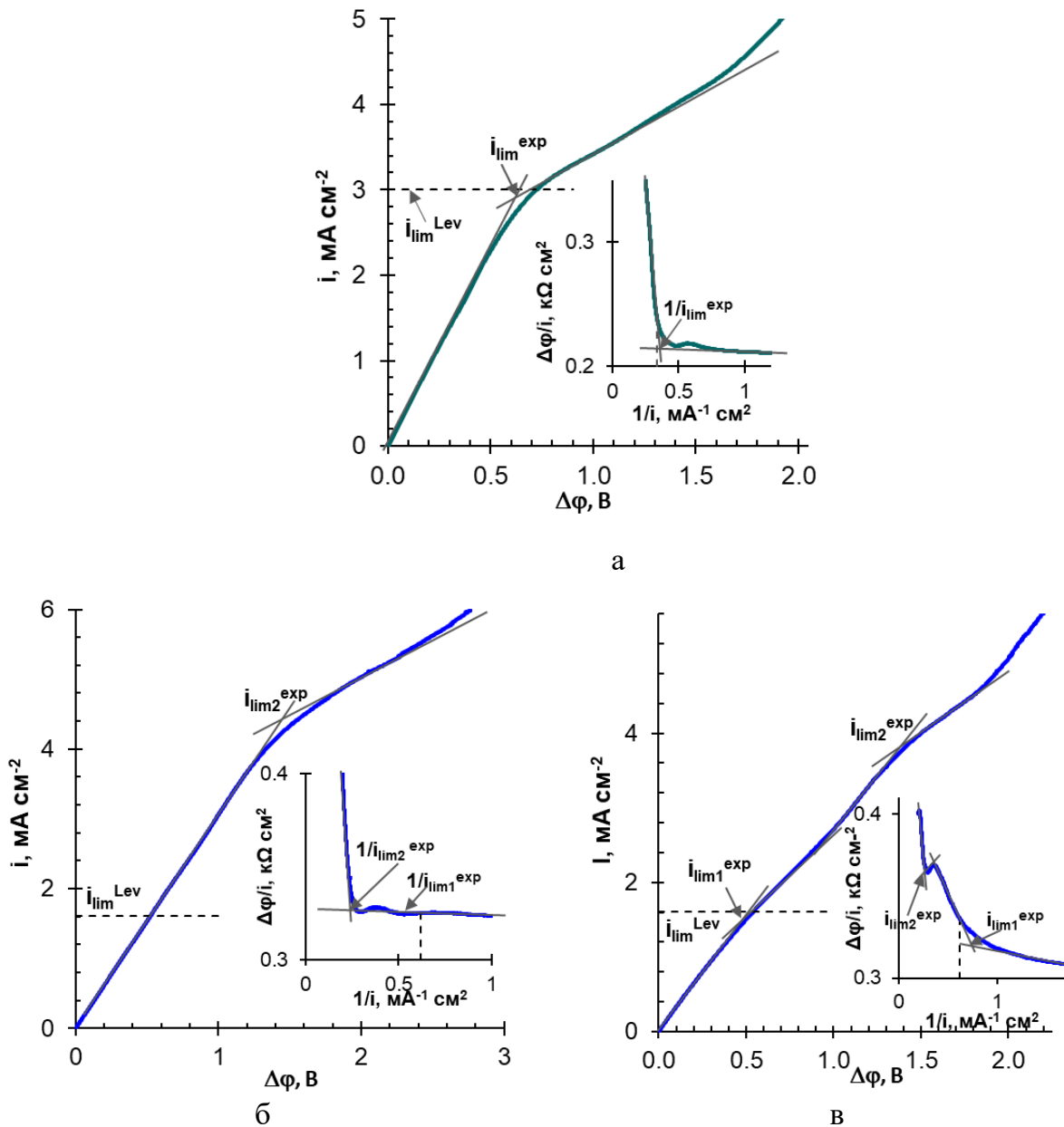


Рисунок 49 – Зависимости выходов по току по целевому компоненту (P^V или Cl^-) от плотности тока, нормированной на предельный ток i_{lim}^{Lev} , при ЭД переработке 0.02 М растворов NaCl или NaH_2PO_4 с использованием гомогенных и гетерогенных АОМ

Как и следовало ожидать, при ЭД переработке растворов NaCl заметное снижение η^{Cl^-} наблюдается при $i \geq i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ после старта каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп АОМ. Поэтому ЭД обессоливание умеренно разбавленных растворов сильных электролитов стараются осуществлять при токах ниже предельного [236]. В случае переработки растворов NaH_2PO_4 даже при $i \leq i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ величина $\eta^{\text{P}^{\text{V}}}$ не превышают значения 0.85 вследствие реализации механизма «диссоциации кислоты» при любых плотностях тока, в том числе и допредельных. Заслуживает внимания тот факт, что выходы по току для всех гомогенных мембран в исследованном диапазоне плотностей токов обобщаются одной кривой, в то время как данные, полученные для гетерогенных АОМ обобщаются другой кривой. Причем, гомогенные мембраны обеспечивают более высокие выходы по току по сравнению с гетерогенными, и эта разница становится все более заметной с увеличением плотности тока, при которой осуществляется ЭД извлечение и концентрирование P^{V} . Выявленное различие обусловлено тем, что только часть поверхности гетерогенных мембран проводит электрический ток. Так, доля проводящей поверхности для мембран МА-41 и МА-41П равна 0.22 и 0.35 [162], соответственно. Поэтому при одинаковых задаваемых токах на полностью проводящей поверхности гомогенных мембран плотность тока ($i=I/S$) оказывается ниже по сравнению с гетерогенными мембранами. Уравнение (14), по которому осуществляется оценка значений $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, не учитывает этого фактора. Поэтому при одном и том же значении $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ проводящие участки поверхности гетерогенных мембран в реальности функционируют в условиях более значительного развития явлений концентрационной поляризации по сравнению с гомогенными мембранами.

Формальный учет доли проводящей поверхности гетерогенных мембран в уравнении (14) не позволяет рассчитать предельные токи, которые бы хорошо согласовывались с экспериментально определяемыми величинами. Поэтому в практике электролиза предельные токи, как правило, определяют методом касательных к начальному участку и участку наклонного плато ВАХ [236] или методом, предложенным Cowan D. A. и Brown J. H. [237] (метод Кауна-Брауна). Он заключается в нахождении минимума на ВАХ, представленной в координатах $I/i - \Delta\phi/i$, как это показано на рисунке 50. Заметим, что метод Кауна-Брауна не дает новых характерных точек ВАХ. Он лишь позволяет более точно определить те из них, которые имеются на вольтамперной кривой,

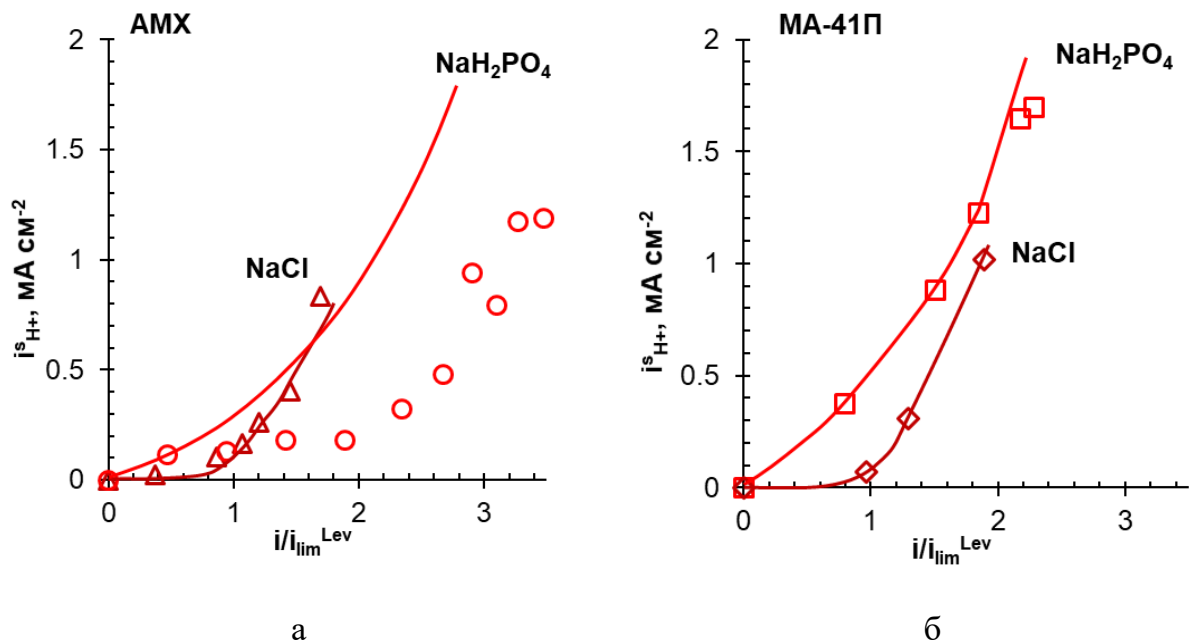
представленной в традиционных координатах: $i - \Delta\phi$. Использование такого приема является вполне оправданным в случае сильных электролитов (KNO_3 , NaCl).



i_{lim1}^{exp} и i_{lim2}^{exp} – первый и второй предельные токи, определяемые методом пересечения касательных. Пунктирные линии на вставках показывают положение точек $1/i_{lim}^{Lev}$ на ВАХ, представленных в координатах Кауна-Брауна.

Рисунок 50 – Вольтамперные характеристики, представленные в обычных координатах и координатах Кауна – Брауна (вставка) для мембран АМХ (а,б) и АОМ Fuji Type - X (в) при ЭД переработке 0.02 М растворов NaCl (а) и NaH_2PO_4 (б,в) с использованием ячейки 1

Действительно, найденные значения i_{lim}^{exp} (одинаковые в случае применения метода касательных и метода Кауна-Брауна) оказываются близкими к теоретическим значениям i_{lim}^{Lev} , которые соответствуют достижению максимальной разности концентраций электролита в ядре потока и на границе мембрана/ОДС (рисунок 50). При $i > i_{lim}^{Lev}$ начинается генерация ионов H^+ , OH^- по механизму ДВ (раздел 3.1), которая является причиной роста парциальных токов протонов в примембранном растворе (рисунок 51) и, соответственно, парциальных токов анионов OH^- в мембране. Конкурентный перенос анионов Cl^- и OH^- приводит к снижению выхода по току по анионам соли.



Данные получены в 0.02 М растворах NaCl и NaH_2PO_4 с использованием ячейки 1.

Рисунок 51 – Зависимости парциальных плотностей тока протонов в обедненном растворе у поверхностей мембран AMX (а) и МА-41П (б) от суммарной плотности тока, нормированной на предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека

Как было показано в разделе 3.2, генерация протонов в случае фосфатсодержащих растворов имеет место при любых плотностях тока, в том числе, при $i < i_{lim}^{Lev}$ (рисунок 51). Это обстоятельство приводит к сглаживанию первого плато ВАХ и большим проблемам в определении предельного тока методом касательных или методом Кауна-Брауна (рисунок 50). Это плато удастся обнаружить только после вычитания из суммарной ВАХ омической составляющей. Найденный по этому плато предельный ток (i_{lim}^{exp}) имеет ту

же природе, что и в случае сильных электролитов. Его величина определяется факторами, лимитирующими доставку электролита из ядра потока к границе мембрана/обедненный раствор. Именно поэтому значение i_{lim1}^{exp} оказывается близким к i_{lim}^{Lev} .

Второе наклонное плато ВАХ, полученных в растворах NaH_2PO_4 , обнаружить гораздо легче, чем первое. Предельная плотность тока, i_{lim2}^{exp} , которую находят с использованием этого плато, соответствует насыщению АОМ двухзарядными анионами HPO_4^{2-} . Его значение, по меньшей мере, в 2 раза превышает реальный предельный ток (i_{lim1}^{exp}) и зависит от обменной емкости АОМ, доли ее проводящей поверхности и других пока не изученных факторов. Таким образом, ожидания (по аналогии с сильными электролитами), что i_{lim2}^{exp} может обеспечить высокие выходы по току для осуществления ЭД переработки растворов NaH_2PO_4 , являются ошибочным.

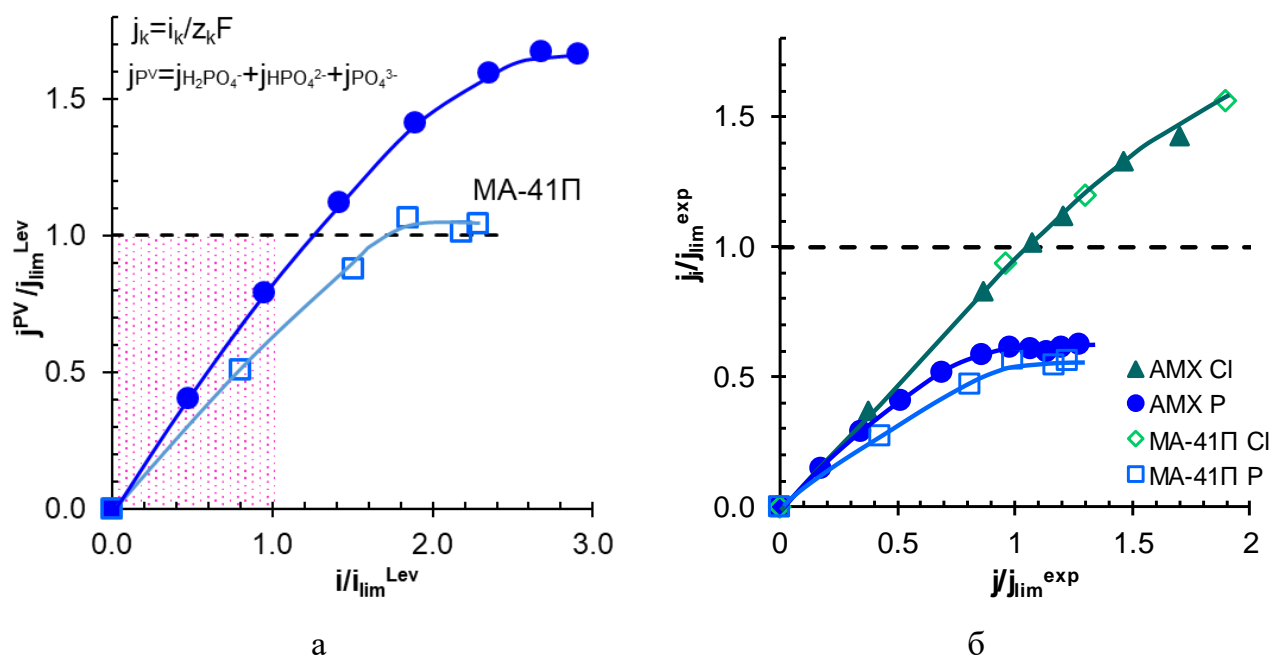


Рисунок 52 – Зависимости потоков анионов Cl^- и P^{V} от суммарного ожидаемого потока, рассчитанного по формуле $j=i/F$. Данные нормированы на предельный ток, найденный с использованием второго, хорошо визуализируемого плато экспериментальных вольтамперных характеристик (а), или предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека (б)

Заметим, однако, что несмотря на снижение выходов по току с увеличением плотности тока (рисунок 49), потоки целевого компонента, P^{V} не ограничиваются значениями $j_{lim1}^{exp} \approx j_{lim}^{Lev}$ (рисунок 52а). Увеличение j^{PV} сверх j_{lim}^{Lev} может быть вызвано электроконвекцией и эффектом экзальтации предельного тока [238], который

проявляется в большей мере, чем в случае растворов сильных электролитов. Действительно, более высокая концентрация протонов на границе АОМ/обедненный раствор приводит к привлечению дополнительное количество анионов H_2PO_4^- из обедненного ДПС и частично снимает диффузионные ограничения, которые препятствуют росту массопереноса. Наши оценки показывают, что в случае 0.02 М раствора NaH_2PO_4 эффект экзальтации может дать до 23 % прироста полезного массопереноса при скачках потенциала, соответствующих i_{lim2}^{exp} .

Рост потоков P^V с увеличением задаваемой плотности тока продолжается вплоть до $i = i_{lim2}^{exp} \approx 2i_{lim}^{Lev}$ (рисунок 52б). Замедление прироста потока P^V при более высоких плотностях тока, по-видимому, вызвано подключением к механизму ДК механизма ДВ, который провоцирует конкурирующий перенос через АОМ анионов OH^- . Поэтому осуществление ЭД переработки фосфатсодержащих водных растворов при $i > i_{lim2}^{exp}$ представляется нецелесообразным.

Выводы к главе 3

Комплексное использование полученных экспериментальных данных (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, импедансная спектроскопия гомогенных и гетерогенных АОМ, определение рН их внутреннего раствора, определение парциальных чисел переноса анионов ортофосфорной и других многоосновных кислот и др.), а также интерпретация этих данных с применением современных модельных представлений позволили выявить механизм генерации ионов H^+ и OH^- в электромембранных системах, который отсутствует при ЭД переработке растворов сильных электролитов. Он заключается в депротонировании аниона многоосновной, в частности, ортофосфорной, кислоты при его вхождении в анионообменную мембрану; доннановском исключении протона в обедненный раствор и увеличении электрического заряда аниона, переносимого через мембрану. Реализация этого механизма, обозначенного для краткости «диссоциации кислоты» (ДК) является основной причиной снижения выходов по току, потому что приводит к усилению генерации протонов и к ослаблению электроконвекции при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов по сравнению с растворами сильных электролитов. В отличие от известного механизма генерации ионов H^+ , OH^- с участием фиксированных групп мембран (ДВ), вклад которого

в массоперенос становится существенным только в сверхпредельных токовых режимах, ДК реализуется при любых плотностях тока, в том числе, допредельных.

Рассмотрено несколько факторов, которые могут влиять на ДК. Среди них: рН перерабатываемого раствора, обменная емкость АОМ, соотношение значений констант протонирования-депротонирования многоосновных кислот по 1-й, 2-й, 3-й ступеням.

Показано, что, при относительно небольших временах эксплуатации электродиализаторов, применение гомогенных анионообменных мембран различных производителей (АМХ, АМХ-Sb, АХ, СЈМА-3, Fuji Type X) обеспечивает более высокие выходы по току по целевому компоненту, P^V , по сравнению с гетерогенными мембранами (МА-41, МА-41П). Несмотря на неуклонное снижение выходов по току с увеличением задаваемой плотности тока поток целевого компонента, P^V может значительно превышать величины, прогнозируемые по значениям теоретического предельного тока (i_{lim}^{Lev}), в первую очередь, благодаря более существенному, чем в случае сильных электролитов, вкладу в массоперенос эффекта экзальтации предельного тока.

Полученные фундаментальные знания позволяют предложить практические рекомендации для совершенствования ЭД переработки фосфат содержащих растворов.

1. Значение рН перерабатываемых растворов, по возможности, следует увеличить с 4.6 (доминирующий анион $H_2PO_4^-$) до 9.0 (доминирующий анион HPO_4^{2-}). Анионы HPO_4^{2-} не подвергаются депротонированию в АОМ по механизму ДК. Поэтому их отсутствие в перерабатываемом растворе исключит дополнительную генерацию протонов и приведет к повышению массопереноса.

2. Чтобы увеличить массоперенос по целевому компоненту, P^V , ЭД фосфатсодержащих растворов можно вести в сверхпредельных токовых режимах. Однако, задаваемые токи не должны превышать $2i_{lim}^{Lev} \approx i_{lim2}^{exp}$.

4 Применение пульсирующих электрических полей для совершенствования электродиализного извлечения и концентрирования соединений P^V

При переработке многокомпонентных растворов, отдельные составляющие которых склонны к осадкообразованию вследствие локального повышения их концентрации и/или изменения рН, эффективно применяют реверсивный электродиализ (ЭДР) [151, 239, 240]. Он заключается в периодическом изменении направления электрического поля («переполюсовке» электродов) и одновременном изменении направления гидравлических потоков в ЭД аппарате. В этом случае камеры концентрирования ЭДР становятся камерами обессоливания и наоборот. Такой прием способствует частичному или полному удалению осадков с поверхности ИОМ, но в значительной мере усложняет гидравлическую схему и приводит к значительным потерям ценных целевых компонентов.

Ю.В. Карлин и В.Н. Кропотов [241] в 1995 году предложили использовать в ЭД пульсирующее электрическое поле (ПЭП), в котором электрические импульсы постоянного тока (скачка потенциала) чередуются с паузой, в течение которой ток равен нулю. Исследования последних лет, обобщенные в обзоре [242] позволяют заключить, что воздействие ПЭП в какой-то мере сходно с наблюдаемым в случае ЭДР (рисунок 53). Однако оно не требует каких-либо изменений в режимах и направлении гидравлических потоков, что исключает потери целевого продукта и упрощает гидравлическую схему ЭД установок.

Во время паузы (когда задаваемый ток или скачок потенциала равен нулю) обедненный и обогащенный диффузионные пограничные слои в растворе у поверхности ИОМ частично «размываются». Приповерхностные концентрации электролитов со стороны обогащенного ДПС – уменьшаются, то есть выходят из «опасной зоны», в которой достигается локальное превышение произведения растворимости некоторых солей, вызывающее осадкообразование [243].

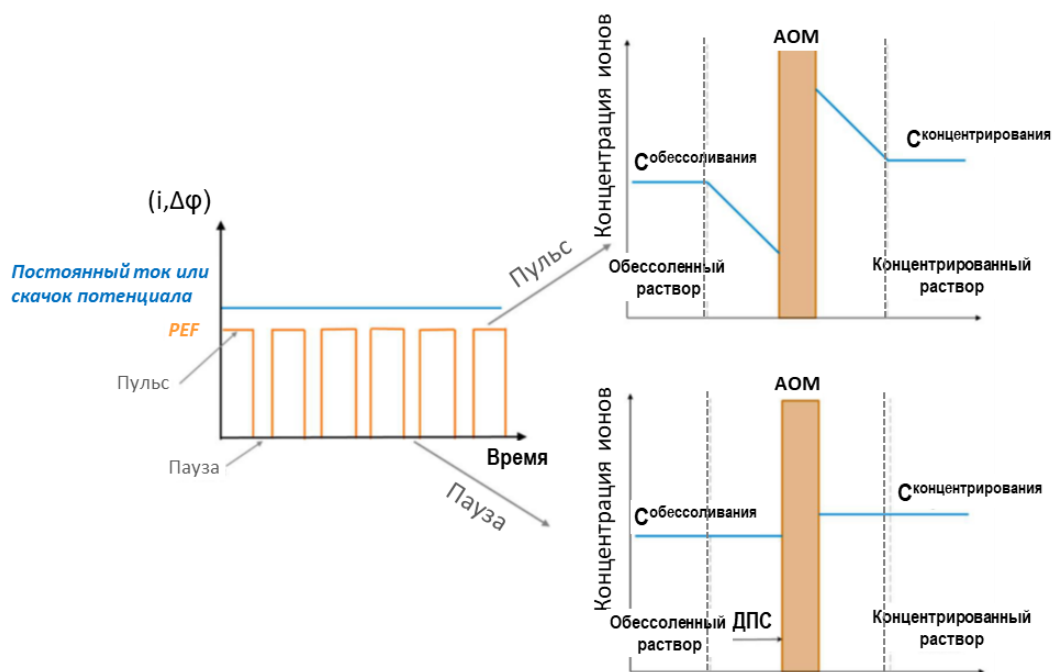


Рисунок 53 – Схематичное представление воздействия ПЭП на концентрационные профили электролита в обедненном и обогащенном ДПС. Адаптировано из [242]

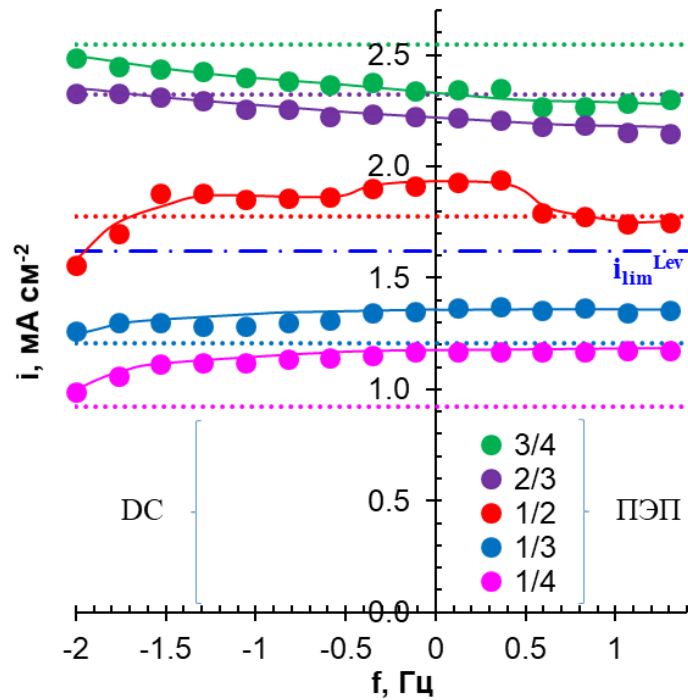
Приповерхностные концентрации электролитов со стороны обедненного ДПС увеличиваются, вызывая ослабление генерации H^+ , OH^- ионов на границе ИОМ/обедненный раствор. Локальные сдвиги pH у поверхности ИОМ по сравнению с объемом раствора снижаются, что ведет к ослаблению электростатических взаимодействий некоторых веществ, например, белков [242] с поверхностью мембран, а также к растворению некоторых (чувствительных к pH) осадков [244]. Кроме того, колебания приповерхностной концентрации электролитов создают электрическую неоднородность, которая способствует более быстрому (и более интенсивному), чем в случае непрерывного протекания электрического тока, развитию электроконвекции [245]. Последняя перемешивает обедненный раствор, обеспечивая дополнительную доставку целевого компонента к поверхности ИОМ и препятствуя фаулингу: осадкообразованию и отравлению мембран органическими компонентами. Формирование и релаксация концентрационных профилей вблизи ИОМ является динамическим процессом. Поэтому соотношение длительности периодов импульса электрического поля и паузы (скважность), а также амплитуда этих импульсов во многом зависят от химической природы подвергнутых электродиализу веществ и многих других не до конца изученных факторов [246–249].

