

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

На правах рукописи



ГОРОБЧЕНКО АНДРЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

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

1.4.6. Электрохимия

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

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Никоненко В.В.**

Краснодар – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список обозначений и сокращений.....	4
Введение.....	8
1 Литературный обзор.....	14
1.1 Электромембранные методы и их место в технологии переработки фосфатсодержащих стоков.....	14
1.2 Особенности поведения электромембранных систем в фосфатсодержащих растворах.....	20
1.3 Подходы к теоретическому описанию переноса ионов в электромембранных системах.....	24
1.3.1 Модели электродиффузионного переноса ионов.....	26
1.3.2 Модели переноса ионов, осложненного химическими реакциями.....	30
1.3.3 Модели сверхпредельного переноса ионов.....	33
1.4 Механизмы фаулинга ионообменных мембран в электродиализных процессах.....	38
2 Экспериментальная часть.....	43
2.1 Объекты исследования.....	43
2.2 Методы исследования.....	46
2.2.1 Вольтамперометрия. Предельные токи.....	46
2.2.2 Хронопотенциометрия.....	50
2.2.3 Определение парциальных плотностей тока анионов ортофосфорной кислоты и протонов.....	52
2.2.4 Реализация экспериментов.....	54
3 Нестационарный перенос ионов соли ортофосфорной кислоты в наложенном электрическом поле.....	57
3.1 Теоретическое описание переноса ионов соли ортофосфорной кислоты через анионообменную мембрану.....	57
3.1.1 Постановка задачи и основные допущения.....	57

3.1.2	Входные параметры модели и их определение.....	61
3.2	Динамические вольтамперные характеристики.....	63
3.3	Анализ концентрационных профилей. Природа двух предельных токов ...	66
3.4	Парциальные токи анионов ортофосфорной кислоты в мембране и обедненном растворе.....	71
3.5	Влияние скорости развертки плотности тока на форму вольтамперных характеристик анионообменных мембран в растворе KH_2PO_4	73
4	Особенности достижения системой анионообменная мембрана – фосфатсодержащий раствор стационарного состояния	79
4.1	Описание нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменную мембрану в интенсивных токовых режимах	79
4.2	Изменение во времени потоков анионов ортофосфорной кислоты в процессе электродиализа при постоянном токе	88
5	Осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны при электродиализе растворов, содержащих фосфат-анионы и катионы жесткости....	93
5.1	Исследуемая система и постановка экспериментов	94
5.2	Теоретическое описание переноса катионов жесткости при моделировании электродиализа многокомпонентных фосфатсодержащих растворов	96
5.3	Вольтамперные характеристики и предельные плотности тока	97
5.4	Хронопотенциограммы и осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны	100
	Заключение.....	108
	Список литературы.....	110
	Приложение А. Определение входных параметров разработанной нестационарной модели.....	135

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Сокращения

АОМ – анионообменная мембрана

ВАХ – вольтамперная характеристика

ДВБ – дивинилбензол

ДС – диффузионный слой

ДЭС – двойной электрический слой

ИОМ – ионообменная мембрана

КДВ – каталитическая диссоциация воды

КК – камера концентрирования

КО – камера обессоливания

КОМ – катионообменная мембрана

МАОМ – моновалентно-анионселективная мембрана

МЕДИ – мембранная емкостная деионизация

ОПЗ – область пространственного заряда

ПС – полистирол

ПФ – пятивалентный фосфор

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

Модель ТМС – модель Теорелла-Мейера-Сиверса

ХП – хронопотенциограмма

ЭД – электродиализ

ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Обозначения

A^- – анион;

a_i – активность компонента (молекулы или иона) i ;

B – незаряженная молекула основания;

c_i – молярная концентрация компонента (молекулы или иона) i ;

c_T – концентрация добавляемого титранта;

D – коэффициент диффузии электролита;

D_i – индивидуальный коэффициент диффузии компонента (молекулы или иона) i ;

D_i^{ef} – эффективное значение коэффициента диффузии компонента (молекулы или иона) i ;

d – толщина мембраны;

E – напряженность электрического поля;

F – постоянная Фарадея;

f – вектор действующих объемных сил;

g – ускорение свободного падения;

h – межмембранное расстояние;

$J_{\text{ПФ}}$ – плотность потока пятивалентного фосфора;

J_i – плотность потока компонента (молекулы или иона) i ;

j – плотность тока;

j_i – парциальная плотность тока иона i ;

j_{lim} – предельная плотность тока;