Заметим, что многие из перерабатываемых с применением ПЭП жидких сред (молочные сыворотки, сыворотки бычьей крови, жидкие дижестаты (продукт, который остается после анаэробного сбраживания биоразлагаемого сырья), продукты жизнедеятельности человека и животных, которые прошли предварительную обработку [137, 250–252]), содержат кислотные остатки фосфорной кислоты. Вместе с тем, механизмы воздействия ПЭП на массоперенос и энергозатраты в основном исследовались применительно к ЭД растворов сильных электролитов [198, 253]. Поэтому степень полезности ПЭП для электродиализной переработки фосфатсодержащих растворов все еще носит дискуссионный характер.

Данное исследование было предпринято, чтобы найти оптимальные параметры ПЭП и оценить возможности этого метода для повышения эффективности извлечения и концентрирования соединений P^V , в том числе, из многокомпонентных, склонных к осадкообразованию растворов. Все, представляемые в этой главе экспериментальные данные (за исключением специально оговоренных) получены в ЭД ячейке 1, мембранный пакет которой содержит содержащей МА-41П (исследуемая мембрана) и МК-40, МА-41 (вспомогательные мембраны).

4.1. Выбор оптимальных параметров ПЭП

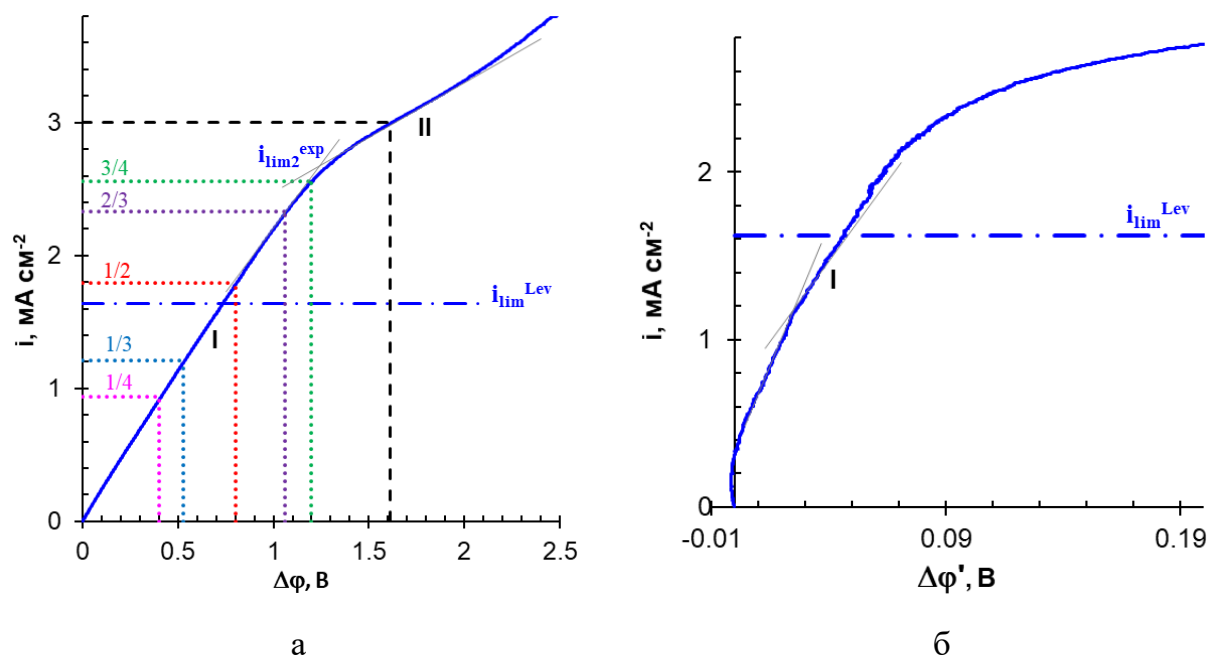
Рисунок 54 демонстрирует зависимости средних за период значений плотностей тока от частоты накладываемого ПЭП, полученные для мембраны МА-41П при ЭД переработке 0.02 М раствора NaH_2PO_4 . Эксперименты осуществлены при разных величинах скважностей периода (1/4, 1/3, 1/2, 2/3 и 3/4), но фиксированных значениях задаваемого скачка потенциала в момент импульса электрического поля, $\Delta\varphi=1.6$ В. Соответствующие исследованным скважностям значения $\Delta\varphi_{av}$ суммированы в Таблице 14. Процедура определения плотности постоянного непрерывного тока (DC), который соответствует условию $\Delta\varphi_{av} = \Delta\varphi_{DC}$, показана на рисунке 54.



Маркеры соответствуют значениям i_{av} , полученным в режиме ПЭП для каждой из скважностей. Точечные линии тех же цветов - i_{DC} , найденные для $\Delta\varphi_{av} = \Delta\varphi_{DC}$. Штрихпунктирная линия – теоретический предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека (14). Пояснения в тексте.

Рисунок 54 – Частотные зависимости значений средних за период ПЭП плотностей тока, полученные при ЭД переработке 0.02 М раствора NaH_2PO_4 для задаваемого в момент импульса электрического поля скачка потенциала $\Delta\varphi = 1.61$ В

В случае скважностей 1/4 и 1/3 плотности тока, i_{DC} , отвечающие $\Delta\varphi_{av} = \Delta\varphi_{DC}$ на ВАХ (рисунок 55), находятся в области допредельных токов ($i_{DC} < i_{lim}^{Lev}$). При $\alpha = 1/2$ эта плотность тока немногим превышает i_{lim}^{Lev} . Для значений скважностей 2/3 и 3/4 – это область плотностей токов $i_{lim}^{Lev} \ll i_{DC} < i_{lim}^{exp}$.



Штрих-пунктирная линия соответствует предельному току, рассчитанному по уравнению (14): $i_{lim}^{Lev} = 1.62 \text{ mA cm}^{-2}$. Точечными линиями обозначены значения скачков потенциала $\Delta\phi_{DC}$ и соответствующих им плотностей токов i_{DC} в режиме DC, с которыми сравниваются данные, полученные в режиме ПЭП при разных скважностях и $\Delta\phi = const = 1.6 \text{ В}$.

Рисунок 55 – Вольтамперная характеристика мембраны МА-41П в 0.02М растворе NaH_2PO_4 (а) и фрагмент той же кривой, из которой вычтена омическая составляющая скачка потенциала (б)

Таблица 14 – Сравнение плотностей тока, достигаемых в режимах DC и ПЭП при исследованных скважностях. Задаваемый в момент импульса электрического поля скачок потенциала равен 1.6 В

α	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4
$\Delta\phi_{av}, \text{В}$	0.40	0.53	0.80	1.06	1.20
i_{DC}	0.94	1.21	1.79	2.33	2.56
i_{av}^{max}	1.18	1.37	1.93	2.33	2.49
i_{av}^{min}	0.99	1.26	1.56	1.88	2.27
i_{av}^{max}/i_{DC}	1.25	1.13	1.08	1.00	0.97
i_{av}^{min}/i_{DC}	1.05	1.04	0.87	0.80	0.89

На первый взгляд представленные на рисунке 54 зависимости в целом подчиняются закономерностям, известным для растворов сильных электролитов, например, NaCl [197]. Значения i_{av} растут с увеличением T_{on} , то есть в ряду $1/4 < 1/3 < 1/2 < 2/3 < 3/4$. Увеличение величин f при скважностях 1/4 и 1/3 ведет к росту значения i_{av} в области низких частот.

При $f > 0.5 - 0.8$ Гц средние за период плотности тока достигают максимума и перестают существенно зависеть от частоты. При скважностях $2/3$ и $3/4$ i_{av} принимает максимальное значение в области малых частот и становится минимальной в области больших частот. Скважность $\alpha = 1/2$, по-видимому, является переходным вариантом: максимальные значения i_{av} наблюдаются в области средних частот $0.5 < f < 5.0$. Согласно исследованию Ibl N. [254], такой вид зависимостей средней за период плотности тока от частоты или скважности определяется природой воздействия ПЭП на обедненный ДПС. Его можно условно разделить на две зоны. Зона ДПС, граничащая с объемом раствора, является стационарной, в то время как зона у поверхности мембраны является осциллирующей. В момент импульса электрического поля концентрация электролита в осциллирующей зоне заметно снижается. Во время паузы имеет место частичная релаксация концентрационного профиля, которая приводит к существенному снижению сопротивления примембранного раствора. В начале следующего периода ПЭП $\Delta\phi$ прикладывается к системе с более низким сопротивлением, чем в случае DC. Поэтому достигаемое значение i_{av} превышает i_{DC} при $\Delta\phi_{av} = \Delta\phi_{DC}$. Средний за период ПЭП выигрыш в скорости массопереноса по сравнению с DC обусловлен высоким вкладом электромиграционного переноса при повторном задании $\Delta\phi$. Ширина осциллирующей зоны обедненного ДПС и степень его релаксации растут с увеличением T_{off} , которая определяет оптимальные для увеличения массопереноса значения f и α (рисунок 54). Верхний предел скорости массопереноса, который зависит от значения i_{av} , достигается, когда толщина осциллирующей зоны ДПС становится пренебрежимо малой по сравнению с его полной толщиной. Нижний предел i_{av} достигается, когда период колебаний осциллирующей зоны оказывается много больше времени релаксации концентрационного профиля [253].

Следует, заметить, что превышение i_{av} над i_{DC} (более значительное в области $i_{av} \ll i_{lim}^{Lev}$ и менее существенное при i_{av} близких к i_{lim}^{Lev}) является характерным для ЭД переработки и растворов NaCl [197], и растворов NaH_2PO_4 (рисунок 54). Различия в поведении этих систем возникают, если $i_{av} > i_{lim}^{Lev}$. Действительно, в случае раствора NaCl (мембрана Nafion-117) [197] удается достичь максимального (до 33%) прироста i_{av} над i_{DC} по сравнению с допредельными токовыми режимами, если $\alpha = 1/2$. Более того, при $\alpha > 1/2$ максимальные и минимальные значения i_{av} всегда превышают i_{DC} или близки к нему. В случае раствора NaH_2PO_4 при $\alpha = 1/2$ прирост i_{av} над i_{DC} не превышает 8% при наиболее

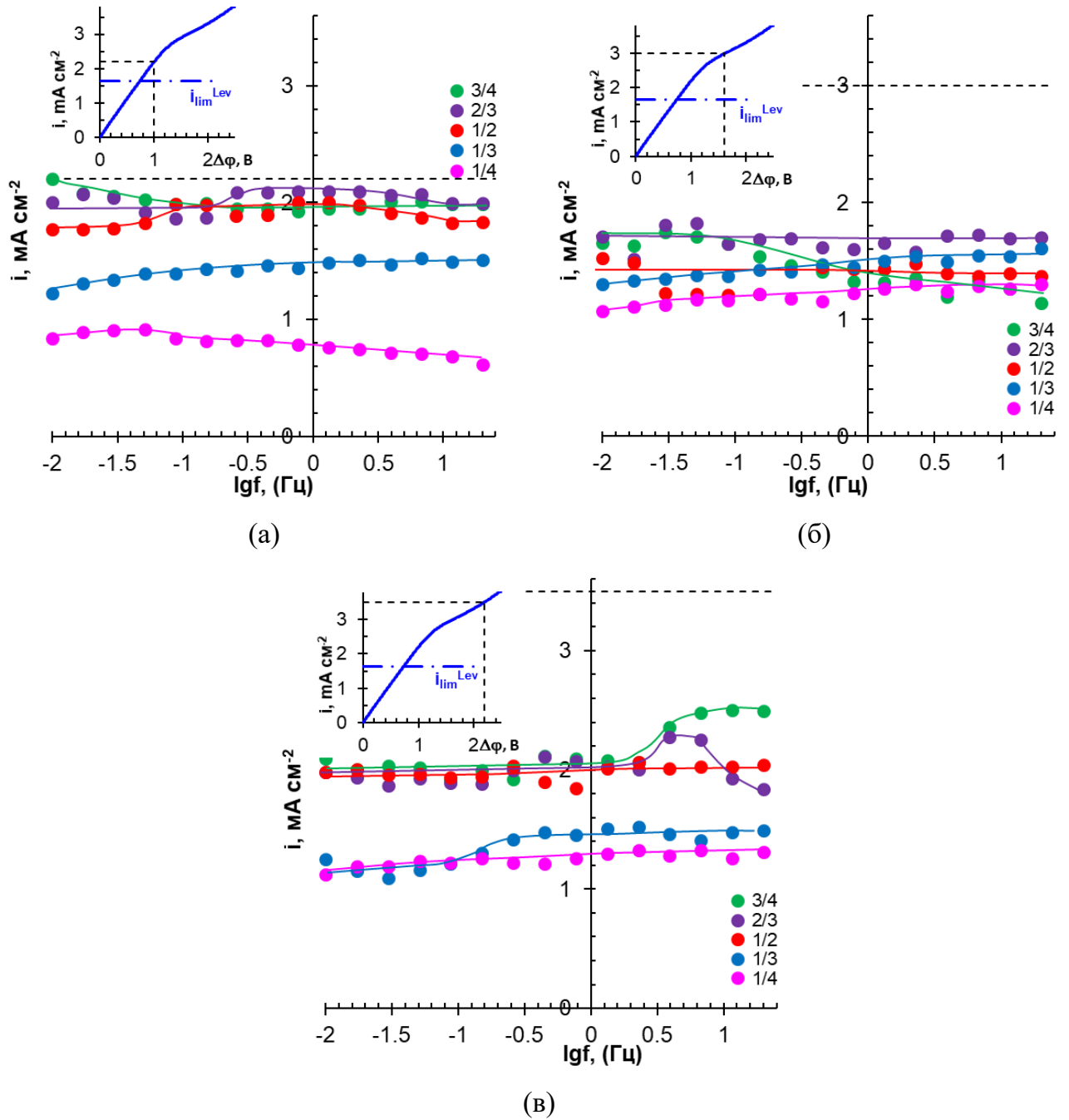
благоприятных задаваемых частотах $0.5 < f < 2.5$. Скважности 2/3 и 3/4 обеспечивают $i_{av}^{max}/i_{DC} \approx 1$ только при очень низких частотах. В исследованном диапазоне частот i_{av}^{min} приближается к i_{DC} (скважности 1/4 и 1/3) или i_{av}^{min} оказывается много меньше i_{DC} (скважности 1/2, 2/3 и 3/4).

Низкая эффективность применения ПЭП в случаях, когда значения задаваемого в период импульса электрического поля, $\Delta\varphi$, или средних за период скачков потенциала, $\Delta\varphi_{av}$, соответствуют сверхпредельным ($i/i_{lim}^{Lev} \gg 1$) токовым режимам, подтверждается данными, представленными на рисунке 56. Эти данные получены при разных скважностях и $\Delta\varphi_{av}$, равных 1.00, 1.60 и 2.19 В. Соответствующие им значения $\Delta\varphi$ при заданных скважностях периодов ПЭП суммированы в Таблице 15.

Таблица 15 – Значения скачков потенциала в момент импульса электрического тока, $\Delta\varphi$, обеспечивающих достижение задаваемых величин $\Delta\varphi_{av}$ при скважностях периодов ПЭП 1/4, 1/3, 1/2, 2/3 и 3/4

$\Delta\varphi_{av}$, В	$\Delta\varphi$, В				
	$\alpha = 1/4$	$\alpha = 1/3$	$\alpha = 1/2$	$\alpha = 2/3$	$\alpha = 3/4$
1.00	4.00	3.00	2.00	1.50	1.33
1.60	6.44	4.83	3.22	2.41	2.15
2.19	8.76	6.57	4.38	3.29	2.92

Значения i_{av}^{max} оказываются лишь немногим меньше, чем i_{DC} только в случае использования $\Delta\varphi_{av}=1.0$ В (скважности 1\2, 2\3, 3\4). Во всех остальных рассмотренных случаях применение ПЭП приводит к значительному снижению массопереноса по сравнению с достигаемым в режиме DC.



Пунктиром черного цвета показаны значения i_{DC} , равные $1.36i_{lim}^{Lev}$ (а), $1.85i_{lim}^{Lev}$ (б) и $2.16i_{lim}^{Lev}$ (в), процедура определения которых по вольтамперным характеристикам проиллюстрирована на вкладках. Цифры у маркеров обозначают скважность периода.

Рисунок 56 – Частотные зависимости средних за период ПЭП значений плотностей тока, полученные при ЭД переработке 0.02 М раствора NaH_2PO_4 для средних за период ПЭП скачков потенциала 1.00 В (а), 1.60 В (б) и 2.19 В (в)

Есть основания полагать, что наблюдаемое поведение исследуемой мембранной системы определяется степенью влияния ДК и ДВ на развитие электроконвекции в режимах DC и ПЭП. Этот аспект будет рассмотрен в следующем разделе.

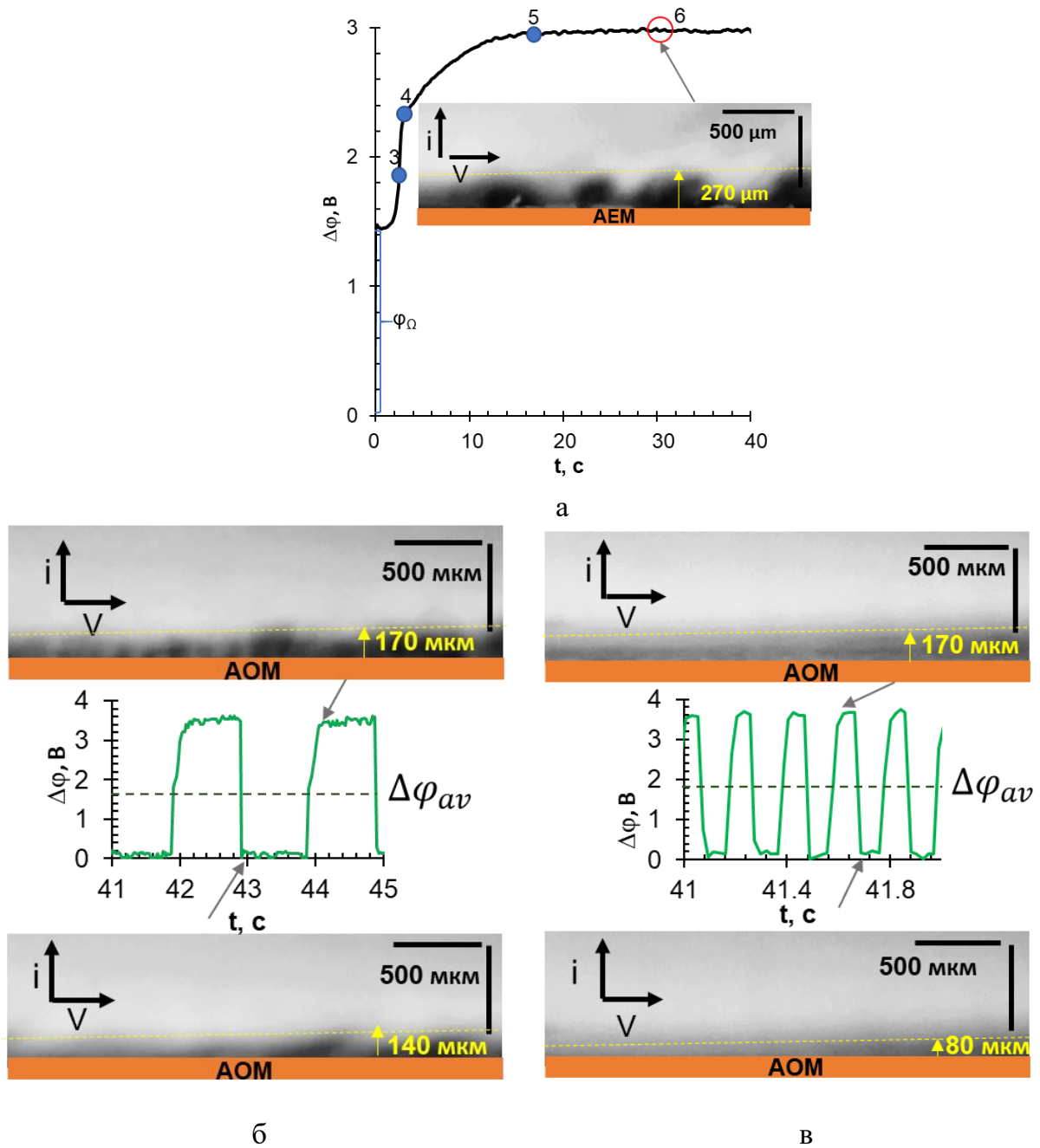
4.2 Влияние электроконвекции на эффективность применения пульсирующих электрических полей

На рисунке 57 представлены хронопотенциограммы и кадры из видео ЭК вихревых структур у поверхности мембраны АМХ, полученные в 0.02 М растворе NaCl в режимах DC и ПЭП при плотности тока 10.1 mA cm^{-2} . Аналогичные кривые и кадры видео, полученные в 0.02 М растворе NaH_2PO_4 при тех же токовых режимах показаны на рисунке 58. О наличии ЭК вихревых структур свидетельствуют осцилляции $\Delta\varphi$ на ХП, а также каплевидные темные области на кадрах видео.

Как уже было отмечено в разделе 3.1.3, в случае раствора NaCl благоприятные для старта неравновесной ЭК значения скачка потенциала в режиме DC достигаются в точке 3 ХП, (рисунок 57а) [196], соответствующей пороговому (критическому) значению скачка потенциала. Однако формирование кластеров вихрей требует времени. Поэтому при заданной плотности тока они достигают максимальных размеров только через 15 – 20 секунд с момента наложения электрического поля (точка 6 ХП). Причем, размеры возмущенной ЭК течениями зоны у поверхности АМХ становятся сравнимыми с толщиной обедненного ДПС (таблица 11).

На участке ХП, соответствующем импульсу тока в режиме ПЭП при $f=0.5 \text{ Гц}$ и $\alpha=1/2$ ($T_{on}=1 \text{ с}$, $T_{off}=1 \text{ с}$) осцилляции скачка потенциала появляются уже через 0.2 с после наложения электрического поля и не исчезают в течение паузы (рисунок 57б). Однако перед выключением тока толщина d_{ec} оказывается на 40% меньше, а значение $\Delta\varphi$ – на 18 % выше по сравнению с режимом DC. По-видимому, время импульса ($T_{on}=1 \text{ с}$) является недостаточным для объединения отдельных ЭК вихрей в более крупные кластеры. После выключения тока ($i=0$) вихревые структуры не исчезают мгновенно. Об этом свидетельствуют и осцилляции скачка потенциала на ХП и наличие темных каплеобразных структур на видео. К моменту завершения паузы наблюдается частичное «размывание» ЭК структур (рисунок 57б). Вместе с тем, толщина зоны с неоднородным

распределением концентраций электролита у поверхности АОМ оказывается сопоставимой с толщиной d_{ec} в момент импульса тока.



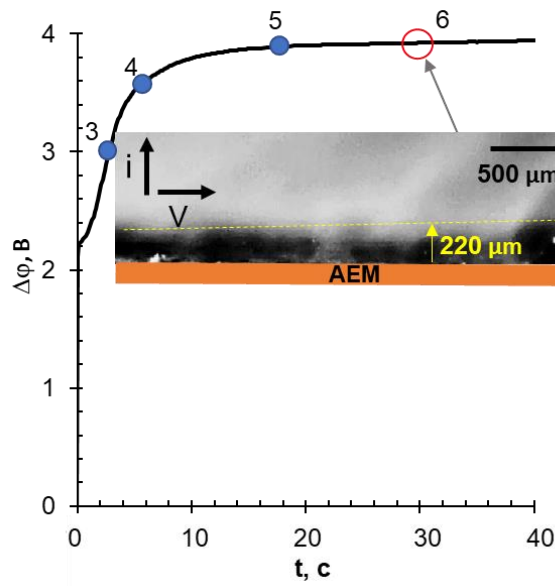
Исследования выполнены с использованием ЭД ячейки 2 в 0.02 М растворе NaCl при плотности тока в момент импульса электрического поля 10.1 mA cm^{-2} ($i/i_{lim}^{Lev}=3.0$); $i_{lim}^{Lev}=3.39 \text{ mA cm}^{-2}$ рассчитан по уравнению (14).

Рисунок 57 – Хронопотенциограммы и кадры из видео ЭК вихревых структур в обедненном растворе у поверхности мембраны АМХ, полученные в режиме DC (а), а также в режиме ПЭП при $\alpha=1/2$, $f=0.5 \text{ Гц}$ (б) и $\alpha=1/2$, $f=5.0 \text{ Гц}$ (в)

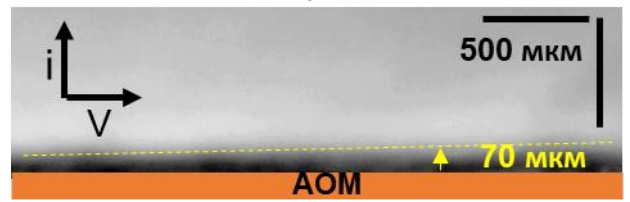
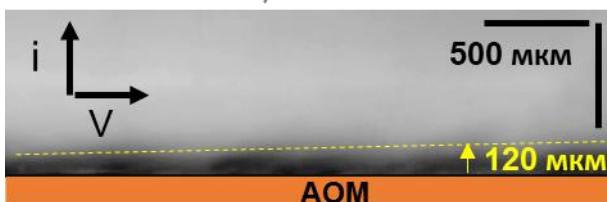
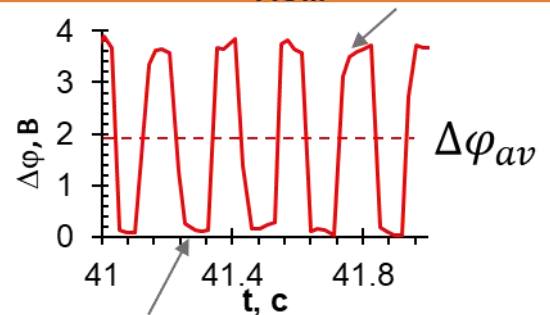
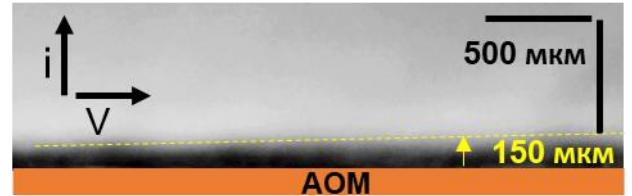
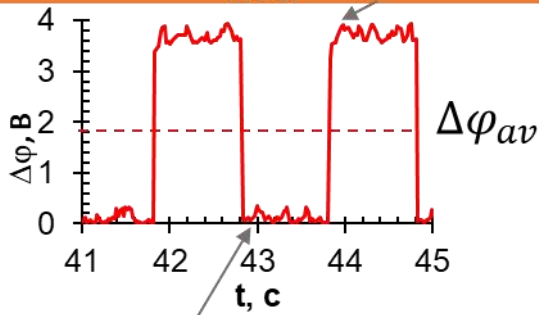
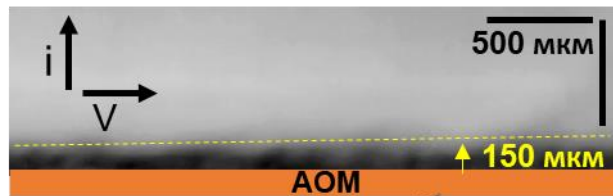
Увеличение частоты ПЭП до значения 5 Гц ($T_{on}=0.1$ с, $T_{off}=0.1$ с), то есть на порядок (рисунок 57в), обеспечивает примерно те же значения $\Delta\varphi$, что и в случае, представленном на рисунок 57б. Во время паузы скачки потенциала не падают до нуля, а распределение концентраций NaCl в обедненном ДПС в момент импульса и в момент паузы является более равномерным по сравнению с наблюдаемым на рисунках 57а,б. По-видимому, с одной стороны, быстрая смена импульсов тока и пауз не позволяет сформироваться сильно обессоленному (темному на видео) ядру кластеров вихрей. С другой стороны, релаксация обедненного ДПС является менее выраженной по сравнению с представленной на рисунке 57в.

Задаваемая в момент импульса плотность тока составляет $3.0i_{lim}^{Lev}$ в случае раствора NaCl против $5.5i_{lim}^{Lev}$ в случае раствора NaH_2PO_4 . Вместе с тем, размеры ЭК вихрей в системе с раствором NaH_2PO_4 оказываются меньше (рисунок 58а), а интенсивность их окраски глубже по сравнению с раствором NaCl (рисунок 57а). Эта разница обусловлена более интенсивным поступлением протонов из АОМ в обедненный раствор NaH_2PO_4 по сравнению с раствором NaCl, как уже отмечалось в разделе 3.1.3.

В результате условия для развития ЭК при электродиализе раствора NaH_2PO_4 ухудшаются; вихри вращаются медленнее, а раствор в их ядре обессоливается сильнее, чем в случае NaCl. Более быстрое появление осцилляций скачка потенциала на ХП и ЭК вихрей (которое регистрируется на видео) в момент импульса тока, а также более значительные осцилляции $\Delta\varphi$ и более темная окраска примембранного раствора NaH_2PO_4 во время паузы позволяют предположить, что разница в поведении исследуемых мембранных систем обусловлена, в частности, меньшей подвижностью анионов H_2PO_4^- по сравнению с анионами Cl^- . Это обстоятельство обеспечивает более значительный омический скачок потенциала (φ_{Ω}) в момент импульса тока, а также более медленную релаксацию обедненного ДПС во время паузы (рисунки 57, 58).



a



б

в

Исследования выполнены с использованием ЭД ячейки 2 в 0.02 М растворе NaH_2PO_4 при плотности тока в момент импульса электрического поля 10.1 mA cm^{-2} ($i/i_{lim}^{Lev}=5.5$); $i_{lim}^{Lev}=1.62 \text{ mA cm}^{-2}$ рассчитан по уравнению (14).

Рисунок 58 – Хронопотенциограммы и кадры из видео ЭК вихревых структур в обедненном растворе у поверхности мембраны АМХ, полученные в режиме ДС (а), а также в режиме ПЭП при $\alpha=1/2$, $f=0.5$ Гц (б) и $\alpha=1/2$, $f=5.0$ Гц (в)

Ослабление развития ЭК в момент импульса тока (скачка потенциала) может быть причиной менее существенного приращения i_{av} по сравнению с i_{DC} в растворах NaH_2PO_4 по сравнению с NaCl , наблюдаемого при скважностях 1/4, 1/3 и 1/2 (рисунки 54, 56а). Снижение i_{av} по сравнению с i_{DC} при скважностях 2/3 и 3/4 может быть объяснено увеличением примембранной концентрации NaH_2PO_4 благодаря облегчению развития ЭК в момент импульса и более медленной релаксации обедненного слоя в растворах NaH_2PO_4 . Повышение концентрации электролита, по-видимому, приводит к ослаблению доннановского исключения из АОМ протонов и, соответственно, подавлению механизма ДК, являющегося причиной превращения анионов H_2PO_4^- в двухзарядные анионы HPO_4^{2-} при их попадании в АОМ. Поэтому снижение i_{av} по сравнению с i_{DC} при ЭД фосфат содержащих растворов можно расценивать как положительный эффект от применения ПЭП, наблюдаемый на практике [255].

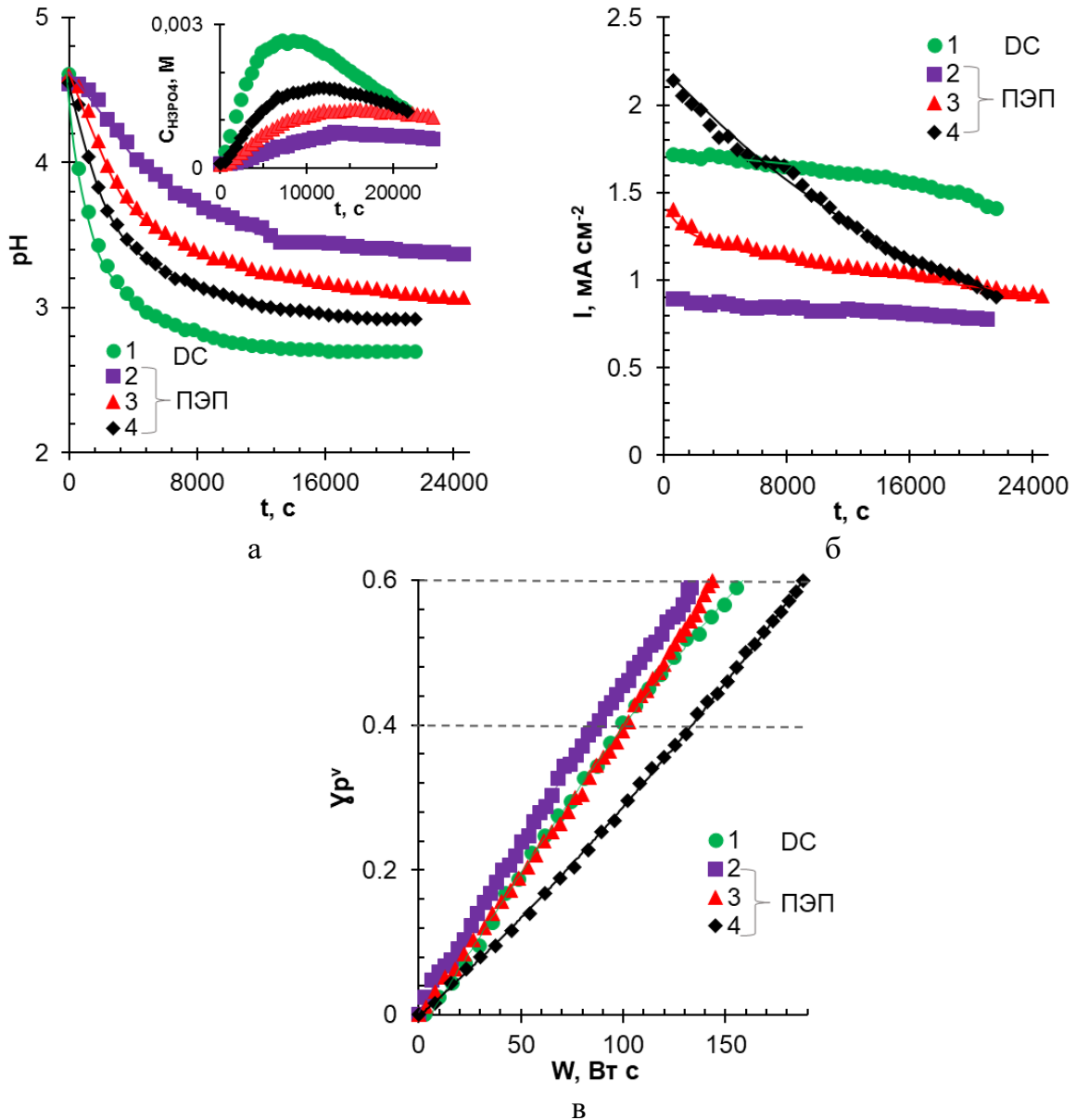
Об ослаблении механизма «диссоциации кислоты» можно судить по уменьшению подкисления раствора при ЭД переработке фосфат содержащих растворов. Чтобы проверить эту гипотезу была проведена серия экспериментов по электродиализному извлечения и концентрирования P^V из фосфатсодержащих растворов в режимах DC и ПЭП. Результаты этого исследования представлены в следующем разделе.

4.3 Результаты осуществления электродиализного извлечения и концентрирования P^V из фосфатсодержащих растворов в режимах DC и ПЭП

В первой серии экспериментов был использован 0.03 М раствор NaH_2PO_4 (рН 4.6). Исследования проводились при скважностях 1/4 и 1/2 в диапазоне частот 0.8 – 5 Гц. Задаваемый скачок потенциала в момент импульса тока ($\Delta\varphi=1.6$ В) был выбран таким образом, чтобы соответствующие ему средние плотности тока немного превышали ($\alpha=1/2$) или оказались меньше ($\alpha=1/4$) значения i_{lim}^{Lev} . Электродиализ осуществляли в циркуляционном гидродинамическом режиме до тех пор, пока электропроводность раствора в тракте обессоливания не уменьшалась на 60 % по сравнению с электропроводностью исходного раствора. Этот эксперимент имитировал осуществление порционного электродиализа без корректировки рН раствора в тракте обессоливания.

На рисунке 59 показаны зависимости рН и концентрации ортофосфорной кислоты в обессоливаемом растворе (а), регистрируемой средней плотности тока (б), а также

степени извлечения P^V из тракта обессоливания (в) от времени осуществления электродиализа. В таблице 16 суммированы значения рН обессоленного раствора, выходов по току (η), затраченного количества электричества (Q), а также энергозатраты (W), потребовавшиеся для извлечения 60 % P^V .



Задаваемый скачок потенциала в момент импульса электрического поля равен 1.6 В. Значения средних за период скачков потенциала указаны в Таблице 16.

Рисунок 59 – Зависимости рН и концентрации ортофосфорной кислоты в обессоливаемом растворе (а), регистрируемой средней плотности тока (б), и степени извлечения P^V из тракта обессоливания (в) от времени проведения электродиализа 0.03 раствора NaH_2PO_4 в режимах DC (кривая 1) и ПЭП при скважностях и частотах, Гц: 1/4 и 0.8 (кривая 2), 1/4 и 5.0 (кривая 3), 1/2 и 5 (кривая 4)

Из полученных данных следует, что применение ПЭП однозначно приводит к уменьшению подкисления раствора в тракте обессоливания и заметно снижает накопление в нем ортофосфорной кислоты в ряду: ПЭП($\alpha=1/4$, $f=0.8$ Гц) < ПЭП($\alpha=1/4$, $f=5.0$ Гц) < ПЭП($\alpha=1/2$, $f=5.0$ Гц) < DC (рисунок 59а).

Таблица 16 – Значения рН обессоленного раствора, выходов по току (η), количества электричества (Q), а также энергозатраты (W), потребовавшиеся для извлечения 60 % P^V из 0.02 М раствора NaH_2PO_4 с использованием метода электродиализа в режимах DC и ПЭП при задаваемом скачке потенциала в момент импульса тока $\Delta\phi=1.6$ В

Токовый режим						Характеристики ЭД ($\gamma=60$ %)					
№		$\Delta\phi_{ср}$, В	$\Delta\phi$, В	α	f , Гц	рН	1TH_2PO_4	$^1THPO_4^2$	$^1\eta^{P^V}$	2Q , Кл	3W , Вт·ч
1	DC	1.6	1.6	-	-	2.7	0.92	0.08	0.96	97	156
2	ПЭП	0.4		1/4	0.8	3.4	0.94	0.06	0.97	82	134
3		0.4		1/4	5.0	3.1	0.68	0.32	0.84	90	143
4		0.8		1/2	5.0	2.9	0.51	0.59	0.80	115	188

¹ погрешность измерений ± 0.2 ;

² погрешность измерений ± 5 Кл;

³ погрешность измерений ± 5 Вт·ч

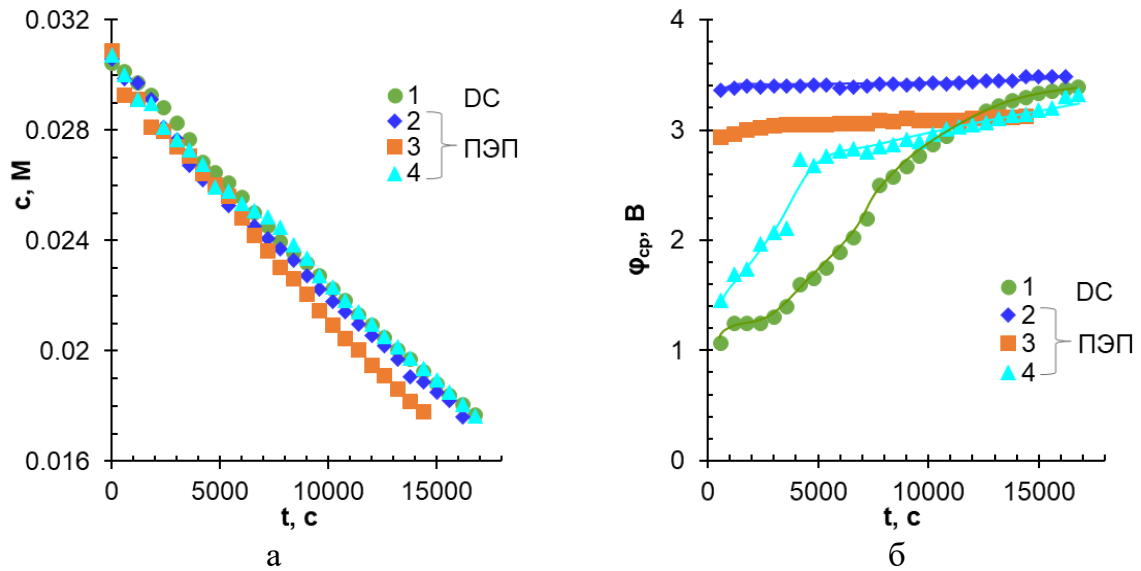
Молекулы H_3PO_4 не переносятся под действием электрического поля через АОМ. Поэтому снижение их концентрации в примембранном обедненном растворе однозначно способствует увеличению извлечения P^V из тракта обессоливания электродиализатора.

Как было показано в главе 3 именно концентрация протонов на границе обедненный раствор/АОМ определяет величину регистрируемого тока. Поэтому в режиме DC, который характеризуется самым значительным подкислением обессоливаемого раствора, наблюдаются более высокие плотности тока по сравнению с режимами ПЭП (рисунок 59б). Напротив, в случае применения ПЭП($\alpha=1/4$, $f=0.8$ Гц) минимальный вклад протонов в перенос электрического заряда в примембранном обедненном растворе выражается в наименьшей регистрируемой плотности тока. Сложный характер зависимостей при использовании токовых режимов ПЭП($\alpha=1/4$, $f=5.0$ Гц) и ПЭП($\alpha=1/2$, $f=5.0$ Гц), по-видимому, вызван изменением вкладов протонов и анионов ортофосфорной кислоты в перенос электрического заряда на границе АОМ/обедненный раствор, а также в объеме АОМ на начальной и завершающей стадии ЭД переработки исследуемого раствора.

В случае использования режима ПЭП оптимальные соотношения между

количеством накапливаемой в канале обессоливания ортофосфорной кислоты и регистрируемой при этом плотностью тока (рисунок 59в) достигаются при ($\alpha=1/4$, $f=0.8$ Гц). Этот режим обеспечивает максимальное (до значения 0.06) снижение чисел переноса двухзарядных анионов HPO_4^{2-} в АОМ и минимальные энергозатраты, которые оказываются меньше на 14 % по сравнению с режимом DC при извлечении 60% P^V (таблица 16). Напротив, применение режима ПЭП ($\alpha=1/2$, $f=5.0$ Гц) приводит к существенному (до значения 0.59) росту THPO_4^{2-} . Поэтому выход по току ($\eta = \text{TH}_2\text{PO}_4^- + \text{THPO}_4^{2-}/2$) по P^V снижается, а энергозатраты растут на 20 %. Таким образом, в случае задания постоянного значения скачка потенциала в момент импульса электрического поля оптимальными являются параметры ПЭП $\alpha=1/2$ и $f=0.8$ Гц, которые входят в выбранный на первом этапе исследований (раздел 4.1) перспективный диапазон скважностей (от 1/4 до 1/2), а также частот (от 0.5 до 5.0 Гц).

Заметим, что в большинстве известных нам исследований в качестве задаваемого параметра используют плотность тока и контролируют изменения скачка потенциала в процессе ЭД [246, 253, 256]. Такие токовые режимы были использованы нами при ЭД извлечения фосфатов из 0.03 М раствора NaH_2PO_4 с применением того же мембранного пакета что и в предыдущем эксперименте. Электродиализ осуществлялся в циркуляционном гидродинамическом режиме. рН раствора в промежуточной емкости тракта обессоливания поддерживался постоянным, равным 4.6, путем непрерывного добавления в эту емкость 0.1 М раствора NaOH . Таким образом, соотношение анионов ортофосфорной кислоты (99.8 % H_2PO_4^- и 0.2 % HPO_4^{2-}) в растворе на входе в канал обессоливания ЭД в течение эксперимента оставалось неизменным. Причем, суммарная концентрация анионов ортофосфорной кислоты уменьшалась со скоростью менее 1 % в минуту. Как было показано ранее [257] соблюдение этих условий позволяет использовать получаемые данные для прогнозирования поведения электродиализаторов промышленного масштаба, работающих в проточном гидравлическом режиме, который является наиболее употребительным при переработке больших объемов сточных вод.



Значение задаваемой средней плотности тока равно 3.0 mA cm^{-2}

Рисунок 60 – Зависимости концентрации NaH_2PO_4 (а) и изменения среднего скачка потенциала от времени ЭД обессоливания 0.03 M раствора NaH_2PO_4 в режимах DC (кривые 1) и ПЭП при скважностях и частотах, Гц: $1/4$ и 5.0 (кривая 2), $1/2$ и 5.0 (кривая 3), $3/4$ и 5 (кривая 4)

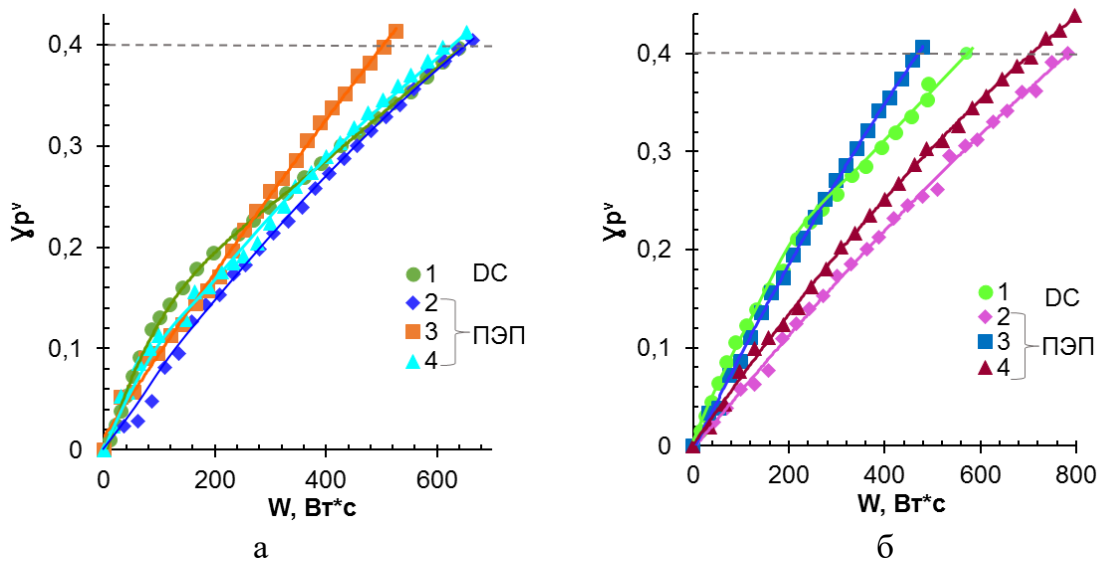


Рисунок 61 – Зависимости степени ЭД обессоливания 0.03 M раствора NaH_2PO_4 от энергозатрат, полученные при средних плотностях тока, равных 3.0 (а) и 3.5 (б) mA cm^{-2} в режимах DC (кривые 1) и ПЭП при скважностях и частотах, Гц: $1/4$ и 5.0 (кривая 2), $1/2$ и 5.0 (кривая 3), $3/4$ и 5 (кривая 4)

Зависимости изменения концентрации NaH_2PO_4 в тракте обессоливания и среднего скачка потенциала на мембране МА-41П от времени деминерализации 0.03 M раствора

NaH_2PO_4 представлены на рисунке 60. Эти данные получены при средних плотностях тока, равных 3 mA cm^{-2} . На рисунке 61 показана степень извлечения P^V из обессоливаемого раствора от энергозатрат для средних плотностей тока, равных 3.0 (а) и 3.5 (б) mA cm^{-2} . Таблица 17 суммирует характеристики ЭД процесса, полученные при извлечении 40% P^V из исходного раствора ($\gamma^{PV}=40\%$).

Таблица 17 – Характеристики ЭД обессоливания 0.03 M раствора NaH_2PO_4 при извлечении 40% P^V в режимах ДС и ПЭП

Обозначение		* H^+ , mmol	$\text{T}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$	$\text{T}_{\text{HPO}_4^{2-}}$	η^{PV}	Q, Кл	W, Вт·с
ДС1	1	0.72	0.16	0.84	0.58	191	640
ПЭП1	2 ($\alpha=1/4$)	0.95	0.17	0.83	0.59	183	639
	3 ($\alpha=1/2$)	0.64	0.35	0.65	0.68	162	503
	4 ($\alpha=3/4$)	0.79	0.16	0.84	0.58	191	610
ДС2	1	0.74	0.12	0.88	0.56	182	670
ПЭП2	2 ($\alpha=1/4$)	1.30	0.13	0.87	0.57	215	750
	3 ($\alpha=1/2$)	0.68	0.25	0.75	0.63	172	460
	4 ($\alpha=3/4$)	1.16	0.1	0.9	0.55	197	707

Следует заметить, что обеспечение одинаковой для сравниваемых мембранных систем i_{av} сопряжено с ростом плотности тока в момент импульса электрического поля. В соответствии с формулой (36), этот рост тем больше, чем меньше скважность периода ПЭП (таблица 17).

В случае режима ДС увеличение плотности тока всегда сопровождается снижением выхода по току при извлечении P^V (раздел 3.3) вследствие усиления вклада механизма ДС («диссоциации кислоты») в превращение анионов H_2PO_4^- в HPO_4^{2-} в объеме АОМ. Вместе с тем, результаты, обобщенные в таблице 17, позволяют заключить, что использование режимов ПЭП ($\alpha=1/4$, $f=5 \text{ Гц}$) и ПЭП ($\alpha=3/4$, $f=5 \text{ Гц}$) при $i_{cp} = 3.0 \text{ mA cm}^{-2}$ обеспечивает практически те же (в пределах погрешности измерений ± 0.2) числа переноса анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в АОМ, а также те же значения перенесенного электрического заряда и энергозатраты (в пределах погрешности измерений), что и в случае применения режима ДС, когда степень извлечения P^V достигает 40% . Более того, при том же значении $\gamma=40\%$ применение режима ПЭП ($\alpha=1/2$, $f=5 \text{ Гц}$) позволяет снизить $\text{T}_{\text{HPO}_4^{2-}}$, Q и W на 22% , 15% и 21% , соответственно, по сравнению с получаемыми в режиме ДС. Преимущества этого режима ПЭП над ДС становятся заметными при концентрациях NaH_2PO_4 на входе в канал обессоливания ЭД менее 0.024 M (рисунки 60а,

61а). Сложный ход зависимостей скачков потенциала (рисунок 60б) от времени осуществления электродиализа, как уже упоминалось ранее, по-видимому, отображает изменение состава примембранного обедненного раствора и соотношений одно- и двухзарядных анионов ортофосфорной кислоты в АОМ, которые зависят от концентрации обессоливаемого раствора. Чем меньше эта концентрация, тем выше будет отношение i/i_{lim}^{Lev} , которое определяет вклад в массоперенос механизмов ДК, ДВ и ЭК. Более определенные выводы можно будет сделать только тогда, когда будет создана математическая модель электродиализного процесса.

При увеличении средней плотности тока до 3.5 mA cm^{-2} описанные выше тенденции сохраняются (рисунок 61б), однако выигрыш в энергозатратах в случае использования режима ПЭП ($\alpha=1/2$, $f=5 \text{ Гц}$) становится более скромным по сравнению с $i_{cp}=3.0 \text{ mA cm}^{-2}$.

Эта серия экспериментов позволяет заключить, что при поддержании постоянного тока при ЭД извлечении P^V из растворов NaH_2PO_4 режим ПЭП ($\alpha=1/2$, $f=5 \text{ Гц}$), который также входит в найденный в разделе 4.1 диапазон перспективных параметров ПЭП, может обеспечить преимущества по сравнению с режимом DC. Однако, для достижения максимального положительного эффекта плотность тока не должна превышать некоторые пороговые значения.