$j_{\text{lim}2}$ – теоретическая вторая предельная плотность тока;

j_{scale} – пороговая плотность тока, при которой развивается фаулинг;

\bar{K}_{21} – коэффициент ионообменного равновесия;

K_{21} – константа термодинамического равновесия (константа Никольского);

$K_{a,n}$ – константа равновесия реакции, протекающей по ступени n ;

K_D – константа Доннана;

K_w^0 – константа равновесия реакции диссоциации воды;

k_d – константы скорости реакции диссоциации воды;

k_n – константа скорости прямой реакции, протекающей по ступени n ;

k_{-n} – константа скорости обратной реакции, протекающей по ступени n ;

k_r – константа скорости рекомбинации воды;

L – длина межмембранного канала;

P – давление;

P^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны;

p – пористость мембраны;

Q – концентрация фиксированных групп мембраны;

R – универсальная газовая постоянная;

Ra – число Рэлея;

R_{ef} – эффективное сопротивление системы;

R_i – скорость химической реакций, сопровождающейся образованием/убылью компонента (молекулы или иона) i ;

R_{m+sol} – омическое сопротивление мембраны и раствора между электродами;

S – площадь поляризуемой поверхности мембраны;

T – температура;

T_i – эффективное число переноса иона i ;

t – время;

t_i – электромиграционное число переноса иона i ;

V – объем раствора в тракте обессоливания;

V_0 – средняя скорость течения раствора в ядре потока;

V_s – линейная скорость течения раствора;

W_T – объемная скорость добавляемого титранта;

z_i – заряд число иона i ;

z_m – заряд фиксированных групп мембраны;

α – эмпирический коэффициент для учета влияния электроконвективных микровихрей в обедненном растворе вблизи поверхности мембраны;

β – энтропийный фактор реакции диссоциации воды;

γ_i – коэффициент активности компонента (молекулы или иона) i ;

δ – толщина диффузионного слоя;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума;

$\eta_{пф}$ – выход пятивалентного фосфора по току;

θ_i – эквивалентная доля иона i ;

κ^* – удельная электропроводность мембраны;

μ – коэффициент динамической вязкости;

ν – коэффициент кинематической вязкости;

ρ – плотность раствора;

τ – переходное время хронопотенциограмм;

φ – электрический потенциал;

φ_D – потенциал Доннана;

$\Delta\varphi'$ – приведенный скачок потенциала;

$\Delta\varphi_{SCR}$ – скачок потенциала в области пространственного заряда;

$\Delta\varphi_{st}$ – стационарное значение скачка потенциала в системе;

$\Delta\varphi_{tot}$ – суммарный скачок электрического потенциала в системе.

Индексы

Черта над символом ставится, когда необходимо обозначить принадлежность данной величины к фазе мембраны

Нижние индексы:

– – анион;

+ – катион;

A – коион;

i – компонент сорта i (ион или молекула);

n – ступень химической реакции;

s – поверхность мембраны.

Верхние индексы:

0 – перемешиваемый/исходный рабочий раствор;

cr – критическое значение;

Lev – величина рассчитана с помощью уравнения Левека (27);

emp – величина определена эмпирически;

ψ – левая ($\psi = I$) или правая ($\psi = II$) межфазная граница мембрана – раствор.

ВВЕДЕНИЕ

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

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

увеличивают скорость генерации H^+ / OH^- ионов также и в случае ЭД растворов солей ортофосфорной кислоты.

Указанная выше модель, а также теоретические работы К.А. Лебедева, В.И. Заболоцкого и Н.В. Шельдешова, S. Koter и M. Kultys позволили существенно углубить понимание закономерностей переноса ионов в электромембранных системах, сопряженного с химическими реакциями переноса протона. Однако множество закономерностей при ЭД растворов солей ортофосфорной кислоты и других многоосновных кислот по сей день остаются труднообъяснимыми. Ряд исследователей (А. Bernardes, V. Pérez-Herranz, A. Cipollina, B. Van der Bruggen, О.А. Козадерова, В.И. Васильева, Т.В. Елисеева и др.) в своих экспериментальных работах отмечали такие эффекты, как высокие энергозатраты и низкие выходы фосфора по току по сравнению с аналогичными характеристиками в случае ЭД растворов сильных электролитов; наличие более одного участка плато предельного тока на вольтамперных характеристиках (ВАХ) анионообменной мембраны (АОМ); медленное достижение мембранной системой стационарного состояния и др. Особенно много вопросов остается при изучении нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через АОМ. В частности, нет удовлетворительного объяснения экспериментально установленным фактам того, что при ЭД в нестационарном режиме удельные энергозатраты ниже, а степень извлечения/выход фосфора по току выше, чем в стационарном.