Проверка правомерности этого заключения была выполнена при ЭД обессоливании многокомпонентного раствора ($\text{pH } 6.0 \pm 0.1$), в состав которого входят $0.045 \text{ M NaH}_{(3-x)}\text{PO}_4$, 0.02 M KCl , 0.045 M KOH , 0.028 M CaCl_2 и 0.012 M MgCl_2 . Растворы близкого состава являются одним из видов сточных вод молочной промышленности. Кроме того, наличие публикаций по обессоливанию подобных растворов с применением ПЭП [246] дает возможность сравнить получаемые экспериментальные данные с литературными.

Для ЭД деминерализации этого многокомпонентного раствора был использован режим ПЭП ($\alpha=1/2$, 5 Гц), обеспечивший максимальное преимущество по сравнению с режимом СС при обессоливании раствора NaH_2PO_4 . Для сравнения были взяты два режима DC (таблица 18).

Таблица 18 – Параметры примененных токовых режимов при ЭД обессоливании многокомпонентного раствора

Обозначения		i , мА/см ²	i_{av} , мА/см ²	α	f , Гц
1	DC1	4	-	1.0	-
2	DC2	8	-	1.0	-
3	ПЭП	8	4	1/2	5

В режиме DC1 задаваемая плотность тока (i_{DC1}) равна средней за период плотности тока (i_{av} ПЭП) в режиме ПЭП (4 мА см⁻²). В режиме DC2 i_{DC2} равна плотности тока, задаваемой в режиме ПЭП в момент импульса ($i_{ПЭП}$). Задаваемые в этих режимах плотности тока отмечены пунктирными линиями на рисунке 62. На этом же рисунке представлены ВАХ анионообменной мембраны МА-41П и слоев обедненного и обогащенного растворов. Кривая, полученная в растворе, имеющем состав 0.045 М NaH_(3-x)PO₄, 0.02 М KCl, 0.045 М KOH, 0.028 М CaCl₂ и 0.012 М MgCl₂ (pH 6.0±0.1), обозначена как before ED. Кривая полученная после деминерализации этого раствора на 50% в режиме ПЭП обозначена как after ED. Значения токов были выбраны таким образом, чтобы при двукратном обессоливании модельного раствора задаваемые плотности тока (i_{DC1} , i_{DC2} , $i_{ПЭП}$, i_{av} ПЭП) не превысили i_{lim}^{exp} (если предположить, что снижение i_{lim}^{exp} прямо пропорционально уменьшению минерализации раствора).

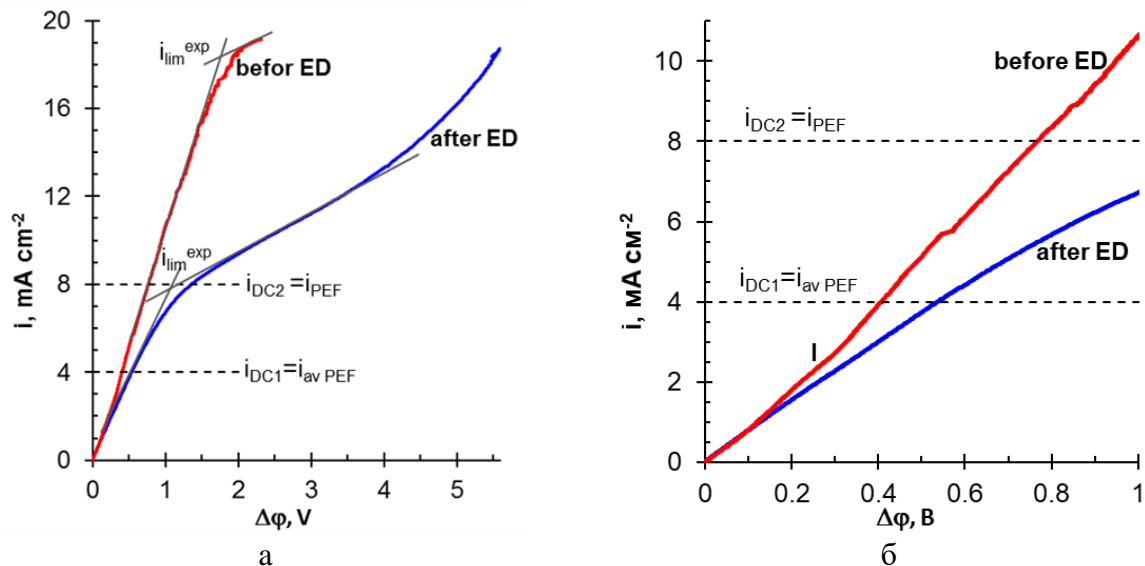
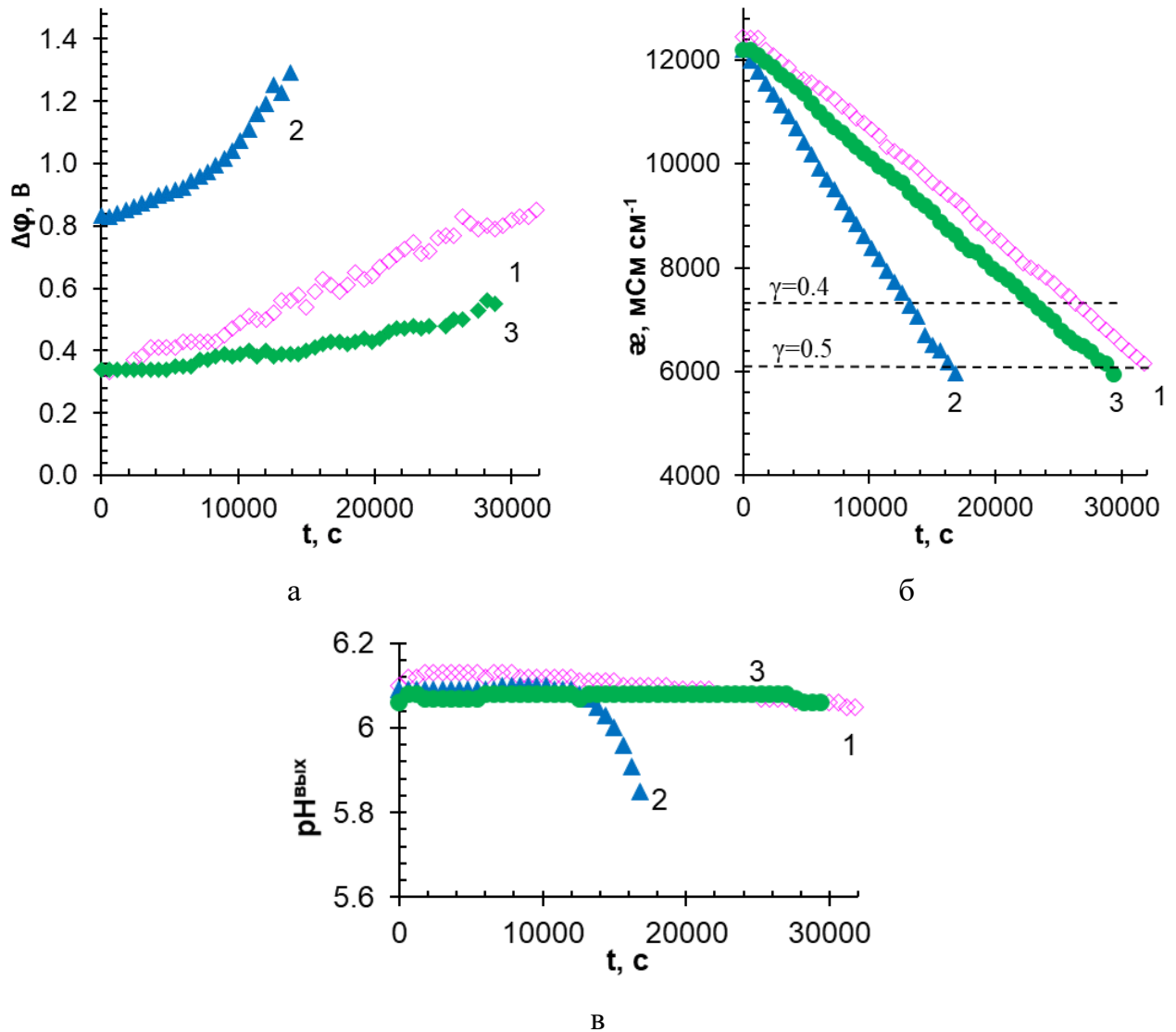


Рисунок 62 – Вольтамперные характеристики мембраны МА-41П до и после ЭД деминерализации многокомпонентного раствора (а) и начальные участки этих кривых (б)

Заметим, что обессоливаемый многокомпонентный раствор содержит анионы фосфорной кислоты, доля которых в переносе электрического заряда (в г-эквивалентах) равняется 31%, в то время как доля анионов Cl^- равняется 59%. Поэтому вряд ли можно ожидать, что механизм ДК будет вносить решающий вклад в процесс деминерализации. Вместе с тем, о наличии этого механизма свидетельствует два наклонных плато на ВАХ «before ED». Также, как и в случае раствора, который содержит только NaH_2PO_4 (раздел 3.2), первое плато (регистрируемое при скачках потенциала от 0.02 до 0.04 В), вероятнее всего, характеризует диффузионные затруднения, возникающие при доставке анионов фосфорной кислоты из объема обедненного раствора к поверхности АОМ. Второе плато соответствует диффузионным затруднениям, возникающим при доставке к границе АОМ/обедненный раствор анионов Cl^- . Плато, которое обусловлено насыщением АОМ двухзарядными анионами HPO_4^{2-} на кривой «before ED» не идентифицируется: по-видимому, при $\Delta\phi$, который соответствует этому насыщению, приповерхностная концентрация анионов Cl^- остается еще достаточно высокой. ВАХ «after ED» имеет только одно явно выраженное наклонное плато. Причем, значение плотности тока, задаваемой в момент импульса, действительно находится в окрестностях $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$, определяемого как показано на рисунке 62.

Полученные закономерности переработки исследуемого раствора в режиме DC находятся в хорошем согласии с многочисленными исследованиями процессов традиционного электродиализа [236, 258].

Зависимости изменений электропроводности обессоливаемого многокомпонентного раствора и скачка потенциала на мембране МА-41П и прилегающих слоях обедненного и обогащенного раствора, а также pH раствора на выходе из канала обессоливания от времени осуществления ЭД в режимах DC1, DC2 и ПЭП представлены на рисунке 63. Таблица 19 суммирует скорости деминерализации многокомпонентного раствора и другие характеристики ЭД процесса.



Состав перерабатываемого раствора: 0.045 М $\text{NaH}_{(3-x)}\text{PO}_4$, 0.02 М KCl , 0.045 М KOH , 0.028 М CaCl_2 и 0.012 М MgCl_2 ($\text{pH } 6.0 \pm 0.1$).

Параметры токовых режимов: DC1 – 4 мА см^{-2} ; DC2 – 8 мА см^{-2} ;

ПЭП – $i_{\text{ПЭП}} = 8 \text{ мА см}^{-2}$; $i_{\text{ав ПЭП}} = 4 \text{ мА см}^{-2}$, $\alpha = 1/2$, $f = 5 \text{ Гц}$

Рисунок 63 – Зависимость измеряемого скачка потенциала между капиллярами Луггина (а), а также электропроводности (б) и значений pH раствора на выходе из канала обессоливания (в) от времени осуществления электродиализа в режимах DC1 (кривая 1), DC2 (кривая 2) и ПЭП (кривая 3)

Для всех токовых режимов наблюдается линейная зависимость снижения электропроводности обессоливаемого раствора от времени ЭД (рисунок 63б). При увеличении плотности тока в 2 раза (режим DC2) примерно во столько же раз растёт скорость деминерализации раствора (таблица 19) и во столько же раз уменьшается время,

необходимое для двукратного уменьшения электропроводности раствора (рисунок 63а) по сравнению с режимом DC1. Эти положительные достижения от применения режима DC2 сопровождаются ростом энергозатрат в 1.4 раза (таблица 19), которые обусловлены ростом скачка потенциала. В начале ЭД значения $\Delta\phi$ соответствуют найденным по ВАХ для плотностей токов, задаваемых в эксперименте (рисунок 62). В режиме DC2 скачок потенциала оказывается примерно в два раза выше, чем в режиме DC1 (рисунок 63а). Это соотношение между скачками потенциала в режимах DC1 и DC2 остается примерно тем же вплоть до деминерализации раствора примерно на 30%. Дальнейшее сокращение разницы в $\Delta\phi$, измеренных при заданных значениях γ_D , по-видимому, вызвано снижением сопротивления примембранного слоя обедненного раствора в режиме DC2 благодаря его обогащению протонами. Действительно, интенсивное подкисление обессоливаемого раствора в режиме DC2 наблюдается примерно через 10000 с после начала электролиза (рисунок 63в), то есть при достижении $\gamma_D \approx 30\%$. По-видимому, основной причиной подкисления обедненного примембранного раствора является ДВ, которая начинается на проводящих участках поверхности МА-41П при $i < i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$. Действительно, задаваемая плотность тока становится равной $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ (8.1 мА см⁻²) только при снижении деминерализации многокомпонентного раствора в 2 раза (рисунок 62).

Таблица 19 – Скорость деминерализации многокомпонентного раствора и некоторые характеристики ЭД процесса при достижении его деминерализации в 50%

Режим	i		Характеристики ЭД			*Степень извлечения компонентов раствора, %					
	i	i _{av}	dϕ/dt, мСм с м ⁻¹ с ⁻¹	**Q, Кл	W, Вт с	Cl ⁻	P ^v	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
DC1	4	-	0.20	500	360	57	20	41	42	61	63
DC2	8	-	0.38	537	475	58	22	47	37	62	48
ПЭП	8	4	0.22	470	340	61	17	43	41	62	40

* погрешность определения степени извлечения отдельных компонентов раствора $\pm 4\%$

** перенесено зарядов

Заметим, что обессоливаемый многокомпонентный раствор имеет высокую буферную емкость. Поэтому можно предположить, что обогащение примембранного раствора протонами начинается раньше, чем его можно зарегистрировать, измеряя pH раствора на выходе из канала обессоливания.

Применение режима ПЭП приводит к существенному снижению регистрируемого скачка потенциала по сравнению с режимом DC2 (рисунок 63а). В первые мгновения

после начала ЭД $\Delta\phi$ практически равен значению, регистрируемому для режима DC1. Этот результат является вполне ожидаемым, т.к. величина i_{av} , в режимах ПЭП и DC1 является одинаковой. Скорость деминерализации многокомпонентного раствора увеличивается по сравнению с режимом DC1 (рисунок 63б, таблица 19). Причем, pH обессоливаемого раствора практически не изменяется в течение всего эксперимента (рисунок 63в). Энергозатраты на 50% деминерализацию многокомпонентного раствора снижаются на 6% и 28% по сравнению с режимами DC1 и DC2.

Следует отметить, что двукратное уменьшение электропроводности перерабатываемого раствора во всех примененных режимах достигается благодаря извлечению примерно $60\pm 4\%$ анионов Cl^- , $40\pm 4\%$ катионов K^+ , Na^+ и $60\pm 4\%$ катионов Ca^{2+} и $20\pm 4\%$ анионов, которые содержат P^V (таблица 19).

Степень извлечения веществ, содержащих P^V , находится в хорошем согласии с данными, представленными Lemaу et al. [246] для деминерализации сладкой молочной сыворотки, которая имеет компонентный состав близкий к использованному нами раствору. Этот результат достигнут, несмотря на то, что в исследовании [246] были использованы гомогенные ионообменные мембраны (Astom, Japan), а нами использовались гетерогенные ионообменные мембраны. Заметим, что полученный Lemaу et al. выигрыш в энергозатратах в режиме ПЭП по сравнению с режимом DC1 составил 20%, в то время как в нашем случае выигрыш составил 28%. Эта разница, по-видимому, обусловлена тем фактом, что наши оценки выполнены только для анионообменной мембраны и прилегающих к ней слоев обедненного и обогащенного раствора. В то же время Lemaу et al. принимали в рассмотрение весь мембранный пакет электродиализатора, который содержал спейсеры, изготовленные из не проводящего электрический ток материала.

Причины снижения энергозатрат при применении режима ПЭП по сравнению с режимами DC уже обсуждались нами в разделе 3.2. Добавим только, что достаточно высокая исходная концентрация многокомпонентного раствора может способствовать развитию гравитационной конвекции в дополнение к уже рассмотренным механизмам ДК, ДВ и ЭК. Однако воздействие режима ПЭП на гравитационную конвекцию пока не исследовалось.

Осадки образуются на поверхностях как катионообменных, так и анионообменных мембран. Они формируются благодаря превышению локального произведения

растворимости малорастворимых солей у поверхности мембран и/или подщелачиванию примембранного раствора. Процессу осадкообразования способствует подщелачивание примембранного раствора, вызванное генерацией протонов и ионов гидроксила по механизмам ДК и ДВ [248].

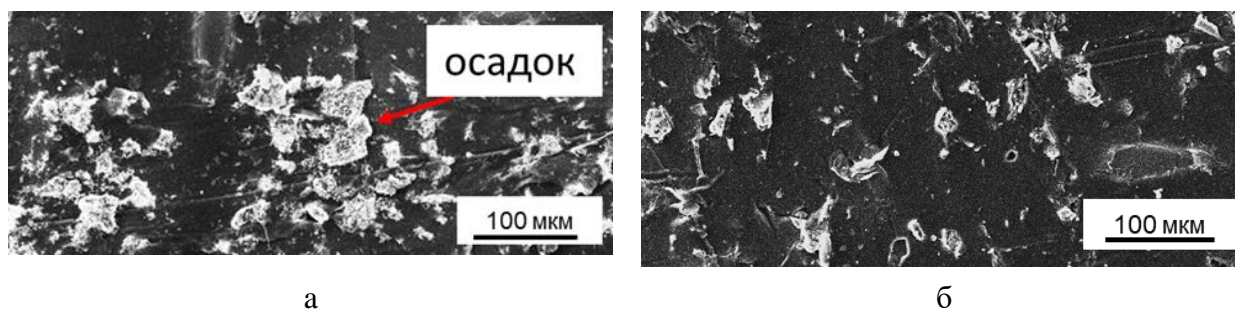


Рисунок 64 – СЭМ изображения поверхности мембраны МА-41П, обращенной в камеру обессоливания, после ЭД деминерализации многокомпонентного раствора в режимах DC2 (а) и ПЭП (б)

В случае гетерогенной катионообменной мембраны МК-40, которая имеет только 17% проводящей поверхности (таблица 9), наибольшее количество осадка, в основном содержащего магний и кислород, обнаружено в режиме DC1. Мы полагаем, что интенсивная генерация ионов H^+ , OH^- по механизму ДВ начинается на отдельных гранулах катионообменной смолы КУ-2-8, находящейся на поверхности МК-40 задолго до наступления предельного тока на всей мембране (для исходного многокомпонентного раствора в случае МК-41 i_{lim}^{exp} равен 9.4 mA cm^{-2} в то время как для МА-41П это 18.1 mA cm^{-2}). Локальное увеличение pH на границе КУ-2-8/обедненный раствор вызывает образование осадка $Mg(OH)_2$ и других магнийсодержащих соединений. Напротив, подкисление обессоливаемого многокомпонентного раствора в режиме DC2 (рисунок 63в) или снижение длительности воздействия электрического тока в режиме ПЭП, по-видимому, способствует частичному растворению $Mg(OH)_2$. В результате убыль Mg^{2+} из перерабатываемого раствора в режимах DC2 и ПЭП уменьшается по сравнению с режимом DC1 (таблица 19).

В случае МА-41П наиболее заметные осадки визуализированы нами после осуществления ЭД в режиме DC2. Слой осадка покрывает практически всю проводящую поверхность мембраны МА-41П, образуя крупные каплеобразные и более мелкие продолговатые кристаллы (рисунок 64а, 65а). Осадок содержат 48% вес O, 12% вес P, 3%

вес Cl, 5% вес Mg, 6% вес Ca и 3% вес K. Такой состав, а также форма кристаллов осадков, которые описаны в [259], позволяют предположить, что в режиме DC2 на зернах ионита в основном осаждаются мелкие кристаллы портландита, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, известняка, CaO и периклаза, MgO (осадок 1), а также крупные каплеподобные кристаллы гидроксиапатита, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (осадок 2). Причиной осадкообразования, по-видимому, является высокий pH внутри анионообменного материала, который обусловлен механизмом ДВ, а также накопление анионов фосфорной кислоты у поверхности МА-41П, вызванное преимущественным переносом через анионообменную мембрану более подвижных анионов Cl⁻.

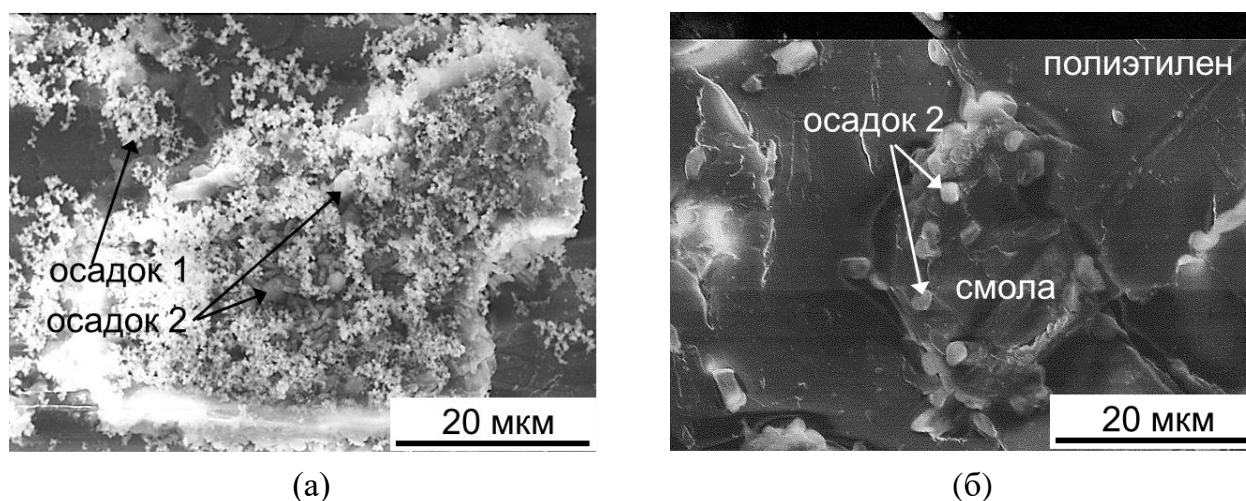


Рисунок 65 – Осадки на поверхности гранул анионообменной смолы на поверхности МА-41 после ЭД деминерализации многокомпонентного раствора в режимах DC2 (а) и ПЭП (б)

После осуществления ЭД в режиме ПЭП на выходах гранул анионообменной смолы на поверхности МА-41П обнаружены лишь отдельные каплеобразные кристаллы гидроксиапатита (рисунок 64б, 65б). Таким образом, применение ПЭП существенно снижает осадкообразование и на анионообменной мембране.

Выводы к главе 4

Применение ПЭП является перспективным методом совершенствования электродиализного извлечения и концентрирования соединений P^V.

Экспериментально установлено, что закономерности воздействия ПЭП на систему АОМ/раствор NaH_2PO_4 в целом аналогичны закономерностям, полученным ранее для

растворов сильных электролитов, однако достигаемое приращение массопереноса оказывается все же меньше, чем в растворах NaCl вследствие менее интенсивного развития электроконвекции.

Найдены оптимальные параметры пульсирующего электрического поля ($1/4 < \alpha < 1/2$, $0.5 < f < 5$), которые обеспечивают снижение энергозатрат на 10 % (раствор содержит только дигидрофосфат натрия). При осуществлении ЭД обессоливания многокомпонентного раствора (pH 6.0 ± 0.1), в состав которого входят 0.045 М $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$, 0.02 М KCl, 0.045 М KOH, 0.028 М CaCl_2 и 0.012 М MgCl_2 , преимущества ПЭП становятся еще более очевидными. При обессоливании этого раствора на 50 % энергозатраты в случае использования ПЭП ($\alpha=1/2$, $f=5$ Гц) уменьшаются на 28 % по сравнению с затратами в случае электродиализа в режиме DC. Кроме того, применение ПЭП позволяет значительно ослабить осадкообразование фосфатов и дигидрофосфатов кальция и магния на поверхности АОМ по сравнению с режимом DC. Причины положительного воздействия ПЭП на осадкообразование, осуществляемом при той же плотности тока во время импульса тока как в случае DC, по-видимому, аналогичны выявленным в растворах сильных электролитов. Применение ПЭП приводит к уменьшению времени воздействия электрического тока, в течение которого формируются зародыши осадка, а также к снижению изменений pH и уменьшению локальной концентрации компонентов обогащенного раствора у поверхности АОМ.

Для достижения максимального положительного эффекта плотность тока (скачка потенциала) в момент импульса не должна превышать некоторые пороговые значения ($i < 2i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$). Использование более высоких токов ведет к подавлению массопереноса P^V вследствие слишком высокой скорости генерации протонов и ионов гидроксила.

5 Выбор анионообменных мембран для электродиализной переработки фосфат содержащих сточных вод

Известно [236], что ионообменные мембраны являются самой дорогостоящей составляющей электродиализных аппаратов. Вклад стоимости мембран в ценообразование ЭД процессов по извлечению ценных компонентов из сточных вод и их одновременному концентрированию может достигать 40 %. Именно поэтому совершенствование ЭД процесса неразрывно связано с увеличением жизненного цикла ионообменных мембран при их использовании в разнообразных процессах. Как было показано в обзорах [260, 261], компоненты перерабатываемых жидких сред могут воздействовать на транспортные характеристики объема мембран, а также на свойства их поверхности. Наши исследования воздействия фосфатов и анионов других многоосновных кислот в основном фокусировались на мембранах АМХ, АМХ-Sb, АХ производства Astom, Япония, потому что именно эти АОМ сейчас наиболее часто применяют в ЭД процессах. Их характеристики были сопоставлены с полученными для наиболее дешевых мембран CJMA-3 (производитель ChemJoy Ltd, Hefei, Китай) и наиболее доступных мембран МА-41П (производитель ОАО Щекиноазот, Россия).

5.1 Изменение характеристик объема анионообменных мембран при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов

5.1.1 Толщина мембран

Из результатов измерений, представленных на рисунке бб, следует, что в случае длительного контакта гомогенных мембран производства Astom, Япония, с 0.02 М растворами NaCl их толщина (d) практически не изменяется во времени. По-видимому, ее значение стабилизируется еще на стадии солевой предподготовки образцов примерно через 70 – 100 часов их пребывания в растворе NaCl заданной концентрации. При попадании таких образцов в растворы КНТ и NaH_2PO_4 интенсивный рост толщины АОМ наблюдается в первые 80 – 100 часов. Затем значение d , некоторое время остается неизменной, однако после 250 – 300 часов толщина опять растет. Зависимости $d=f(t)$ для мембраны МА-41П выглядят аналогично с той разницей, что толщина АОМ перестает

расти при $t > 100$ часов и прирост не превышает 5 %, в то время как в случае гомогенных мембран он составляет 10 – 15 %.

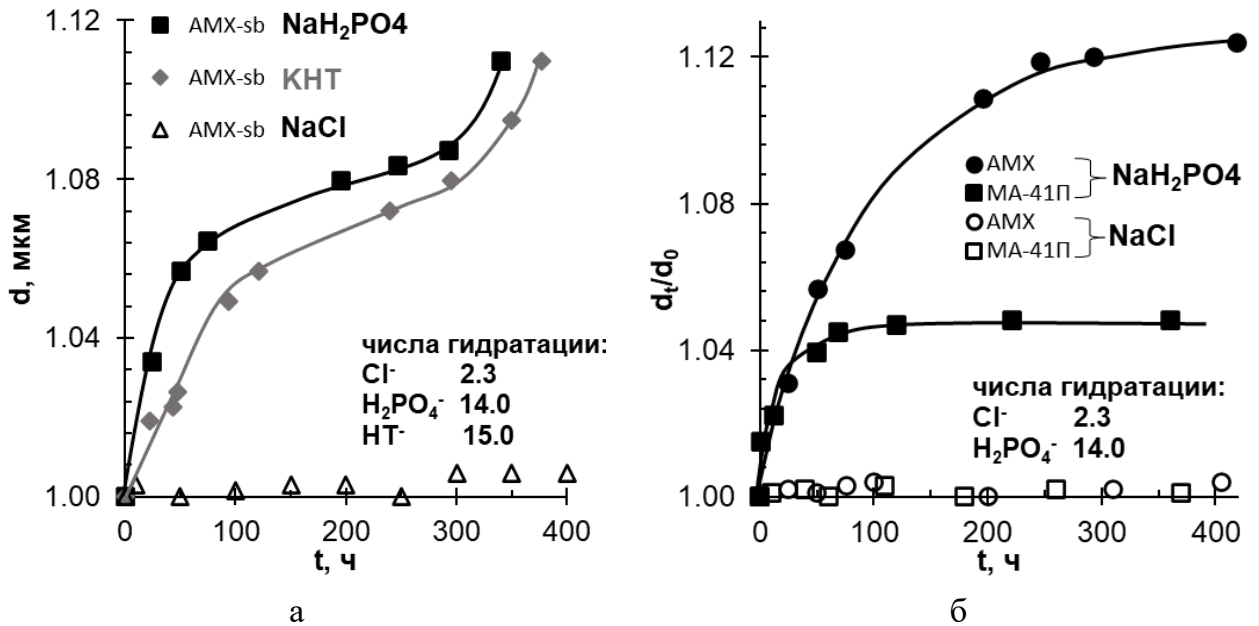
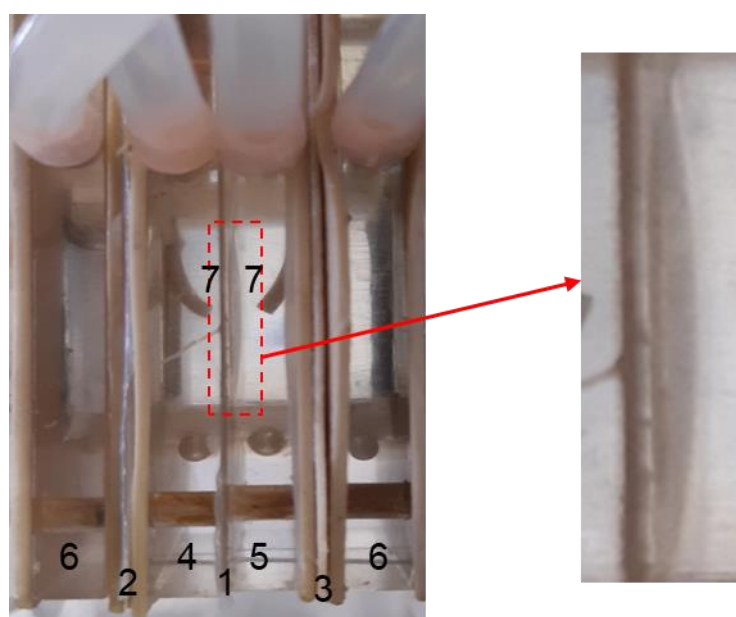


Рисунок 66 – Изменения толщины мембраны AMX-Sb в зависимости от времени ее эксплуатации в процессе ЭД переработки 0.02 М растворов NaCl , NaH_2PO_4 и КНТ

Наблюдаемый ход зависимости $d=f(t)$ нетрудно объяснить, если принять во внимание, что числа гидратации однозарядных анионов многоосновных кислот в несколько раз превышают число гидратации хлорид- иона: 2.3 ± 0.6 (Cl^-) [262], 14 ± 3 (H_2PO_4^-) [263] и 15 ± 3 (HT^-) [264]. Замена менее гидратированных противоионов хлора (раствор NaCl) на сильно гидратированные анионы ортофосфорной и винной кислоты (растворы КНТ и NaH_2PO_4) приводит к росту доли связанной воды и, соответственно, уменьшению доли свободной воды во внутреннем растворе исследуемых мембран [193]. В результате осмотическое давление в их порах повышается, эластичная полимерная матрица растягивается, и эффективные радиусы пор увеличиваются по сравнению с мембранами, находящимися в контакте с раствором NaCl . Важно подчеркнуть, что ионообменная матрица мембран Astom является случайно сшитым полимером [159]. По-видимому, длительный (более 250 – 300 часов) контакт с сильно гидратированными противоионами приводит к разрывам некоторых – С – С – связей на наиболее слабо сшитых участках матрицы этих гомогенных мембран. Появление более крупных пор способствует нарушению установившегося равновесия и усилению набухания мембран

вплоть до их разрушения, наблюдаемого, например, при длительном электродиализе жидких сред пищевой промышленности [265]. Аналогичное поведение демонстрируют мембраны CJMA-3. В случае мембраны МА-41П, гранулы ионообменной смолы которой имеют регулярно сшитую матрицу, также наблюдается небольшое растяжение полимерной матрицы в фосфатсодержащих растворах. Однако разрыва – С – С – связей не происходит. Поэтому толщина мембран остается практически постоянной при ее контакте с раствором NaH_2PO_4 более 100 ч. Эти данные хорошо согласуются с результатами эталонной контактной порометрии [142].

Заметим, что увеличение геометрических размеров ионообменной матрицы мембран, производимых Astom, имеет асимметричный характер. Сторона, обращенная в камеру обессоливания ЭД увеличивается в размерах сильнее, чем сторона, обращенная в камеру концентрирования. В результате мембрана выгибается в камеру обессоливания (рисунок 67).



1-исследуемая мембрана МА-41П, 2 – вспомогательная мембрана МА-41, 3-вспомогательная мембрана МК-40, 4 – камера концентрирования, 5 – камера обессоливания, 6 – электродные камеры, 7 – капилляры Луггина-Габера

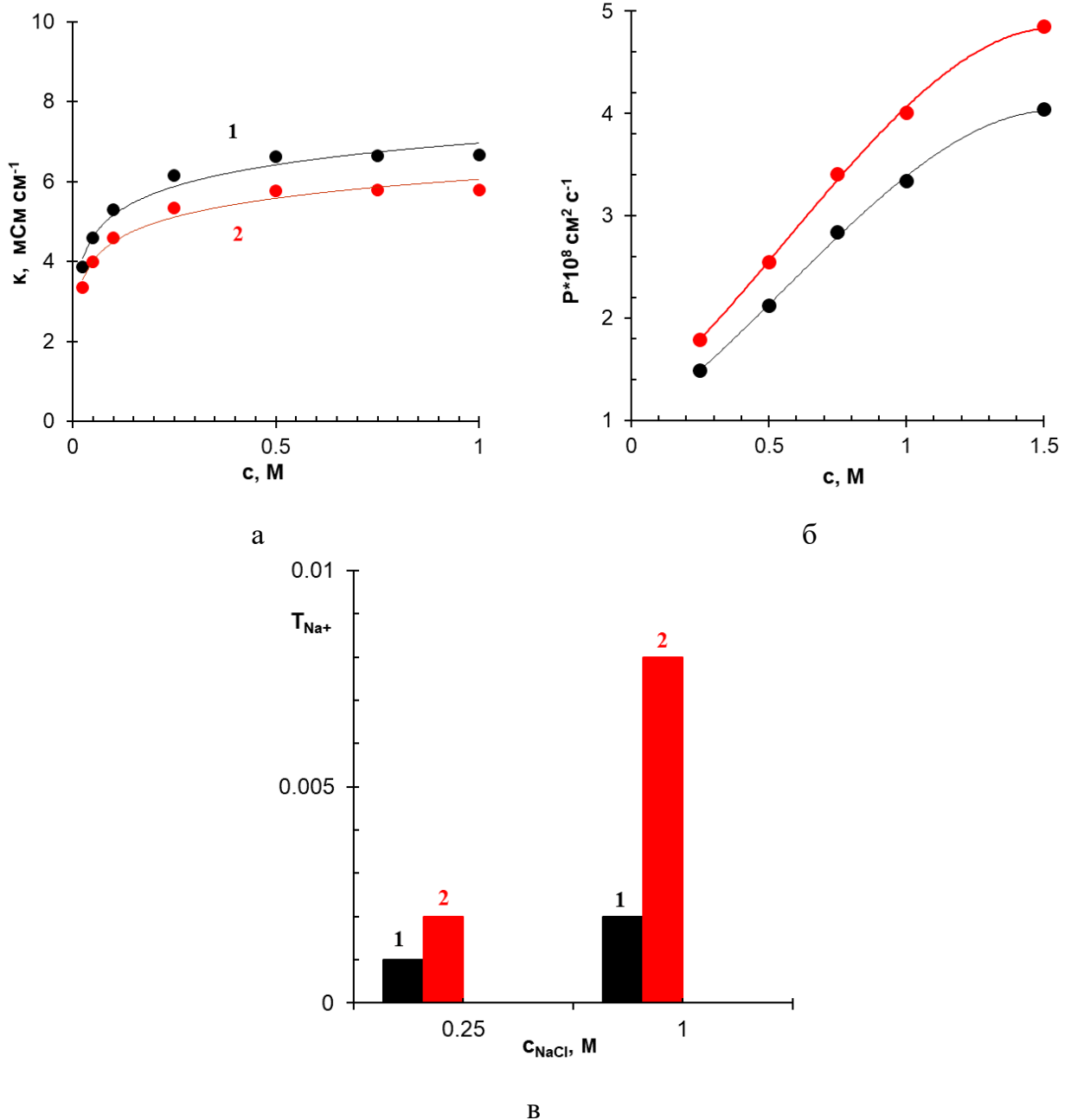
Рисунок 67 – Выгибание мембраны АМХ-Sb в камеру обессоливания ЭД ячейки при ее длительной (100 часов) эксплуатации в 0.02 М растворе NaH_2PO_4

Аналогичным образом ведут себя мембраны китайского производства. В ЭД промышленного масштаба это может привести к перекрыванию камер обессоливания, нарушению в них оптимального гидродинамического режима и, как следствие, выходу из строя электродиализных аппаратов. Вместе с тем, изменение геометрических размеров гетерогенных мембран, в частности МА-41П, не является критическим для длительного функционирования этих мембран в фосфатсодержащих растворах.

5.1.2 Электропроводность, диффузионная проницаемость, числа переноса коионов

Пример концентрационных зависимостей удельной электропроводности, диффузионной проницаемости и чисел переноса коионов (Na^+) анионообменных мембран, которые эксплуатировались в течение 300 часов при электродиализе 0.02 М растворов NaCl и NaH_2PO_4 представлен на рисунке 68.

Обработка полученных концентрационных зависимостей электропроводности АМХ-Sb с использованием микрогетерогенной модели [176] дает следующие значения межгелевых (заполненных электронейтральным раствором) промежутков f_2 : 0.12 ± 0.01 (до эксплуатации); 0.15 ± 0.01 (после эксплуатации в растворе КНТ) и 0.16 ± 0.01 (после эксплуатации в растворе NaH_2PO_4). Удельная электропроводность гелевой фазы, $\bar{\kappa}$, снижается с 4.0 (после подготовки в растворе NaCl) до 3.7 (после эксплуатации в растворе NaH_2PO_4) мСм см^{-1} . Рост структурного параметра после эксплуатации АОМ в растворах солей многоосновных кислот является еще одним подтверждением «растяжения» ионообменной матрицы и увеличения линейных размеров пор при контакте с этими веществами.



Измерения проведены в растворах NaCl

Рисунок 68 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а), интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) и чисел переноса коионов (в) образцов мембраны AMX-Sb до (кривые 1) и после (кривые 2) ее применения в ЭД переработке 0.02 М растворов NaH₂PO₄

Согласно микрогетерогенной модели, удельная электропроводность гелевой фазы мембраны определяется обменной емкостью гелевой фазы мембраны, $\bar{Q} = Q / f_1$ и коэффициентом диффузии в ней противоиона \bar{D}_i :

$$\bar{k} = \frac{z_i \bar{D}_i \bar{Q} F^2}{RT}. \quad (51)$$

Коэффициенты диффузии противоионов (Cl^-) в исследуемых образцах являются одинаковыми, т.к. измерения электропроводности проводились в растворах NaCl . Более вероятной причиной снижения k и \bar{k} является уменьшение обменной емкости гелевой фазы. Оно может быть обусловлено, например, деградацией фиксированных групп, вызванной более высокими значениями pH внутреннего раствора мембран, находящихся в растворе NaH_2PO_4 по сравнению с раствором NaCl .

Снижение объемной емкости ведет к ослаблению электростатического (доннановского) исключения ко-ионов из гелевой фазы мембраны [193]. Это, а также рост размеров пор приводит к увеличению интегрального коэффициента диффузионной проницаемости АОМ, которая эксплуатировалась в растворе NaH_2PO_4 (рисунок 68б), по сравнению с той, которая была измерена до электродиализа – после солевой подготовки в растворе NaCl .

Следует заметить, что изменения в структуре и обменной емкости мембран Astom, в частности, АМХ-Sb, после эксплуатации в электродиализаторе, не являются катастрофическими. Действительно, согласно оценкам, сделанным по уравнению (11) в случае концентрированного (1 М) раствора NaCl число переноса коионов, T_{Na} , увеличиваются до 0.08 ± 0.002 (после эксплуатации в растворе NaH_2PO_4) против 0.02 ± 0.002 (после эксплуатации в растворе NaCl) (рисунок 67в). Соответственно, истинное число переноса противоиона, T_{Cl} , снижается до значения 0.992 ± 0.002 против значения 0.998 ± 0.002 . Из оценок, сделанных по уравнению Левека (14) следует, что эти изменения чисел переноса могут вызвать увеличение предельного тока всего на 1.2% после эксплуатации мембраны в растворе NaH_2PO_4 по сравнению с измеряемыми в растворе 0.02 М раствора NaCl после эксплуатации АОМ в растворе NaCl . С разбавлением раствора NaCl разница в числах переноса исследуемых образцов становится еще меньше, и ожидаемая разница в значениях предельных токов в случае 0.02 М раствора не превышает 0.3 %. Аналогичные изменения транспортных характеристик после ЭД фосфатсодержащих растворов демонстрируют и мембраны китайского и российского производства.

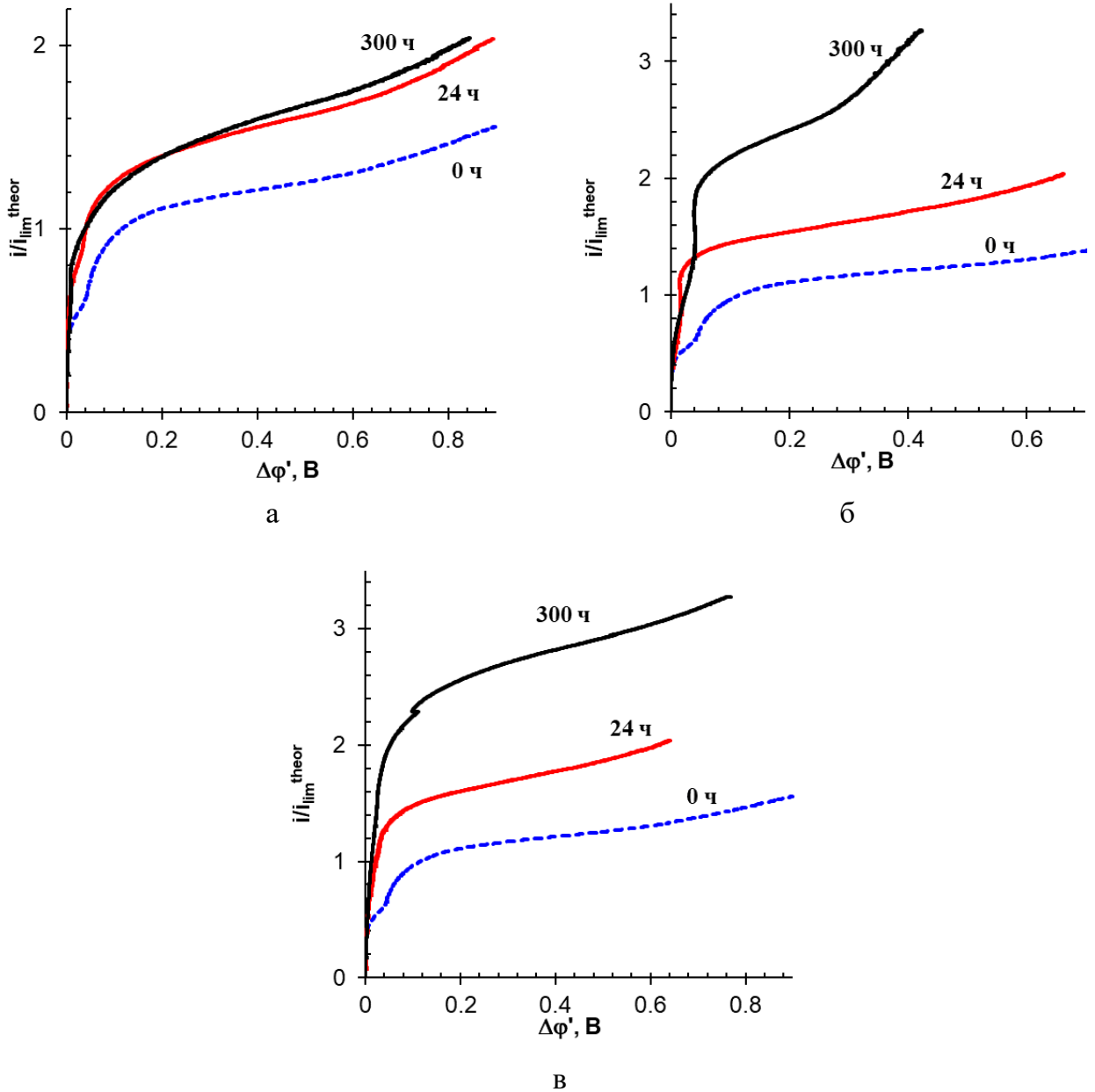
5.2 Дегградация материалов на поверхности анионообменных мембран и ее влияние на массообменные характеристики электродиализа

Несмотря на незначительное уменьшение чисел переноса противоионов в мембранах после их эксплуатации в ЭД переработке растворов, содержащих фосфаты или анионы других многоосновных кислот, электрохимические характеристики этих мембран претерпевают существенные изменения. На рисунке 69 в качестве примера показаны ВАХ образцов мембраны АМХ-Sb в 0.02 М растворе NaCl, которые получены до ($t=0$) и после ($t=24$ и 300 часов) ЭД переработки 0.02 М растворов NaCl, NaH_2PO_4 и КНТ. Экспериментальные предельные токи, найденные методом пересечения касательных к ВАХ, суммированы в Таблице 20. Значения этих токов растут с увеличением времени эксплуатации мембран в ЭД аппаратах, причем этот рост усиливается в последовательности $\text{NaCl} < \text{NaH}_2\text{PO}_4 < \text{КНТ}$.

Таблица 20 – Значения экспериментальных предельных токов, полученные графической обработкой ВАХ мембраны АМХ-Sb в 0.02 М растворов NaCl, NaH_2PO_4 или КНТ

Электролит	NaCl	NaH_2PO_4	КНТ
$i_{\text{lim}}^{\text{exp}} / i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ для $t=300$ ч	1.4	2.0	2.4
$i_{\text{lim}t=300\text{ч}}^{\text{exp}} / i_{\text{lim}t=0\text{ч}}^{\text{exp}}$, %	33	90	128

Наблюдаемый рост предельного (таблица 20) и сверхпредельного (рисунок 69) массопереноса, вероятнее всего, вызван усилением электроконвекции благодаря увеличению геометрической неоднородности поверхности мембран. Действительно, контрастирование оптических изображений поверхности (рисунок 70) позволяет заключить, что после 300 часов эксплуатации на поверхности АОМ появляются каверны. Доля поверхности, занимаемая этими кавернами составляет: $14 \pm 2\%$ (после эксплуатации в растворе NaCl); $23 \pm 2\%$ (после эксплуатации в растворе NaH_2PO_4) и $30 \pm 2\%$ (после эксплуатации в растворе КНТ).



Все кривые получены в 0.02 растворе NaCl. Цифрами у кривых указано время (в часах) эксплуатации мембраны в ЭД аппарате

Рисунок 69 – Скорректированные вольтамперные характеристики мембраны AMX-Sb до и после ее применения в ЭД переработке в 0.02 М растворах NaCl (а), NaH_2PO_4 (б) и КНТ (в)

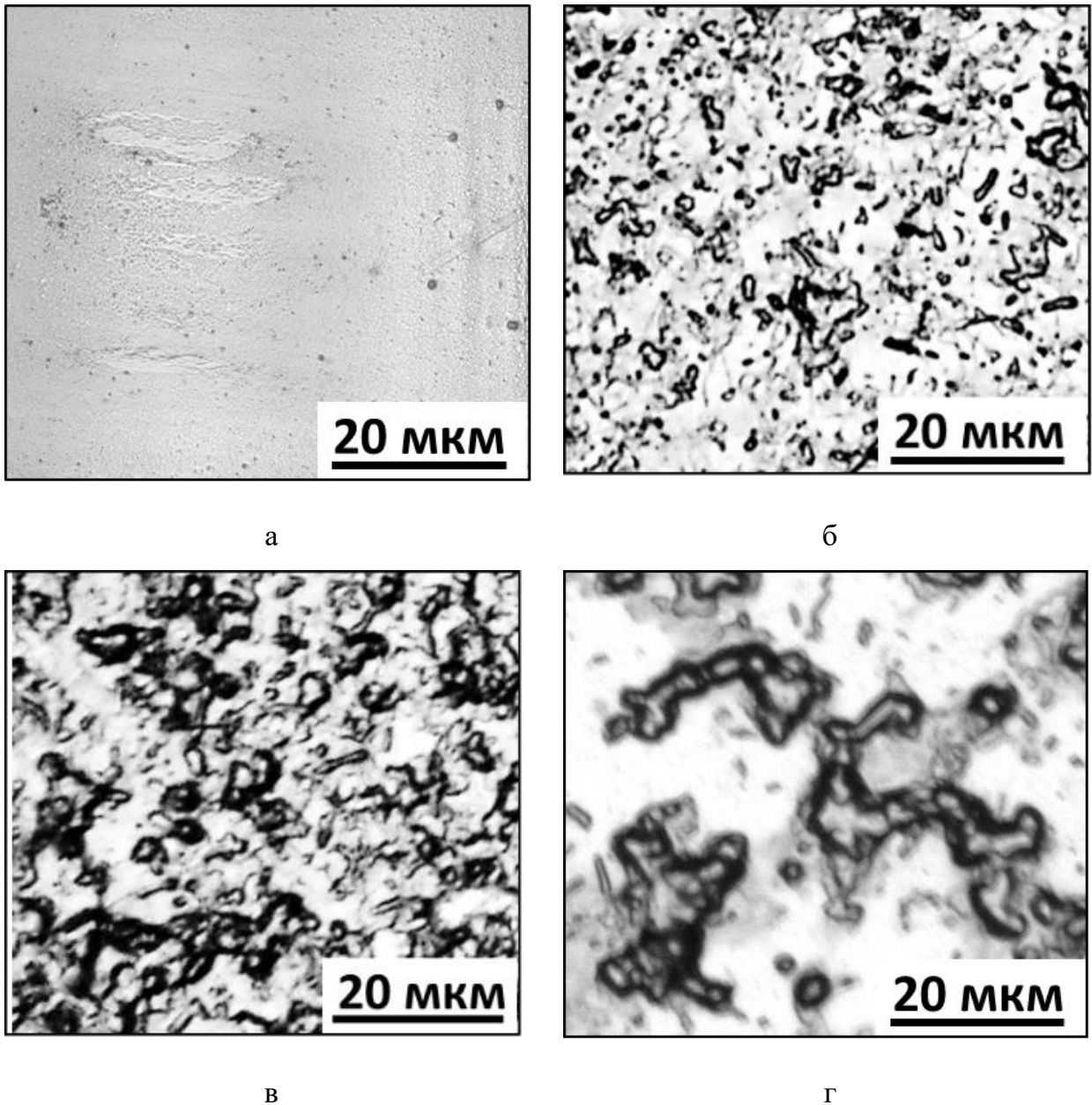


Рисунок 70 – Оптические изображения влажных образцов мембраны AMX-Sb до (а) и после ЭД переработки 0.02 М растворов NaCl (б), NaH_2PO_4 (в) и КНТ (г) в течение 300 часов

Причины образования каверн на поверхности мембран, изготовленных пастовым методом (AMX, AMX-Sb, AX) при ЭД обессоливании сильных электролитов (NaCl) в интенсивных токовых режимах уже рассматривались в ряде работ [266, 267]. Схематично этот процесс представлен на рисунке 71.