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

Задачи исследования:

1. Разработать и провести экспериментальную проверку математической модели для описания нестационарного переноса ионов соли ортофосфорной кислоты через анионообменную мембрану в наложенном электрическом поле,

учитывающую реакции переноса протона с участием анионов и молекул ортофосфорной кислоты и молекул воды;

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

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

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

Научная новизна.

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость результатов работы. Основным результатом диссертационной работы является установление закономерностей нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты и

других многоосновных кислот через АОМ при ЭД и выявление отличий этих закономерностей от наблюдаемых при ЭД сильных электролитов. А именно:

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

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

- выявлено, что при стационарном ЭД кальций- и фосфатсодержащих растворов реакции переноса протона от молекул воды к фосфат-анионам приводят к росту pH обогащенного раствора и могут служить причиной осадкообразования на поверхности АОМ. Причем осадкообразование может происходить при сравнительно низких плотностях тока, при которых еще не наблюдается каталитическая диссоциация воды (КДВ), являющаяся причиной осадкообразования при ЭД сильных электролитов.

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

Методология и методы диссертационного исследования.
Методологической основой диссертационного исследования послужили

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

Положения, выносимы на защиту:

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

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

3. Замедленное достижение стационарного состояния электромембранной системы в фосфатсодержащих растворах обусловлено двумя причинами: медленной диффузией ионов в мембране, а также значительным отличием ионного состава мембраны при протекании тока от ее состава в равновесии при нулевом токе. С ростом плотности тока увеличивается доля фосфора, переносимого в составе двухзарядных фосфат-анионов, что снижает выход фосфора по току.

4. Реакции рекомбинации анионов ортофосфорной кислоты, протекающие у межфазной границы анионообменной мембраны – обогащенный раствор, приводят к локальному росту pH и могут служить причиной осадкообразования соединений

катионов солей жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+}) на поверхности мембраны при электродиализе многокомпонентных фосфатсодержащих растворов.

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

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

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

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

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

1 Литературный обзор

1.1 Электромембранные методы и их место в технологии переработки фосфатсодержащих стоков

Фосфор является важным питательным элементом для всех форм живых организмов, а также неотъемлемым компонентом нуклеиновых кислот и источником энергии в живых клетках [1]. В настоящее время около 90% добытого фосфора прямо или косвенно используется для производства продуктов питания [2]. Из-за постоянно растущего населения Земли человечество все интенсивнее расходует невозобновляемые геологические запасы фосфоритовых руд. Мировое производство фосфора из природных запасов вскоре достигнет своего максимума, а затем начнет снижаться, что будет сопровождаться ростом цен и вызывать экономический и социальный стресс [3].

Фосфор из вносимых в пахотные земли удобрений неэффективно потребляется сельскохозяйственными культурами и в больших количествах накапливается в почве. Затем, антропогенное выщелачивание приводит к его попаданию в окружающую среду. Большое количество фосфора накапливается в фермерских, муниципальных и промышленных стоках, что создает большой односторонний поток его геологических запасов в водную среду. Последнее способствует эвтрофикации водоемов, которая приводит к сокращению водного биоразнообразия, потере запасов питьевой воды и образованию океанических мертвых зон [4]. Согласно литературным оценкам, около 98% потребляемого человечеством фосфора сбрасываются в виде отходов и в конечном итоге попадает либо напрямую в водоемы, либо на очистные сооружения [2]. В большинстве случаев, на таких сооружениях первой стадией переработки стоков является биохимическое (в основном анаэробное) высвобождение анионов ортофосфорной кислоты из органических соединений [3]. Следующая стадия состоит в разделении шлама и жидких дигестатов методами фильтрования или центрифугирования. Дальнейшее удаление фосфора из жидкой фазы зачастую осуществляют методом

химического осаждения, требующего большого количества реагентов, таких как соли железа, алюминия, кальция, магния и др. [5]. Как после биологической очистки, так и после химического осаждения образуются большие объемы фосфорсодержащего шлама, очистка и вторичное использование которого не всегда целесообразно. Поэтому часто этот шлам утилизируется на мусорных полигонах и мусоросжигательных заводах. Такой подход позволяет частично сократить количество сбросов фосфора в водоемы, но не способен остановить стремительное истощение его природных запасов. Поэтому более устойчивые подходы, включающие извлечение и восстановление фосфора из отходов и замыкающие цикл по этому ценному компоненту (Рисунок 1), являются необходимыми с точки зрения циркулярной экономики [6].