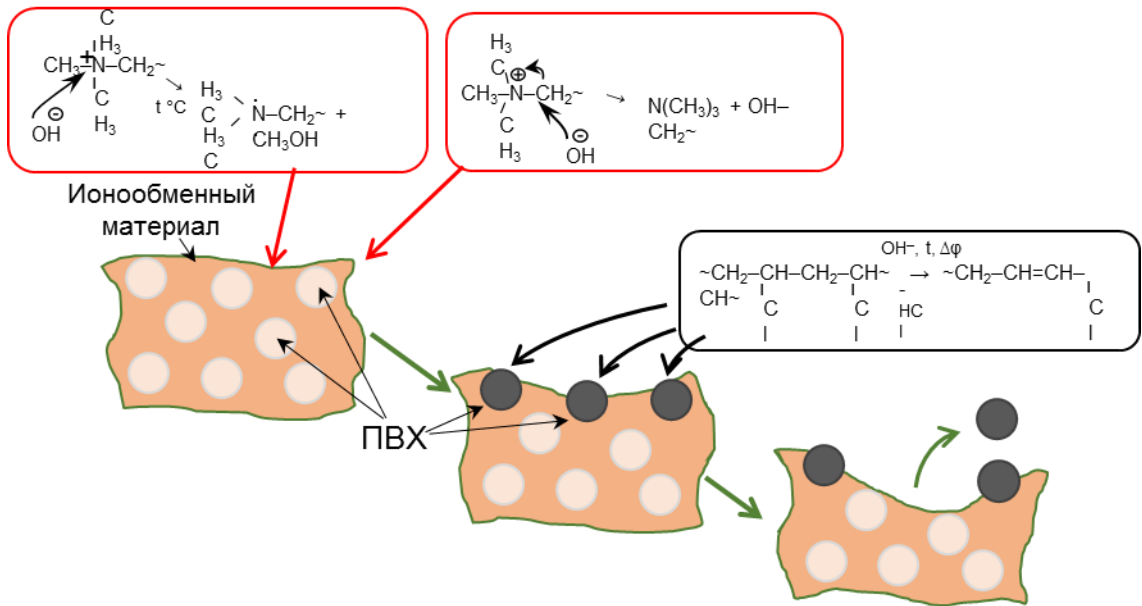
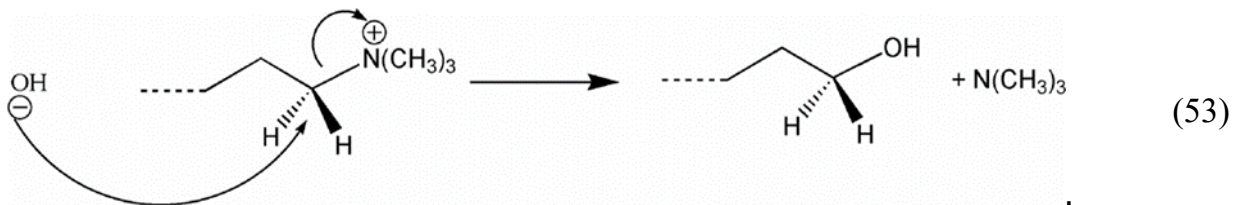
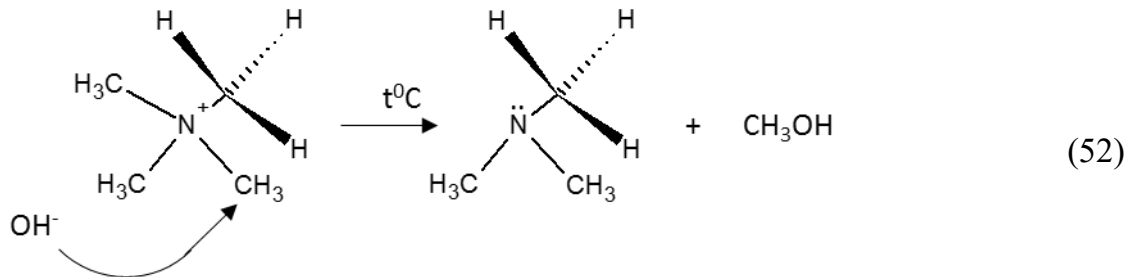


Рисунок 71 – Схема электрохимической деструкции ионообменного материала и инертного наполнителя, поливинилхлорида (ПВХ), на поверхности мембран, изготовленных пастовым методом. Рисунок адаптирован из [260]

Одной из основных причин электрохимической деструкции ионообменного полимера является нуклеофильная атака четвертичных аминов ионами гидроксила [266], которые всегда есть в водных растворах благодаря диссоциации воды.



В сверхпредельных токовых режимах это воздействие усиливается вследствие высокой (до $2 \cdot 10^8 \text{ В м}^{-1}$ [121]) напряженности электрического поля на границе мембрана/раствор, а также генерации H^+ , OH^- ионов с участием вторичных и третичных аминогрупп, присутствующих практически во всех АОМ. В щелочной среде имеет место отрыв протона от атома углерода в α положении, который ведет к трансформации

вклада реакции (55) в деградацию поверхности мембран. Косвенным подтверждением интенсификации этой реакции является усиление темных тонов в окраске каверн в ряду: $\text{NaCl} < \text{NaH}_2\text{PO}_4 < \text{КНТ}$, наблюдаемое с помощью оптического микроскопа (рисунок 70). Кроме того, под действием высокой напряженности электрического поля на поверхности ПВХ образуются свободные радикалы, которые инициируют разрыв макроцепей с образованием продуктов окисления [271]. Не закрепленные ионообменным материалом крупинки ПВХ вымываются омывающим мембрану раствором, обнажая еще не подвергнутый электрохимической деградации полимер. Этот процесс (электрохимическая деградация ионообменного материала \rightarrow вымывание слабо закрепленных гранул ПВХ \rightarrow появление на границе АОМ/обедненный раствор еще не подвергшегося деградации полимера) может повторяться много раз, приводя к периодическому увеличению и снижению измеряемых с использованием импедансной спектроскопии значений эффективных констант генерации H^+ , OH^- ионов с участием фиксированных групп, χ , а также доли вклада этой реакции в активное сопротивление АОМ, R_G/R_{tot} (рисунок 72). Важно подчеркнуть, что процесс накопления на поверхности АОМ слабоосновных фиксированных групп, которые обладают высокой каталитической активностью к реакции диссоциации воды, ведет не только к уменьшению выходов по току по целевому продукту, но и постепенному уменьшению толщины мембран, а также потере АОМ механической устойчивости.

Гомогенные мембраны, получаемые методом полива из алифатических полимеров (производитель ChemJoy Ltd, Hefei, Китай), также подвержены электрохимической деструкции (рисунок 73). Однако, вызванные ею изменения транспортных и электрохимических свойств являются менее значительными по сравнению с мембранами японского производства. Механизм деградации ионообменных материалов этих и любых других АОМ, скорее всего, описывается реакциями (52) – (55).

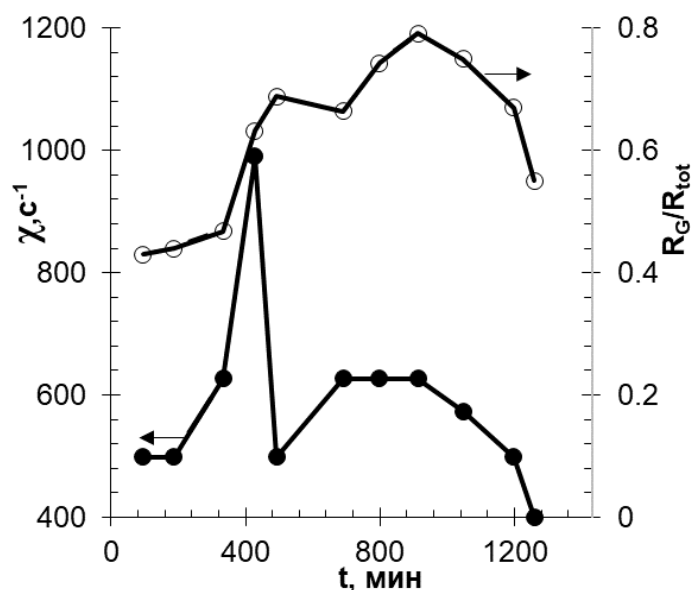


Рисунок 72 – Зависимости значений эффективных констант реакции диссоциации воды с участием фиксированных групп (зачерненные маркеры) и доли вклада этой реакции в активное сопротивление исследуемой мембранной системы (не зачернённые маркеры) от времени использования мембраны АМХ-Sb в ЭД переработке 0.02 М раствора NaCl

В случае гетерогенных мембран, в частности МА-41П (производитель ОАО Щекиноазот) каверны на поверхности ионообменных гранул нами не обнаружены. Вместе с тем, набухание гранул ионообменного материала в растворе NaH_2PO_4 , по-видимому, является причиной увеличения доли ее поверхности, занимаемой ионообменным материалом, на 5 – 7 % после длительного использования в ЭД переработке фосфатсодержащих растворов (рисунок 74). При высыхании таких мембран геометрические размеры гранул ионита уменьшаются, а размеры макропор между ионообменными гранулами и инертным связующим увеличиваются по сравнению с наблюдаемыми до эксплуатации АОМ в ЭД аппаратах. Аналогичные результаты получены независимыми исследователями, которые использовали для ЭД переработки фосфатсодержащих растворов гетерогенные мембраны IonSep-НС-А (производитель Hidrodex), [136]. Более высокая стабильность характеристик объема и поверхности гетерогенной мембраны МА-41П, по-видимому, обусловлена регулярной шивкой полимера ионообменного материала, а также наименьшим содержанием этого материала в мембране по сравнению с другими исследованными АОМ.

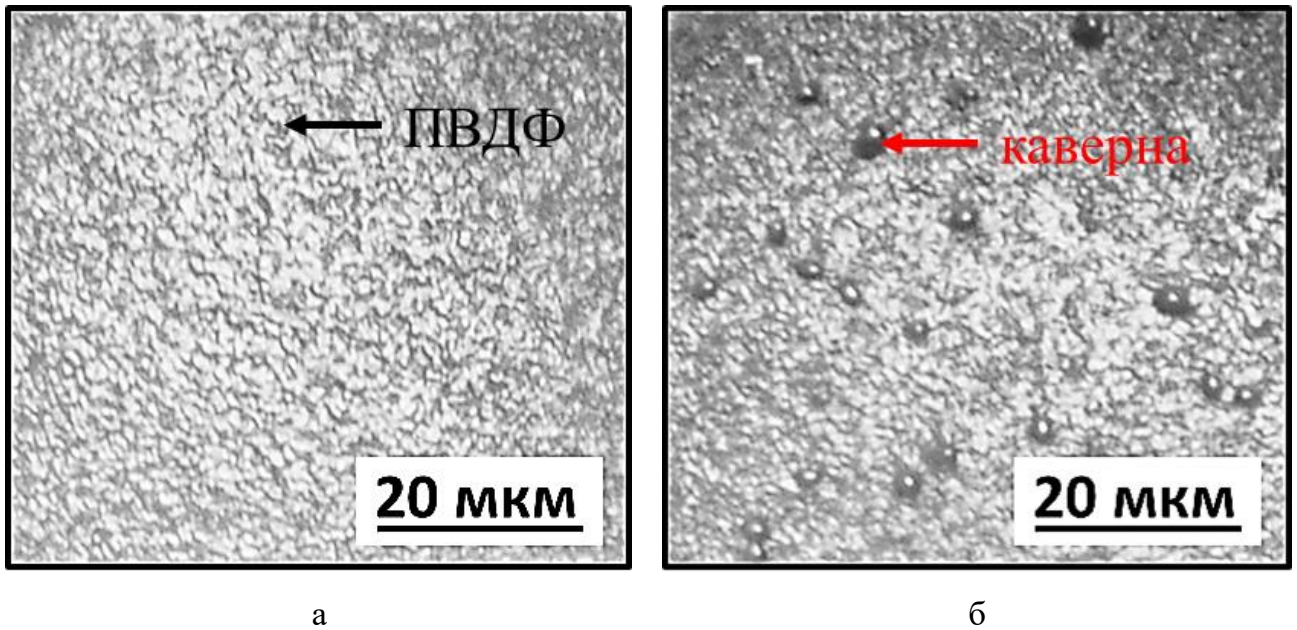


Рисунок 73 – Оптические изображения влажных образцов мембраны SJMA-3 (ChemJoy Ltd, Hefei, Китай) до (а) и после (б) ЭД переработки 0.02 М раствора NaH_2PO_4 (б) в течение 300 часов

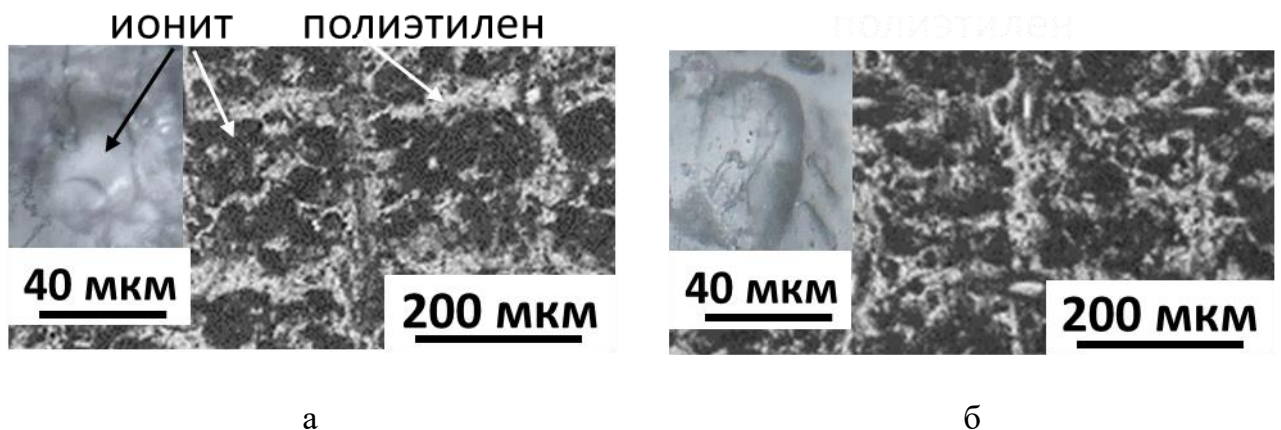


Рисунок 74 – Оптические изображения влажных образцов мембраны MA-41П до (а) и после (б) ЭД переработки 0.02 М раствора NaH_2PO_4 (б) в течение 300 часов

Таким образом, все исследованные мембраны могут быть использованы для электродиализного извлечения и концентрирования целевых компонентов, в частности P^{V} , из разбавленных водных растворов. Однако длительная (300 часов) эксплуатация исследованных гомогенных мембран приводит к заметному росту их толщины, сопротивления и диффузионной проницаемости, а также снижению примерно на 10% селективности переноса противоионов вследствие воздействия сильно гидратированных анионов многоосновных кислот на случайно сшитые (AMX, AMX-Sb, AX) или слабо

сшитые (СJМА-3, Fuji Type X) ионообменные полимеры гомогенных мембран. Кроме того, поверхности этих мембран, обращенные в камеры обессоливания, подвергаются электрохимической деструкции, которая ведет к постепенному разрушению этих мембран и увеличению генерации H^+ , OH^- ионов их фиксированными группами. В тоже время, аналогичные свойства гетерогенной мембраны МА-41П, полученной горячим вальцеванием размолотой изопористой анионообменной смолы и полиэтилена низкого давления, ухудшаются в тех же условиях лишь на 5 – 6 %. Поэтому применение МА-41П может обеспечить более длительное функционирование мембранных пакетов

Выводы к главе 5

Из полученных результатов следует, что реализация механизма ДС при ЭД переработке фосфатсодержащих растворов приводит не только к снижению выходов по току, подавлению электроконвекции и усилению осадкообразования по сравнению с ЭД сильных электролитов. Этот же механизм является причиной более интенсивного притяжения в объем мембраны коионов благодаря его обогащению многозарядными противоионами, а также более сильного, чем можно было бы ожидать, «растяжения» ионообменной матрицы благодаря более высоким числам гидратации многозарядных анионов ортофосфорной кислоты по сравнению с однозарядными (рисунок 75). Увеличение линейных размеров пор в результате этого явления, а также притяжение дополнительных коионов влекут за собой дополнительный рост диффузионной проницаемости АОМ. Постепенное разрушение ионообменного материала, а также инертного наполнителя (ПВХ) за счет дополнительного набухания и более высоких (чем в случае сильных электролитов) рН внутреннего раствора могут вызвать потерю механической прочности мембран. Многозарядные анионы ортофосфорной кислоты могут взаимодействовать не с одной, а одновременно с 2-мя и даже 3-мя фиксированными группами, что равносильно дополнительной сшивке ионообменного материала и потере мембраной части обменной емкости. Эти явления становятся причиной стерических затруднений при переносе противоионов и, в конечном итоге, ведут к уменьшению электрического сопротивления.

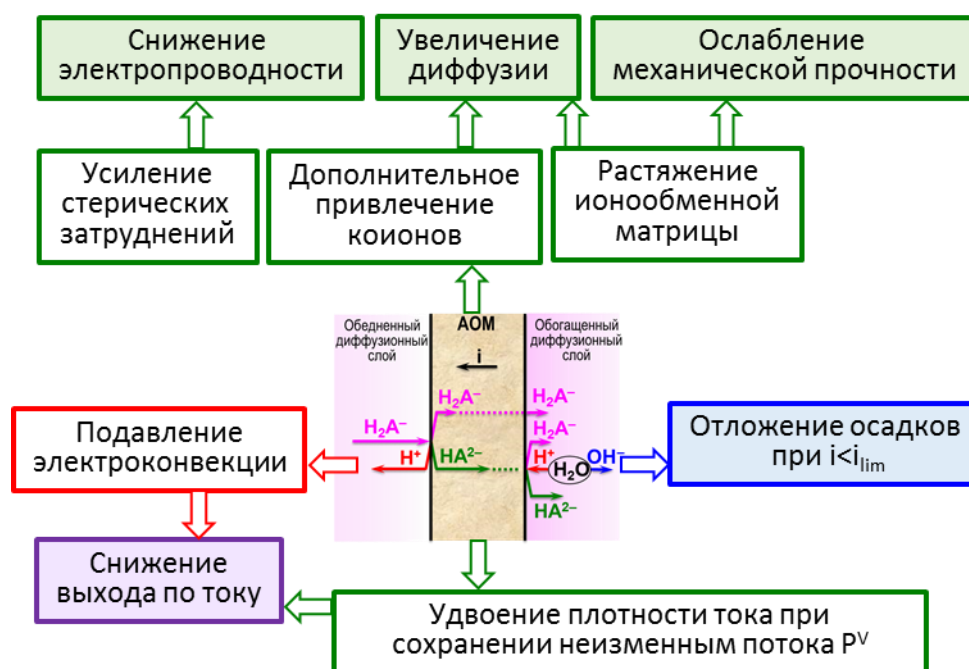


Рисунок 75 – Схема отрицательного влияния механизма «диссоциации кислоты» на структурные, транспортные и массообменные характеристики анионообменных мембран при их длительной эксплуатации в электродиализной переработке фосфат содержащих растворов

Вместе с тем, для исследованных мембран перечисленные изменения в структуре, транспортных и массообменных свойствах не являются катастрофическими (по крайней мере в течение 300 часов непрерывного электродиализа). Это значит, что все исследованные АОМ можно использовать для извлечения и концентрирования фосфатов методом электродиализа. Предпочтение следует отдать гетерогенной мембране МА-41П, которая демонстрирует наименьший прирост своих линейных размеров и наименьшие изменения геометрии поверхности по сравнению с другими АОМ. Эти качества МА-41П являются решающими для обеспечения долговременной надежной работы ЭД модулей благодаря удлинению жизненного цикла мембранных пакетов по сравнению с гомогенными мембранами.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика оценки эффективных чисел переноса и парциальных токов анионов ортофосфорной кислоты и продуктов их протонирования-депротонирования в мембранных системах, позволившая определить закономерности переноса фосфатов при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов в широком диапазоне плотностей токов.

2. Выявлен механизм генерации ионов H^+ и OH^- в электромембранных системах, который снижает выходы по току при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов по сравнению с растворами сильных электролитов вследствие усиления генерации протонов и ослабления электроконвекции. Интенсивность генерации протонов по этому механизму зависит от значений констант протонирования-депротонирования многоосновных кислот на 1-й и 2-й ступенях диссоциации, pH перерабатываемого раствора, плотности тока и обменной емкости анионообменных мембран.

3. Для совершенствования электродиализного метода извлечения и концентрирования фосфатов обоснованы перспективность повышения pH перерабатываемых растворов до 9.0 и ограничение задаваемых плотностей тока, а также целесообразность применения пульсирующих электрических полей. Найдены оптимальные параметры пульсирующего электрического поля ($1/4 < \alpha < 1/2$, $0.5 < f < 5$), обеспечивающие в условиях проведения экспериментов снижение энергозатрат на 21 % (раствор дигидрофосфата натрия) – 28 % (раствор, содержащий смесь $0.045 \text{ M Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$, 0.02 M KCl , 0.045 M KOH , 0.028 M CaCl_2 и 0.012 M MgCl_2) и снижение осадкообразования фосфатов и гидрофосфатов кальция и магния на поверхности ионообменных мембран по сравнению с традиционным режимом электродиализа с использованием постоянного тока.

4. Проведен сравнительный анализ применимости различных типов (гомогенных и гетерогенных) ионообменных мембран при электродиализном извлечении и концентрировании фосфатов из сточных вод. Показано, что при относительно небольших временах эксплуатации электродиализаторов гомогенные анионообменные мембраны (AMX, AMX-Sb, AX, CJMA-3, Fuji Type X) обеспечивают более высокие выходы по току по целевому компоненту по сравнению с гетерогенными мембранами (MA-41, MA-41П).

Длительная (300 и более часов) эксплуатация приводит к росту на 10 – 15 % толщины и сопротивления, снижению селективности переноса противоионов и электрохимической деградации ионообменного полимера случайно сшитых (АМХ, АМХ-Sb, АХ) или слабо сшитых (СЛМА-3, Fuji Type X) гомогенных мембран. Аналогичные свойства гетерогенной мембраны МА-41П ухудшаются в этих условиях всего на 5 – 6 %, что позволяет увеличить время функционирования электродиализаторов без замены мембранного пакета.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Pfitzner, A. Phosphorus Nanorods—Two Allotropic Modifications of a Long-Known Element / A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43. – № 32. – P. 4228-4231.
2. Karl, D. M. Phosphorus, the staff of life / D. M. Karl // *Nature*. – 200AD. – Vol. 406. – № 6791. – P. 31-33.
3. Westheimer, F. H. Why Nature Chose Phosphates / F. H. Westheimer // *Science*. – 1987. – Vol. 235. – № 4793. – P. 1173-1178.
4. Cisse, L. World Phosphate Production: Overview and Prospects / L. Cisse, T. Mrabet // *Phosphorus Research Bulletin*. – 2004. – Vol. 15. – P. 21-25.
5. Desmidt, E. Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review / E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, Y. Zhang [et al.] // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 45. – № 4. – P. 336-384.
6. Cordell, D. Tracking phosphorus security: indicators of phosphorus vulnerability in the global food system / D. Cordell, S. White // *Food Security*. – 2015. – Vol. 7. – № 2. – P. 337-350.
7. Ward, C.R. Occurrence of phosphorus minerals in Australian coal seams / C. R. Ward, J. F. Corcoran, J. D. Saxby, H. W. Read // *International Journal of Coal Geology*. – 1996. – Vol. 30. – № 3. – P. 185-210.
8. Schipper, W. J. Phosphate Recycling in the Phosphorus Industry / W. J. Schipper, A. Klapwijk, B. Potjer [et al.] // *Phosphorus Research Bulletin*. – 2004. – Vol. 15. – P. 47-51.
9. Langeveld, K. Phosphorus Recovery into Fertilizers and Industrial Products by ICL in Europe / K. Langeveld // *Phosphorus Recovery and Recycling*. – Singapore : Springer Singapore, 2019. – P. 235-252.
10. Vuuren, D. P. Van. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion / D. P. Van Vuuren, A. F. Bouwman, A. H. W. Beusen // *Global Environmental Change*. – 2010. – Vol. 20. – № 3. – P. 428-439.
11. Horn, J. Von. Impact of supply and demand on the price development of phosphate (fertilizer) / J. Von Horn, C. Sartorius // *Proceedings of the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*. – 2009. – P. 10-13.
12. Sarvajayakesavalu, S. Phosphorus recovery: a need for an integrated approach / S.

Sarvajayakesavalu, Y. Lu, P. J. A. Withers [et al.] // *Ecosystem Health and Sustainability*. – 2018. – Vol. 4. – № 2. – P. 48-57.

13. Cordell, D. The story of phosphorus: Global food security and food for thought / D. Cordell, J.-O. Drangert, S. White // *Global Environmental Change*. – 2009. – Vol. 19. – № 2. – P. 292-305.

14. Blankesteyn, M. From measuring to removing to recovering phosphorus in water management in the Netherlands: Challenges for science-based innovation / M. Blankesteyn // *Science of The Total Environment*. – 2019. – Vol. 666. – P. 801-811.

15. Louekari, K. Cadmium in fertilizers. Risk to human health and the environment / K. Louekari, R. Mäkelä-Kurtto, J. Pasanen [et al.]. – 2000.

16. Silva, G. A. Application of life cycle assessment to the LCA case studies single superphosphate production / G. A. Silva, L. A. Kulay // *The International Journal of Life Cycle Assessment*. – 2003. – Vol. 8. – № 4. – P. 209-214.

17. Silva, G. A. da. Environmental performance comparison of wet and thermal routes for phosphate fertilizer production using LCA – A Brazilian experience / G. A. da Silva, L. A. Kulay // *Journal of Cleaner Production*. – 2005. – Vol. 13. – № 13-14. – P. 1321-1325.

18. Smidt, G. A. Cadmium and Uranium in German and Brazilian Phosphorous Fertilizers / G. A. Smidt, F. C. Landes, L. Machado de Carvalho [et al.]. – 2011. – P. 167-175.

19. Hakkou, R. Valorization of Phosphate Waste Rocks and Sludge from the Moroccan Phosphate Mines: Challenges and Perspectives / R. Hakkou, M. Benzaazoua, B. Bussière // *Procedia Engineering*. – 2016. – Vol. 138. – P. 110-118.

20. Kratz, S. Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany / S. Kratz, J. Schick, E. Schnug // *Science of The Total Environment*. – 2016. – Vol. 542. – P. 1013-1019.

21. Conijn, J. G. Can our global food system meet food demand within planetary boundaries? / J. G. Conijn, P. S. Bindraban, J. J. Schröder, R. E. E. Jongschaap // *Agriculture, Ecosystems & Environment*. – 2018. – Vol. 251. – P. 244-256.

22. Wakelin, S. A. Long-term P fertilisation of pasture soil did not increase soil organic matter stocks but increased microbial biomass and activity / S. A. Wakelin, L. M. Condon, E. Gerard [et al.] // *Biology and Fertility of Soils*. – 2017. – Vol. 53. – № 5. – P. 511-521.

23. Онищенко, Г. Г. СанПин 2.1. 4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические

требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества / Г. Г. Онищенко. – Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.

24. Mihelcic, J. R. Global potential of phosphorus recovery from human urine and feces / J. R. Mihelcic, L. M. Fry, R. Shaw // *Chemosphere*. – 2011. – Vol. 84. – № 6. – P. 832-839.

25. Westley, F. Tipping Toward Sustainability: Emerging Pathways of Transformation / F. Westley, P. Olsson, C. Folke [et al.] // *Ambio*. – 2011. – Vol. 40. – № 7. – P. 762-780.

26. MacArthur, E. Towards the circular economy, economic and business rationale for an accelerated transition / E. MacArthur. – Cowes, UK, 2013. – 21-34 p.

27. Dobbs, R. Resource Revolution: Meeting the world's energy, materials, food, and water needs / R. Dobbs, J. Oppenheim, F. Thompson [et al.]. – 2011.

28. Robles, A. New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy / Á. Robles, D. Aguado, R. Barat [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2020. – Vol. 300. – № October 2019. – P. 122673.

29. Binder, C. R. Phosphorflüsse in der Schweiz: Stand, Risiken und Handlungsoptionen / C. R. Binder, L. de Baan, D. Wittmer. – Abschlussbericht. Umwelt-Wissen, 2009. – 928 p.

30. Egle, L. The Austrian P budget as a basis for resource optimization / L. Egle, O. Zoboli, S. Thaler [et al.] // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2014. – Vol. 83. – P. 152-162.

31. Zhou, K. Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective / K. Zhou, M. Barjenbruch, C. Kabbe [et al.] // *Journal of Environmental Sciences*. – 2017. – Vol. 52. – P. 151-159.

32. Andersson, K. Innovative sanitation approaches could address multiple development challenges / K. Andersson, M. Otoo, M. Nolasco // *Water Science and Technology*. – 2018. – Vol. 77. – № 4. – P. 855-858.

33. Scholz, R. W. Erratum to: Sustainable Phosphorus Management: A Transdisciplinary Challenge / R. W. Scholz, A. H. Roy, D. T. Hellums // *Sustainable Phosphorus Management*. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2014. – P. E1-E3.

34. Lipińska, D. The Water-wastewater-sludge Sector and the Circular Economy / D.

Lipińska // Comparative Economic Research. Central and Eastern Europe. – 2018. – Vol. 21. – № 4. – P. 121-137.

35. Henze, M. Wastewater treatment. Biological and chemical processes; 2. rev. / M. Henze, P. Harremoës, E. Arvin, J. la Cour Jansen. – 1997.

36. Henze, M. Wastewater characterization / M. Henze, Y. Comeau. – Biological wastewater treatment: Principles modelling and design, 2008. – 33-52 p.

37. Peng, L. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes / L. Peng, H. Dai, Y. Wu [et al.] // Chemosphere. – 2018. – Vol. 197. – P. 768-781.

38. Bacelo, H. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water / H. Bacelo, A. M. A. Pintor, S. C. R. Santos [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 381. – P. 122566.

39. Venkata Mohan, S. Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future perspectives / S. Venkata Mohan, G. N. Nikhil, P. Chiranjeevi [et al.] // Bioresource Technology. – 2016. – Vol. 215. – P. 2-12.

40. Dadrasnia, A. Sustainable nutrient recovery from animal manure: A review of current best practice technology and the potential for freeze concentration / A. Dadrasnia, I. de Bona Muñoz, E. H. Yáñez [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 315. – P. 128106.

41. Surendra, K. C. Bioconversion of waste-to-resources (BWR-2021): Valorization of industrial and agro-wastes to fuel, feed, fertilizer, and biobased products / K. C. Surendra, I. Angelidaki, S. K. Khanal // Bioresource Technology. – 2022. – Vol. 347. – P. 126739.

42. Logan, M. Management strategies for anaerobic digestate of organic fraction of municipal solid waste: Current status and future prospects / M. Logan, C. Visvanathan // Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy. – 2019. – Vol. 37. – № 1_suppl. – P. 27-39.

43. Lin, H. Phosphorus Removal and Recovery from Digestate after Biogas Production / H. Lin, J. Gan, A. Rajendran [et al.] // Biofuels - Status and Perspective. – InTech, 2015.

44. Oladejo, A. O. Application of pretreatment methods on agricultural products prior to frying: a review / A. O. Oladejo, H. Ma, W. Qu [et al.] // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2018. – Vol. 98. – № 2. – P. 456-466.

45. Guilayn, F. Digestate mechanical separation: Efficiency profiles based on anaerobic digestion feedstock and equipment choice / F. Guilayn, J. Jimenez, M. Rouez [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2019. – Vol. 274. – P. 180-189.
46. Hjorth, M. Solid—liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review / M. Hjorth, K. V. Christensen, M. L. Christensen, S. G. Sommer // *Agronomy for Sustainable Development*. – 2010. – Vol. 30. – № 1. – P. 153-180.
47. Patel, A. Technologies for the recovery of nutrients, water and energy from human urine: A review / A. Patel, A. A. Mungray, A. K. Mungray // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 259. – P. 127372.
48. Cantero, D. Pretreatment Processes of Biomass for Biorefineries: Current Status and Prospects / D. Cantero, R. Jara, A. Navarrete [et al.] // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 289-310.
49. Jupp, A. R. Phosphorus recovery and recycling – closing the loop / A. R. Jupp, S. Beijer, G. C. Narain [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – Vol. 50. – № 1. – P. 87-101.
50. Le Corre, K. S. Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review / K. S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S. A. Parsons // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2009. – Vol. 39. – № 6. – P. 433-477.
51. Driessen, W. Sustainable treatment of reject water and industrial effluent by producing valuable byproducts / W. Driessen, W. Abma, E. Van Zessen [et al.] // *Proceedings of 14th European Biosolids and Organic Resources Conference, Leeds, UK*. – 2009.
52. Abma, W. R. Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost-effective separate treatment of industrial wastewater / W. R. Abma, W. Driessen, R. Haarhuis, M. C. M. van Loosdrecht // *Water Science and Technology*. – 2010. – Vol. 61. – № 7. – P. 1715-1722.
53. Lodder, R. Fosfaatterugwinning in communale afvalwaterzuiveringsinstallaties / R. Lodder, R. Meulenkamp, G. Notenboom. – STOWA: Amersfoort, The Netherlands, 2011.
54. Moerman, W. Phosphate removal in agro-industry: Pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization / W. Moerman, M. Carballa, A. Vandekerckhove [et al.] // *Water Research*. – 2009. – Vol. 43. – № 7. – P. 1887-1892.
55. Ueno, Y. Three Years Experience of Operating and Selling Recovered Struvite from Full-Scale Plant / Y. Ueno, M. Fujii // *Environmental Technology*. – 2001. – Vol. 22. – № 11. – P. 1373-1381.

56. Nawa, Y. P-recovery in Japan—the PHOSNIX process / Y. Nawa, T. Matsushita // Conference Baltic. – 2009. – P. 21.
57. Ueno, Y. Full scale struvite recovery in Japan / Y. Ueno // /Phosphorus in Environmental Technology: Principles and Applications. Valsami-Jones, E.(ed) IWA Publishing, London. – 2004.
58. Koch, F. A. Fluidized bed wastewater treatment / F. A. Koch, D. S. Mavinic, N. Yonemitsu, A. T. Britton. – 2009.
59. Baur, R. J. Waste activated sludge stripping to remove internal phosphorus / R. J. Baur. – 2009.
60. Vymazal, J. Constructed wetlands for wastewater treatment / J. Vymazal // Ecological Engineering. – 2005. – Vol. 25. – № 5. – P. 475-477.
61. Giesen, A. Crystallisation Process Enables Environmental Friendly Phosphate Removal at Low Costs / A. Giesen // Environmental Technology. – 1999. – Vol. 20. – № 7. – P. 769-775.
62. Cornel, P. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs / P. Cornel, C. Schaum // Water Science and Technology. – 2009. – Vol. 59. – № 6. – P. 1069-1076.
63. Kaikake, K. Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash / K. Kaikake, T. Sekito, Y. Dote // Waste Management. – 2009. – Vol. 29. – № 3. – P. 1084-1088.
64. Cordell, D. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options / D. Cordell, A. Rosemarin, J. J. Schröder, A. L. Smit // Chemosphere. – 2011. – Vol. 84. – № 6. – P. 747-758.
65. Adam, C. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery / C. Adam, B. Peplinski, M. Michaelis [et al.] // Waste Management. – 2009. – Vol. 29. – № 3. – P. 1122-1128.
66. Vanotti, M. B. Development of a second-generation environmentally superior technology for treatment of swine manure in the USA / M. B. Vanotti, A. A. Szogi, P. D. Millner, J. H. Loughrin // Bioresource Technology. – 2009. – Vol. 100. – № 22. – P. 5406-5416.
67. Szogi, M. Technology for recovery of phosphorus from animal wastewater through calcium phosphate precipitation / M. Szogi, A. Vanotti // International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams: May. – 2009. – P. 10-13.

68. Liu, Y. Overview of recent developments of resource recovery from wastewater via electrochemistry-based technologies / Y. Liu, Y.-Y. Deng, Q. Zhang, H. Liu // *Science of The Total Environment*. – 2021. – Vol. 757. – P. 143901.
69. Kappel, C. Electrochemical phosphate recovery from nanofiltration concentrates / C. Kappel, K. Yasadi, H. Temmink [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – Vol. 120. – P. 437-444.
70. Lei, Y. Electrochemical Induced Calcium Phosphate Precipitation: Importance of Local pH / Y. Lei, B. Song, R. D. van der Weijden [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2017. – Vol. 51. – № 19. – P. 11156-11164.
71. Lei, Y. Interaction of calcium, phosphorus and natural organic matter in electrochemical recovery of phosphate / Y. Lei, B. Song, M. Saakes [et al.] // *Water Research*. – 2018. – Vol. 142. – P. 10-17.
72. Lei, Y. Fate of calcium, magnesium and inorganic carbon in electrochemical phosphorus recovery from domestic wastewater / Y. Lei, I. Hidayat, M. Saakes [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 362. – P. 453-459.
73. Lei, Y. Influence of Cell Configuration and Long-Term Operation on Electrochemical Phosphorus Recovery from Domestic Wastewater / Y. Lei, J. C. Remmers, M. Saakes [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – Vol. 7. – № 7. – P. 7362-7368.
74. Lei, Y. Electrochemically mediated calcium phosphate precipitation from phosphonates: Implications on phosphorus recovery from non-orthophosphate / Y. Lei, M. Saakes, R. D. van der Weijden, C. J. N. Buisman // *Water Research*. – 2020. – Vol. 169. – P. 115206.
75. Perera, M. K. Simultaneous nitrogen and phosphorus recovery from municipal wastewater by electrochemical pH modulation / M. K. Perera, J. D. Englehardt // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Vol. 250. – P. 117166.
76. Lei, Y. Energy Efficient Phosphorus Recovery by Microbial Electrolysis Cell Induced Calcium Phosphate Precipitation / Y. Lei, M. Du, P. Kuntke [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – Vol. 7. – № 9. – P. 8860-8867.
77. Cusick, R. D. Electrochemical struvite precipitation from digestate with a fluidized bed cathode microbial electrolysis cell / R. D. Cusick, M. L. Ullery, B. A. Dempsey, B. E. Logan // *Water Research*. – 2014. – Vol. 54. – P. 297-306.

78. Wang, F. Phosphate Recovery from Swine Wastewater by a Struvite Precipitation Electrolyzer / F. Wang, R. Fu, H. Lv [et al.] // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 8893.
79. Wang, F. Enhanced electrochemical phosphate recovery from livestock wastewater by adjusting pH with plant ash / F. Wang, J. Wei, X. Zou [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2019. – Vol. 250. – P. 109473.
80. Li, X. Recovery of potassium from landfill leachate concentrates using a combination of cation-exchange membrane electrolysis and magnesium potassium phosphate crystallization / X. Li, W. Zhu, Y. Wu [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – Vol. 144. – P. 1-7.
81. Cid, C. A. Phosphate Recovery from Human Waste via the Formation of Hydroxyapatite during Electrochemical Wastewater Treatment / C. A. Cid, J. T. Jasper, M. R. Hoffmann // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – № 3. – P. 3135-3142.
82. Liao, M. Phosphorous removal and high-purity struvite recovery from hydrolyzed urine with spontaneous electricity production in Mg-air fuel cell / M. Liao, Y. Liu, E. Tian [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 391. – P. 123517.
83. Guan, W. An electrochemical method through hydroxyl radicals oxidation and deposition of ferric phosphate for hypophosphite recovery / W. Guan, S. Tian, N. Ma, X. Zhao // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – Vol. 516. – P. 529-536.
84. Lin, L. Electro-fermentation of iron-enhanced primary sedimentation sludge in a two-chamber bioreactor for product separation and resource recovery / L. Lin, L. Tam, X. Xia, X. Li // *Water Research*. – 2019. – Vol. 157. – P. 145-154.
85. Perera, M. K. Electrohydromodulation for phosphate recovery from wastewater / M. K. Perera, J. D. Englehardt, J. L. Cohn [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Vol. 247. – P. 116909.
86. Chen, X. The Microbial Electrochemical Current Accelerates Urea Hydrolysis for Recovery of Nutrients from Source-Separated Urine / X. Chen, Y. Gao, D. Hou [et al.] // *Environmental Science & Technology Letters*. – 2017. – Vol. 4. – № 7. – P. 305-310.
87. Gao, Y. Urine-powered synergy of nutrient recovery and urine purification in a microbial electrochemical system / Y. Gao, D. Sun, H. Wang [et al.] // *Environmental Science: Water Research & Technology*. – 2018. – Vol. 4. – № 10. – P. 1427-1438.

88. Lu, S. Resource recovery microbial fuel cells for urine-containing wastewater treatment without external energy consumption / S. Lu, H. Li, G. Tan [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 373. – P. 1072-1080.
89. Bian, Y. Concurrent Nitrogen and Phosphorus Recovery Using Flow-Electrode Capacitive Deionization / Y. Bian, X. Chen, L. Lu [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – Vol. 7. – № 8. – P. 7844-7850.
90. Gao, F. Nutrient recovery from treated wastewater by a hybrid electrochemical sequence integrating bipolar membrane electrodialysis and membrane capacitive deionization / F. Gao, L. Wang, J. Wang [et al.] // *Environmental Science: Water Research & Technology*. – 2020. – Vol. 6. – № 2. – P. 383-391.
91. Xie, M. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction / M. Xie, H. K. Shon, S. R. Gray, M. Elimelech // *Water Research*. – 2016. – Vol. 89. – P. 210-221.
92. Gerardo, M. L. Moving towards sustainable resources: Recovery and fractionation of nutrients from dairy manure digestate using membranes / M. L. Gerardo, N. H. M. Aljohani, D. L. Oatley-Radcliffe, R. W. Lovitt // *Water Research*. – 2015. – Vol. 80. – P. 80-89.
93. Azam, H. M. Phosphorous in the environment: characteristics with distribution and effects, removal mechanisms, treatment technologies, and factors affecting recovery as minerals in natural and engineered systems / H. M. Azam, S. T. Alam, M. Hasan [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – Vol. 26. – № 20. – P. 20183-20207.
94. Rittmann, B. E. Capturing the lost phosphorus / B. E. Rittmann, B. Mayer, P. Westerhoff, M. Edwards // *Chemosphere*. – 2011. – Vol. 84. – № 6. – P. 846-853.
95. Li, X. Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: A review / X. Li, S. Shen, Y. Xu [et al.] // *Science of The Total Environment*. – 2021. – Vol. 767. – P. 144346.
96. Petersen, R. J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes / R. J. Petersen // *Journal of Membrane Science*. – 1993. – Vol. 83. – № 1. – P. 81-150.
97. Cathie Lee, W. P. Performance studies of phosphorus removal using cross-flow nanofiltration / W. P. Cathie Lee, S.-K. Mah, C. P. Leo [et al.] // *Desalination and Water Treatment*. – 2014. – Vol. 52. – № 31-33. – P. 5974-5982.
98. Niewersch, C. Selectivity of polyamide nanofiltration membranes for cations and phosphoric acid / C. Niewersch, K. Meier, T. Wintgens, T. Melin // *Desalination*. – 2010. –

Vol. 250. – № 3. – P. 1021-1024.

99. Santos, C. dos. Phosphorus recovery from waters using nanofiltration / C. dos Santos, A. Ribeiro, M. Ribau Teixeira // *Desalination and Water Treatment*. – 2014. – P. 1-8.

100. Lutchmiah, K. Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review / K. Lutchmiah, A. R. D. Verliefe, K. Roest [et al.] // *Water Research*. – 2014. – Vol. 58. – P. 179-197.

101. Lee, S. Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO) / S. Lee, C. Boo, M. Elimelech, S. Hong // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 365. – № 1-2. – P. 34-39.

102. Smol, M. The use of membrane processes for the removal of phosphorus from wastewater / M. Smol // *Desalination and water treatment*. – 2018. – Vol. 128. – P. 397-406.

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

104. Zhang, J. Mining Nutrients (N, K, P) from Urban Source-Separated Urine by Forward Osmosis Dewatering / J. Zhang, Q. She, V. W. C. Chang [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2014. – Vol. 48. – № 6. – P. 3386-3394.

105. Volpin, F. Techno-economic feasibility of recovering phosphorus, nitrogen and water from dilute human urine via forward osmosis / F. Volpin, H. Heo, M. A. Hasan Johir [et al.] // *Water Research*. – 2019. – Vol. 150. – P. 47-55.

106. Pramanik, B. K. Mining phosphorus from anaerobically treated dairy manure by forward osmosis membrane / B. K. Pramanik, F. I. Hai, A. J. Ansari, F. A. Roddick // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2019. – Vol. 78. – P. 425-432.

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

108. Luo, W. Phosphorus and water recovery by a novel osmotic membrane bioreactor–reverse osmosis system / W. Luo, F. I. Hai, W. E. Price [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2016. – Vol. 200. – P. 297-304.

109. Hau, N. T. Exploration of EDTA sodium salt as novel draw solution in forward osmosis process for dewatering of high nutrient sludge / N. T. Hau, S.-S. Chen, N. C. Nguyen [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 455. – P. 305-311.

110. Ansari, A. J. Phosphorus recovery from digested sludge centrate using seawater-driven forward osmosis / A. J. Ansari, F. I. Hai, W. E. Price, L. D. Nghiem // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – Vol. 163. – P. 1-7.
111. Boo, C. Colloidal fouling in forward osmosis: Role of reverse salt diffusion / C. Boo, S. Lee, M. Elimelech [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – Vols. 390-391. – P. 277-284.
112. Xie, M. Rejection of pharmaceutically active compounds by forward osmosis: Role of solution pH and membrane orientation / M. Xie, W. E. Price, L. D. Nghiem // *Separation and Purification Technology*. – 2012. – Vol. 93. – P. 107-114.
113. Xie, M. Toward Resource Recovery from Wastewater: Extraction of Phosphorus from Digested Sludge Using a Hybrid Forward Osmosis–Membrane Distillation Process / M. Xie, L. D. Nghiem, W. E. Price, M. Elimelech // *Environmental Science & Technology Letters*. – 2014. – Vol. 1. – № 2. – P. 191-195.
114. Huang, L. Forward osmosis membrane bioreactor for wastewater treatment with phosphorus recovery / L. Huang, D.-J. Lee, J.-Y. Lai // *Bioresource Technology*. – 2015. – Vol. 198. – P. 418-423.
115. Qiu, G. Direct phosphorus recovery from municipal wastewater via osmotic membrane bioreactor (OMBR) for wastewater treatment / G. Qiu, Y.-P. Ting // *Bioresource Technology*. – 2014. – Vol. 170. – P. 221-229.
116. Qiu, G. Direct and Complete Phosphorus Recovery from Municipal Wastewater Using a Hybrid Microfiltration-Forward Osmosis Membrane Bioreactor Process with Seawater Brine as Draw Solution / G. Qiu, Y.-M. Law, S. Das, Y.-P. Ting // *Environmental Science & Technology*. – 2015. – Vol. 49. – № 10. – P. 6156-6163.
117. Ferreira, A. R. Electrodialytic 2-compartment cells for emerging organic contaminants removal from effluent / A. R. Ferreira, N. Couto, P. Guedes [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – Vol. 358. – P. 467-474.
118. Tran, A. T. K. P-recovery as calcium phosphate from wastewater using an integrated selectrodialysis/crystallization process / A. T. K. Tran, Y. Zhang, D. De Corte [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2014. – Vol. 77. – P. 140-151.
119. Tran, A. T. K. Phosphate pre-concentration from municipal wastewater by selectrodialysis: Effect of competing components / A. T. K. Tran, Y. Zhang, J. Lin [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – Vol. 141. – P. 38-47.

120. Simons, R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water / R. Simons // *Nature*. – 1979. – T. 280. – № 5725. – C. 824-826.
121. Simons, R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochimica Acta*. – 1984. – Vol. 29. – № 2. – P. 151-158.
122. Liu, R. Development of a selective electrodialysis for nutrient recovery and desalination during secondary effluent treatment / R. Liu, Y. Wang, G. Wu [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 322. – P. 224-233.
123. Rotta, Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electrodialysis / E. H. Rotta, C. S. Bitencourt, L. Marder, A. M. Bernardes // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 573. – № September 2018. – P. 293-300.
124. Wang, X. Phosphate Recovery from Excess Sludge by Conventional Electrodialysis (CED) and Electrodialysis with Bipolar Membranes (EDBM) / X. Wang, Y. Wang, X. Zhang [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – Vol. 52. – № 45. – P. 15896-15904.
125. Shi, L. Recovery of nutrients and volatile fatty acids from pig manure hydrolysate using two-stage bipolar membrane electrodialysis / L. Shi, Y. Hu, S. Xie [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 334. – P. 134-142.
126. Wang, Y.-K. In situ utilization of generated electricity for nutrient recovery in urine treatment using a selective electrodialysis membrane bioreactor / Y.-K. Wang, Y.-K. Geng, X.-R. Pan, G.-P. Sheng // *Chemical Engineering Science*. – 2017. – Vol. 171. – P. 451-458.
127. Melnikov, S. Electrodialysis treatment of secondary steam condensate obtained during production of ammonium nitrate. Technical and economic analysis / S. Melnikov, S. Loza, M. Sharafan, V. Zabolotskiy // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – Vol. 157. – P. 179-191.
128. Helfferich, F. G. Ion-exchange membrane separation processes / F. G. Helfferich // *Separation and Purification Technology*. – 2005. – Vol. 42. – № 1. – P. 101.
129. Campione, A. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications / A. Campione, L. Gurreri, M. Ciofalo [et al.] // *Desalination*. – 2018. – Vol. 434. – P. 121-160.
130. Al-Amshawee, S. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review / S. Al-Amshawee, M. Y. B. M. Yunus, A. A. M. Azoddein [et al.] // *Chemical Engineering*

Journal. – 2020. – Vol. 380. – P. 122231.

131. Vecino, X. Integration of liquid-liquid membrane contactors and electro dialysis for ammonium recovery and concentration as a liquid fertilizer / X. Vecino, M. Reig, O. Gibert [et al.] // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 245. – P. 125606.

132. Ward, A. J. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electro dialysis / A. J. Ward, K. Arola, E. Thompson Brewster [et al.] // *Water Research*. – 2018. – Vol. 135. – P. 57-65.

133. Mehta, C. M. Technologies to Recover Nutrients from Waste Streams: A Critical Review / C. M. Mehta, W. O. Khunjar, V. Nguyen [et al.] // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 45. – № 4. – P. 385-427.

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

135. Rudolph, G. A review of in situ real-time monitoring techniques for membrane fouling in the biotechnology, biorefinery and food sectors / G. Rudolph, T. Virtanen, M. Ferrando [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 588. – P. 117221.

136. Rotta, E. H. Characterization of an anion-exchange membrane subjected to phosphate and sulfate separation by electro dialysis at overlimiting current density condition / E. H. Rotta, L. Marder, V. Pérez-Herranz, A. M. Bernardes // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 635. – P. 119510.

137. Ghyselbrecht, K. Optimization of the configuration of the anion selectrodialysis stack for fractionation of phosphate from UASB effluent in batch mode on lab scale and pilot scale / K. Ghyselbrecht, A. Jongbloet, L. Pinoy, B. Meesschaert // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – № 6. – P. 104492.

138. Ye, Z.-L. Fractionating various nutrient ions for resource recovery from swine wastewater using simultaneous anionic and cationic selective-electro dialysis / Z.-L. Ye, K. Ghyselbrecht, A. Monballiu [et al.] // *Water Research*. – 2019. – Vol. 160. – P. 424-434.

139. Sarapulova, V. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 479. – P. 28-38.

140. Melnikov, S. Peculiarities of transport-structural parameters of ion-exchange

membranes in solutions containing anions of carboxylic acids / S. Melnikov, D. Kolot, E. Nosova, V. Zabolotskiy // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 557. – P. 1-12.