Рисунок 1 – Схема замкнутого цикла по фосфору, включающая процессы его извлечения и восстановления из жидких дигестатов и твердого шлама

В последнее время мембранные процессы все чаще интегрируются в традиционные технологические циклы. Использование баромембранных методов, таких как микро- и ультрафильтрация после традиционной фильтрации значительно снижает количество высокомолекулярных органических веществ в дигестате [7]. Методом нанофильтрации можно разделить одно- и многозарядные ионы, а обратный осмос позволяет получить дилюат с высокой степенью очистки и предварительно сконцентрированный ретентат [8].

По данным Scopus, около 25% публикаций, посвященных извлечению фосфора и других нутриентов из сточных вод, описывают процессы с использованием ионообменных мембран (ИОМ). Катионообменные мембраны (КОМ) содержат отрицательно заряженные фиксированные группы и селективно переносят катионы (например, NH_4^+), но задерживают анионы. АОМ содержат положительно заряженные фиксированные группы и селективно переносят анионы (например, фосфаты), но задерживают катионы. Эти свойства ИОМ сокращают количество стадий и уменьшают объем реагентов, необходимых для извлечения и восстановления фосфора. Поэтому ИОМ все чаще применяются в биоэлектрохимических реакторах [9] и микробиологических топливных элементах [7] для одновременной генерации электроэнергии, преобразования нутриентсодержащих молекул в ионы и извлечения их из дигестата. ИОМ также используются в доннановском диализе, который позволяет извлекать фосфат-анионы из многокомпонентных растворов [10, 11] путем обмена на другие анионы, присутствующие в принимающем ионы растворе.

Привлекательность ИОМ возрастает при наложении внешнего электрического поля из-за их способности генерировать ионы H^+ и OH^- наряду с селективным переносом катионов или анионов. Это позволяет контролировать pH перерабатываемых растворов без внесения реагентов [12], что является одним из важных преимуществ электромембранных процессов при извлечении фосфора. Молекулы и анионы ортофосфорной кислоты, как и другие амфолиты, могут участвовать в реакциях переноса протона с водой, изменяя свой заряд в зависимости от pH раствора. Возможность контролировать превращение фосфат-анионов из одной зарядовой формы в другую дает большие перспективы для отделения этого амфолита от ионов сильных электролитов (таких как K^+ , Cl^- и др.), не участвующих в реакциях переноса протона [13]. Более того, электромембранные модули позволяют не только извлекать фосфор из многокомпонентных растворов, но и одновременно сконцентрировать его до коммерчески привлекательного уровня [12, 13].

Перспективными электромембранными методами извлечения и концентрирования фосфора из фосфатсодержащих стоков в настоящее время являются ЭД [12–14] и мембранная емкостная деионизация (МЕДИ) [12, 15] (Рисунок 2).