141. Liu, J. Effects of inorganic ions on the transfer of weak organic acids and their salts in electrodialysis process / J. Liu, J. Liang, X. Feng [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 624. – P. 119109.

142. Pismenskaya, N. Concentration Dependencies of Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes in Sodium Hydrogen Carbonate, Monosodium Phosphate, and Potassium Hydrogen Tartrate Solutions / N. Pismenskaya, V. Sarapulova, E. Nevakshenova [et al.] // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – № 12. – P. 170.

143. Chandra, A. Switching selectivity of carboxylic acids and associated physico-chemical changes with pH during electrodialysis of ternary mixtures / A. Chandra, J. G. D. Tadimetri, E. Bhuvanesh [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2018. – Vol. 193. – P. 327-344.

144. Martí-Calatayud, M. C. Tracking homogeneous reactions during electrodialysis of organic acids via EIS / M. C. Martí-Calatayud, E. Evdochenko, J. Bär [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 595. – P. 117592.

145. Belashova, E. D. Effect of Protolysis Reactions on the Shape of Chronopotentiograms of a Homogeneous Anion-Exchange Membrane in NaH_2PO_4 Solution / E. D. Belashova, O. A. Kharchenko, V. V. Sarapulova [et al.] // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – № 13. – P. 1207-1218.

146. Rybalkina, O. A. Development of Electroconvection at the Undulate Surface of an Anion-Exchange Membrane in Sodium Chloride and Sodium Hydrogen Tartrate Solutions / O. A. Rybalkina, I. A. Moroz, A. D. Gorobchenko [et al.] // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2022. – Vol. 4. – № 1. – P. 31-38.

147. Gally, C. Chronopotentiometric study of the transport of phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane under different pH values / C. Gally, M. García-Gabaldón, E. M. Ortega [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Vol. 238. – P. 116421.

148. Belloň, T. Overlimiting behavior of surface-modified heterogeneous anion-exchange membranes / T. Belloň, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 610. – P. 118291.

149. Park, J. S. An approach to fouling characterization of an ion-exchange membrane

using current-voltage relation and electrical impedance spectroscopy / J. S. Park, J. H. Choi, K. H. Yeon, S. H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 294. – № 1. – P. 129-138.

150. Schütte, T. Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode / T. Schütte, C. Niewersch, T. Wintgens, S. Yüce // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 480. – P. 74-82.

151. Shi, L. Nutrient recovery from pig manure digestate using electro dialysis reversal: Membrane fouling and feasibility of long-term operation / L. Shi, S. Xie, Z. Hu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 573. – № 2018. – P. 560-569.

152. Березин, Д. Б. Органическая химия в 2 ч. Часть 1. / Д. Б. Березин, Д. Б. Березин. – 2016.

153. ГОСТ Р. 12.1. 007-76 Вредные вещества //Классификация и общие требования безопасности. – Издательство стандартов, 1976.

154. Simons, R. Water splitting in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochimica Acta*. – 1985. – Vol. 30. – № 3. – P. 275-282.

155. Zabolotskii, V. I. Dissociation of Water Molecules in Systems with Ion-exchange Membranes / V. I. Zabolotskii, N. V Shel'deshov, N. P. Gnusin // *Russian Chemical Reviews*. – 1988. – Vol. 57. – № 8. – P. 801-808.

156. Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics 86TH Edition 2005-2006 / D. R. Lide. – 2005.

157. Titorova, V. D. Effect of current-induced coion transfer on the shape of chronopotentiograms of cation-exchange membranes / V. D. Titorova, S. A. Mareev, A. D. Gorobchenko [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 624. – P. 119036.

158. Hori, Y. Morphology of Ion Exchange Membranes / Y. Hori, T. Nakatani, e Y. Mizutani // *Journal of Electron Microscopy*. – 1986.

159. Mizutani, Y. Structure of ion exchange membranes / Y. Mizutani // *Journal of Membrane Science*. – 1990. – Vol. 49. – № 2. – P. 121-144.

160. Xu, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective / T. Xu // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – Vol. 263. – № 1-2. – P. 1-29.

161. Güler, E. Monovalent-ion-selective membranes for reverse electro dialysis / E. Güler, W. van Baak, M. Saakes, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 455. – P. 254-270.

162. Pismenskaya, N. D. Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes? / N. D. Pismenskaya, E. V. Pokhidnia, G. Pourcelly, V. V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 566. – P. 54-68.
163. Sarapulova, V. V. Transport Characteristics of Fujifilm Ion-Exchange Membranes as Compared to Homogeneous Membranes AMX and CMX and to Heterogeneous Membranes MK-40 and MA-41 / V. V. Sarapulova, I. V. Shkorkina, S.A. Mareev [et al.] // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – № 7. – P. 84.
164. Nefedova, G. Z. Ion-Exchange Membranes, Granulates, Powders / G. Z. Nefedova, Z. G. Klimova, G. S. Sapoznikova // *Catalogue*. – 1977.
165. Volodina, E. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 285. – № 1. – P. 247-258.
166. Sarapulova, V. Transport Characteristics of CJMAED™ Homogeneous Anion Exchange Membranes in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Solutions / V. Sarapulova, N. Pismenskaya, V. Titorova [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22. – № 3. – P. 1415.
167. Княгиничева, Е. В. Влияние модифицирования мембраны МА-41 на ее электрохимические характеристики / Е. В. Княгиничева, Е. Д. Белашова, В. В. Сарапулова, Н. Д. Письменская // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2014. – Т. 16. – № 3. – С. 282-287.
168. Gil, V. V. Impact of heterogeneous cation-exchange membrane surface modification on chronopotentiometric and current–voltage characteristics in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ solutions / V. V. Gil, M. A. Andreeva, L. Jansezian [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 281. – P. 472-485.
169. Gatapova, N. T. A Study of Diffusion Permissibility of MK-40 Membrane in Thermodynamic Conditions / N. T. Gatapova, M. K. Dzhubari, N. V. Alekseeva // *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. – 2020. – Vol. 26. – № 4. – P. 619-628.
170. Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – Издательство МГУ, 2003. – 288 с.
171. Китайгородский, А. И. Рентгеноструктурный анализ / Китайгородский А. И. – Рипол Классик, 2013. – 651 с.

172. Nyström, M. Introduction: Opportunities and Challenges of Real Time Monitoring on Membrane Processes / M. Nyström, M. Mnttri // *Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes*. – Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, . – P. 1-7.
173. Ribéreau-Gayon, P. Handbook of Enology / P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean [et al.]. – Wiley, 2021.
174. ГОСТ 17552-72. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. – Издательство стандартов, 2000. – 4 с.
175. Lteif, R. Conductivitéélectrique membranaire: étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire / R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair // *European Polymer Journal*. – 1999. – Vol. 35. – № 7. – P. 1187-1195.
176. Zabolotsky, V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 1993. – Vol. 79. – № 2-3. – P. 181-198.
177. Pismenskaya, N. D. Using a Single Set of Structural and Kinetic Parameters of the Microheterogeneous Model to Describe the Sorption and Kinetic Properties of Ion-Exchange Membranes / N. D. Pismenskaya, E. E. Nevakshenova, V. V. Nikonenko // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58. – № 6. – P. 465-473.
178. Казин, В. Н. Физическая химия / А. Казин, В. Н., Плисс, Е. М., Русаков. – 2019.
179. Larchet, C. A simplified procedure for ion-exchange membrane characterisation / C. Larchet, L. Dammak, B. Auclair [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2004. – Vol. 28. – № 10. – P. 1260.
180. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. В. Заболоцкий, В. И., Nikonenko. – Наука, 1996. – 392 с.
181. Гнусин, Н. П. Диффузия электролита через ионообменные мембраны / О. П. Гнусин, Н. П., Березина, Н. П., Шудренко, А. А., Ивина // *Журнал физической химии*. – 1994. – Т. 68. – № 3. – С. 565.
182. Belova, E. I. Effect of Anion-exchange Membrane Surface Properties on Mechanisms of Overlimiting Mass Transfer / E. I. Belova, G. Y. Lopatkova, N. D. Pismenskaya [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – № 27. – P. 13458-13469.
183. Ślęzak, A. A Numerical Study of the Hydrodynamic Stable Concentration Boundary Layers in a Membrane System Under Microgravitational Conditions / A. Ślęzak, A.

- Bryll, S. Grzegorzczyn // *Journal of Biological Physics*. – 2006. – Vol. 32. – № 6. – P. 553-562.
184. Newman, J. S. *Electrochemical Systems* / J. S. Newman. – Prentice Hall: Englewood Cliffs, NY, USA, 1973.
185. Sand, H. J. S. III. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid / H. J. S. Sand // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1901. – Vol. 1. – № 1. – P. 45-79.
186. Sístat, P. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system / P. Sístat, A. Kozmai, N. Pismenskaya [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Vol. 53. – № 22. – P. 6380-6390.
187. Moya, A. A. Study of the electrical properties of bi-layer ion-exchange membrane systems / A. A. Moya, J. A. Moleón // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2010. – Vol. 647. – № 1. – P. 53-59.
188. Barbero, G. Warburg's impedance revisited / G. Barbero // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18. – № 42. – P. 29537-29542.
189. Hurwitz, H. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes / H. Hurwitz, R. Dibiani // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Vol. 228. – № 1. – P. 17-43.
190. Kniaginicheva, E. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy / E. Kniaginicheva, N. Pismenskaya, S. Melnikov [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 496. – P. 78-83.
191. Moya, A. A. Harmonic analysis in ideal ion-exchange membrane systems / A. A. Moya // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 90. – P. 1-11.
192. Степановских, Е. И. Физическая химия ионных систем / Л. А. Степановских, Е. И., Виноградова, Т. В., Брусницына. – Уральский федеральный университет, 2020. – 220 с.
193. Helfferich, F. G. *Ion Exchange* / F. G. Helfferich // McGraw-Hill, New York., – 1962.
194. Belashova, E. D. Current-voltage characteristic of anion-exchange membrane in monosodium phosphate solution. Modelling and experiment / E. D. Belashova, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 542. – P. 177-185.

195. Kwak, R. Microscale electro dialysis: Concentration profiling and vortex visualization / R. Kwak, G. Guan, W. K. Peng, J. Han // *Desalination*. – 2013. – Vol. 308. – P. 138-146.
196. Magut, P. K. S. Tunable Cytotoxicity of Rhodamine 6G via Anion Variations / P. K. S. Magut, S. Das, V. E. Fernand [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 42. – P. 15873-15879.
197. Зырянова, С. В. Влияние параметров пульсирующего электрического поля на среднюю плотность тока через мембрану Нафион 438 в электродиализной ячейке / С. В. Зырянова, Д. Ю. Бутыльский, С. А. Мареев [и др.] // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 54. – № 10. – С. 885-892.
198. Butylskii, D. Effect of Surface Inhomogeneity of Ion-Exchange Membranes on the Mass Transfer Efficiency in Pulsed Electric Field Modes / D. Butylskii, I. Moroz, K. Tsygurina, S. Mareev // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 40.
199. Rybalkina, O. Partial Fluxes of Phosphoric Acid Anions through Anion-Exchange Membranes in the Course of NaH_2PO_4 Solution Electrodialysis / O. Rybalkina, K. Tsygurina, E. Melnikova [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2019. – Vol. 20. – № 14. – P. 3593.
200. Kozaderova, O. A. Ionic Transport in Electrodialysis of Ammonium Nitrate / O. A. Kozaderova, S. I. Niftaliev, K. B. Kim // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 54. – № 4. – P. 363-367.
201. Korzhova, E. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova, N. Pismenskaya, D. Lopatin [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 500. – P. 161-170.
202. Rubinstein, I. Equilibrium Electroconvective Instability / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Physical Review Letters*. – 2015. – Vol. 114. – № 11. – P. 114502.
203. Abu-Rjal, R. Equilibrium electro-convective instability in concentration polarization: The effect of non-equal ionic diffusivities and longitudinal flow / R. Abu-Rjal, L. Prigozhin, I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53. – № 9. – P. 903-918.
204. Wenten, I. G. Novel ionic separation mechanisms in electrically driven membrane processes / I. G. Wenten, K. Khoiruddin, M. A. Alkhadra [et al.] // *Advances in Colloid and*

Interface Science. – 2020. – Vol. 284. – P. 102269.

205. Pismenskaya, N. D. Coupled convection of solution near the surface of ion-exchange membranes in intensive current regimes / N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, E. I. Belova [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2007. – Vol. 43. – № 3. – P. 307-327.

206. Zabolotskii, V. I. Dissociation of Water Molecules in Systems with Ion-exchange Membranes / V. I. Zabolotskii, N. V. Shel'deshov, N. P. Gnusin // Russian Chemical Reviews. – 1988. – Vol. 57. – № 8. – P. 801-808.

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

208. Nikonenko, V. V. Rate of Generation of Ions H^+ and OH^- at the Ion-Exchange Membrane/Dilute Solution Interface as a Function of the Current Density / V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, E. I. Volodina // Russian Journal of Electrochemistry. – 2005. – Vol. 41. – № 11. – P. 1205-1210.

209. Belashova, E. D. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E. D. Belashova, N. A. Melnik, N. D. Pismenskaya [et al.] // Electrochimica Acta. – 2012. – Vol. 59. – P. 412-423.

210. Pismenskaia, N. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes / N. Pismenskaia, P. Sistat, P. Huguet [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2004. – Vol. 228. – № 1. – P. 65-76.

211. Krol, J. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes / J. Krol // Journal of Membrane Science. – 1999. – Vol. 162. – № 1-2. – P. 155-164.

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

213. Shaposhnik, V. A. The interferometric investigations of electromembrane processes / V. A. Shaposhnik, V. I. Vasil'eva, O. V. Grigorchuk // Advances in Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 139. – № 1-2. – P. 74-82.

214. de Valença, J. Confined Electroconvective Vortices at Structured Ion Exchange Membranes / J. de Valença, M. Jögi, R. M. Wagterveld [et al.] // Langmuir. – 2018. – Vol. 34. – № 7. – P. 2455-2463.

215. Рыбалкина, О. А. Развитие электроконвекции у волнистой поверхности анионообменной мембраны в растворах хлорида и гидротартрата натрия / О. А. Рыбалкина, И. А. Мороз, А. Д. Горобченко [и др.] // Мембраны и Мембранные технологии. – 2022. – Т. 12. – № 1. – С. 38-46.
216. Urtenov, M. K. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells / M. K. Urtenov, A. M. Uzdanova, A. V. Kovalenko [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 447. – P. 190-202.
217. Druzgalski, C. L. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hydrodynamic chaos near an ion-selective surface / C. L. Druzgalski, M. B. Andersen, A. Mani // Physics of Fluids. – 2013. – Vol. 25. – № 11. – P. 110804.
218. Mani, A. Electroconvection Near Electrochemical Interfaces: Experiments, Modeling, and Computation / A. Mani, K. M. Wang // Annual Review of Fluid Mechanics. – 2020. – Vol. 52. – № 1. – P. 509-529.
219. Barros, K. S. A three-stage chemical cleaning of ion-exchange membranes used in the treatment by electro dialysis of wastewaters generated in brass electroplating industries / K. S. Barros, M. C. Martí-Calatayud, V. Pérez-Herranz, D. C. R. Espinosa // Desalination. – 2020. – Vol. 492. – № August. – P. 114628.
220. Никоненко, В. В. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электролизе / В. В. Никоненко, С. А. Мареев, Н. Д. Письменская [и др.] // Электрохимия. – 2017. – № 10. – С. 1266-1289.
221. Malek, P. Electrodialytic removal of NaCl from water: Impacts of using pulsed electric potential on ion transport and water dissociation phenomena / P. Malek, J. M. Ortiz, B. S. Richards, A. I. Schäfer // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 435. – P. 99-109.
222. Choi, J.-H. Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane / J.-H. Choi, H.-J. Lee, S.-H. Moon // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – Vol. 238. – № 1. – P. 188-195.
223. Zabolotskii, V. I. Transfer of electrolyte ions and water dissociation in anion-exchange membranes under intense current conditions / V. I. Zabolotskii, V. V. Bugakov, M. V. Sharafan, R. K. Chermit // Russian Journal of Electrochemistry. – 2012. – Vol. 48. – № 6. – P. 650-659.
224. Mishchuk, N. A. Concentration polarization of interface and non-linear

electrokinetic phenomena / N. A. Mishchuk // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 160. – № 1-2. – P. 16-39.

225. Andersen, M. B. Current-Induced Membrane Discharge / M. B. Andersen, M. van Soestbergen, A. Mani [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2012. – Vol. 109. – № 10. – P. 108301.

226. Kozmai, A. E. A simple model for the response of an anion-exchange membrane to variation in concentration and pH of bathing solution / A. E. Kozmai, V. V. Nikonenko, S. Zyryanova [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 567. – P. 127-138.

227. Franck-Lacaze, L. Determination of the pKa of poly (4-vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage / L. Franck-Lacaze, P. Sizat, P. Huguet // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 326. – № 2. – P. 650-658.

228. Melnikova, E. D. Effect of ampholyte nature on current-voltage characteristic of anion-exchange membrane / E. D. Melnikova, N. D. Pismenskaya, L. Bazinet [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 285. – P. 185-191.

229. Kharkats, Y. I. Theory of the exaltation effect and the effect of correlation exaltation of migration current / Y. I. Kharkats // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1979. – Vol. 105. – № 1. – P. 97-114.

230. Shaposhnik, V. Barrier effect during the electro dialysis of ampholytes / V. Shaposhnik, T. Eliseeva // *Journal of Membrane Science*. – 1999. – Vol. 161. – № 1-2. – P. 223-228.

231. Eliseeva, T. V. Electrodialysis of solutions of tartaric acid and its salts / T. V. Eliseeva, E. V. Krisilova, V. P. Vasilevsky, E. G. Novitsky // *Petroleum Chemistry*. – 2012. – Vol. 52. – № 8. – P. 609-613.

232. Pismenskaya, N. D. Generation of H⁺ and OH⁻ ions in anion-exchange membrane/ampholyte-containing solution systems: A study using electrochemical impedance spectroscopy / N. D. Pismenskaya, O. A. Rybalkina, A. E. Kozmai [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 601. – P. 117920.

233. Nikonenko, V. V. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electro dialysis (Review) / V. V. Nikonenko, S. A. Mareev, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53. – № 10. – P. 1122-1144.

234. Barros, K. S. Investigation of ion-exchange membranes by means of chronopotentiometry: A comprehensive review on this highly informative and multipurpose

technique / K. S. Barros, M. C. Martí-Calatayud, T. Scarazzato [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2021. – Vol. 293. – P. 102439.

235. Tsai, P. Quantifying effective slip length over micropatterned hydrophobic surfaces / P. Tsai, A. M. Peters, C. Pirat [et al.] // *Physics of Fluids*. – 2009. – Vol. 21. – № 11. – P. 112002.

236. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // *Desalination*. – 2010. – Vol. 264. – № 3. – P. 268-288.

237. Cowan, D. A. Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells / D. A. Cowan, J. H. Brown // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1959. – Vol. 51. – № 12. – P. 1445-1448.

238. Kharkats, Y. I. The mechanism of "supralimiting" currents at ion-exchange membrane/electrolyte interfaces / Kharkats Y. I. // *Sov. Electrochem*. – 1985. – T. 21. – № 7. – C. 917-920.

239. Lee, H.-J. Fouling mitigation in the repeated batch runs of electrodialysis with humate foulant / H.-J. Lee, S.-H. Moon // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2004. – Vol. 21. – № 3. – P. 629-634.

240. Indika, S. Evaluation of Performance of Existing RO Drinking Water Stations in the North Central Province, Sri Lanka / S. Indika, Y. Wei, D. Hu [et al.] // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – № 6. – P. 383.

241. Карлин, Ю. В. Электродиализное разделение Na^+ и Ca^{2+} в режиме импульсного тока / В. Н. Карлин, Ю. В., Кропотов // *Российский электрохимический журнал*. – 1995. – Т. 31. – № 5. – С. 472.

242. Bazinet, L. Electrodialytic Processes: Market Overview, Membrane Phenomena, Recent Developments and Sustainable Strategies / L. Bazinet, T. R. Geoffroy // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – № 9. – P. 221.

243. Zhao, D. Electrodialysis reversal for industrial reverse osmosis brine treatment / D. Zhao, L. Y. Lee, S. L. Ong [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – Vol. 213. – P. 339-347.

244. Mikhaylin, S. Intensification of demineralization process and decrease in scaling by application of pulsed electric field with short pulse/pause conditions / S. Mikhaylin, V. Nikonenko, G. Pourcelly, L. Bazinet // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 468. – P. 389-399.

245. Uzdenova, A. M. Effect of electroconvection during pulsed electric field electro dialysis. Numerical experiments / A. M. Uzdenova, A. V. Kovalenko, M. K. Urtenov, V. V. Nikonenko // *Electrochemistry Communications*. – 2015. – Vol. 51. – P. 1-5.
246. Lemay, N. Voltage spike and electroconvective vortices generation during electro dialysis under pulsed electric field: Impact on demineralization process efficiency and energy consumption / N. Lemay, S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. – 2019. – Vol. 52. – P. 221-231.
247. Gonzalez-Vogel, A. Exploiting electroconvective vortices in electro dialysis with high-frequency asymmetric bipolar pulses for desalination in overlimiting current regimes / A. Gonzalez-Vogel, O. J. Rojas // *Desalination*. – 2020. – Vol. 474. – P. 114190.
248. Dufton, G. Positive Impact of Pulsed Electric Field on Lactic Acid Removal, Demineralization and Membrane Scaling during Acid Whey Electro dialysis / G. Dufton, S. Mikhaylin, S. Gaaloul, L. Bazinet // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2019. – Vol. 20. – № 4. – P. 797.
249. De Jaegher, B. A model-based analysis of electro dialysis fouling during pulsed electric field operation / B. De Jaegher, W. De Schepper, A. Verliefde, I. Nopens // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 642. – P. 119975.
250. Zhang, Y. Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electro dialysis / Y. Zhang, B. Van der Bruggen, L. Pinoy, B. Meesschaert // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 332. – № 1-2. – P. 104-112.
251. Shi, L. Nutrient recovery from pig manure digestate using electro dialysis reversal: Membrane fouling and feasibility of long-term operation / L. Shi, S. Xie, Z. Hu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 573. – P. 560-569.
252. Shi, L. Nutrient recovery from animal manure using bipolar membrane electro dialysis: Study on product purity and energy efficiency / L. Shi, L. Xiao, Z. Hu, X. Zhan // *Water Cycle*. – 2020. – Vol. 1. – № April. – P. 54-62.
253. Sostat, P. Effect of pulsed electric field on electro dialysis of a NaCl solution in sub-limiting current regime / P. Sostat, P. Huguet, B. Ruiz [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 164. – P. 267-280.
254. Ibl, N. Some theoretical aspects of pulse electrolysis / N. Ibl // *Surface Technology*. – 1980. – Vol. 10. – № 2. – P. 81-104.

255. Rybalkina, O. A. Two mechanisms of H^+/OH^- ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions / O. A. Rybalkina, M. V. Sharafan, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 651. – P. 120449.
256. Sosa-Fernández, P. A. Experimental Evaluation of Anion Exchange Membranes for the Desalination of (Waste) Water Produced after Polymer-Flooding / P. A. Sosa-Fernández, J. W. Post, H. L. Nabaala [et al.] // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – № 11. – P. 352.
257. Laktionov, E. V. Method of electrodialysis stack testing with the feed solution concentration regulation / E. V. Laktionov, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, V. I. Zabolotsky // *Desalination*. – 2003. – Vol. 151. – № 2. – P. 101-116.
258. Lemay, N. How demineralization duration by electrodialysis under high frequency pulsed electric field can be the same as in continuous current condition and that for better performances? / N. Lemay, S. Mikhaylin, S. Mareev [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – T. 603. – C. 117878.
259. Rivera, R. Conditioning of poultry manure ash for subsequent phosphorous separation and assessment for a process design / R. Rivera, A. Chagnes, M. Cathelineau, M.-C. Boiron // *Sustainable Materials and Technologies*. – 2022. – Vol. 31. – P. e00377.
260. Pismenskaya, N. Recovery of Nutrients from Residual Streams Using Ion-Exchange Membranes: Current State, Bottlenecks, Fundamentals and Innovations / N. Pismenskaya, K. Tsygurina, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – № 5. – P. 497.
261. Pismenskaya, N. A Review on Ion-Exchange Membranes Fouling during Electrodialysis Process in Food Industry, Part 2: Influence on Transport Properties and Electrochemical Characteristics, Cleaning and Its Consequences / N. Pismenskaya, M. Bdiri, V. Sarapulova [et al.] // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – № 11. – P. 811.
262. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / D. R. Lide, G. Baysinger, L. I. Berger [et al.]. – New York : CRC Press, 1997.
263. Mason, P. E. Neutron scattering studies on the hydration of phosphate ions in aqueous solutions of K_3PO_4 , K_2HPO_4 and KH_2PO_4 / P. E. Mason, J. M. Cruickshank, G. W. Neilson, P. Buchanan // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 5. – № 20. – P. 4686.
264. Koga, Y. The Effects of Sulphate and Tartrate Ions on the Molecular Organization of Water: Towards Understanding the Hofmeister Series (VI) / Y. Koga, T. Kondo, Y. Miyazaki,

A. Inaba // *Journal of Solution Chemistry*. – 2012. – Vol. 41. – № 8. – P. 1388-1400.

265. Garcia-Vasquez, W. Evolution of anion-exchange membrane properties in a full scale electrodialysis stack / W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 446. – P. 255-265.

266. Merle, G. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review / G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 377. – № 1-2. – P. 1-35.

267. Choi, J.-H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties / J.-H. Choi, S.-H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol. 265. – № 1. – P. 93-100.

268. Pine, S. H. The Base-Promoted Rearrangements of Quaternary Ammonium Salts / S. H. Pine // *Organic Reactions*. – Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2011. – P. 403-464.

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

270. Higa, M. Electrodialytic properties of aromatic and aliphatic type hydrocarbon-based anion-exchange membranes with various anion-exchange groups / M. Higa, N. Tanaka, M. Nagase [et al.] // *Polymer*. – 2014. – Vol. 55. – № 16. – P. 3951-3960.

271. Минскер, К. С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / Г. Т. Минскер, К. С., Федосеева. – Химия, 1979.