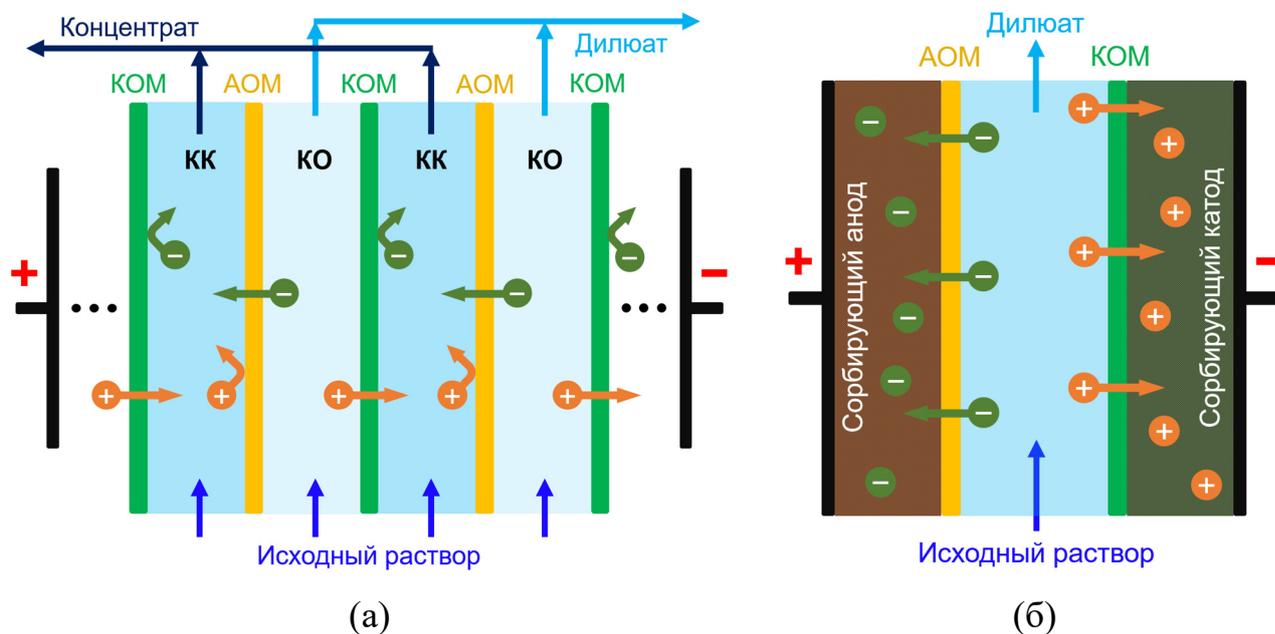


Рисунок 2 – Схематические изображения процессов электродиализа (а) и мембранной емкостной деионизации (б). КО – камера обессоливания; КК – камера концентрирования; «+» – катион; «-» – анион

Принцип работы традиционного ЭД заключается в селективном переносе ионов раствора, подаваемого в камеры ячейки, через чередующиеся КОМ и АОМ под действием внешнего электрического поля (Рисунок 2а). Общим результатом является обессоливание раствора в одних камерах ячейки – камеры обессоливания (КО) и концентрирование в других – камеры концентрирования (КК) [16].

Следует заметить, что кроме традиционного ЭД (Рисунок 2а) активно исследуется возможность применения и других конфигураций ЭД ячеек и мембранных пакетов для извлечения фосфатов. Так при селективном ЭД (от англ. *selectrodialysis* [17]) многокомпонентных фосфатсодержащих растворов помимо стандартных КОМ и АОМ используются моновалентно-анионселективные мембраны (МАОМ), которые обладают специфической селективной проницаемостью к однозарядным анионам. Стандартные КОМ и АОМ образуют

камеру обессоливания, из которой под действием электрического поля удаляются все катионы и анионы. Анионы (включая фосфаты), проходя через стандартную АОМ, попадают в камеру целевого продукта, отделенную от камеры с рассолом МАОМ. В камере целевого продукта с помощью щелочи поддерживается рН в диапазоне от 10 до 12, чтобы исключить присутствие однозарядной формы фосфат-анионов. Последнее препятствует переносу фосфора через МАОМ вместе с другими однозарядными анионами (н-р, Cl^- или NO_3^-), что позволяет выделить его из многокомпонентных смесей и аккумулировать в отдельной камере [12, 17].

ЭД с биполярными мембранами является еще одной разновидностью ЭД для извлечения фосфора из фосфатсодержащих стоков [18, 19]. Биполярные мембраны представляют собой композиты, состоящие из слоя КОМ и слоя АОМ. За счет наличия биполярной границы на стыке этих слоев биполярные мембраны позволяют интенсифицировать КДВ в наложенном электрическом поле [20]. В процессе ЭД с такими мембранами анионы ортофосфорной кислоты, проходя через АОМ, попадают в кислотную камеру, которая с противоположной стороны ограничена биполярной мембраной, обращенной в эту камеру катионообменным слоем. Генерируемые на биполярной границе ионы H^+ переносятся в кислотную камеру, где вступают в реакцию с фосфат-анионами. Образующиеся в результате этой реакции нейтральные молекулы ортофосфорной кислоты могут быть отделены на последующих стадиях ЭД от других ионов сильных электролитов, которые не вступают в реакции переноса протона [18, 19].

Так же, как и в электродиализных процессах, в процессе МЕДИ ионы раствора переносятся через ИОМ под действием внешнего электрического поля (Рисунок 2б) [16]. Однако при МЕДИ эти ионы, проходя через ИОМ, попадают не в раствор из смежной камеры, а адсорбируются на электродах, зарядка которых с помощью внешнего источника тока приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС) на их поверхности и стенках пор. После насыщения ДЭС ионы, адсорбированные на электроде, могут быть высвобождены для получения концентрированного раствора путем обратной зарядки электродов [15, 21]. Роль ИОМ заключается в препятствии сорбции коионов, что существенно

повышает селективность МЕДИ. Применяемые в этом процессе электроды могут быть как статическими, так и проточными, а изготавливаются они из углеродистых материалов с емкостными и проводящими свойствами (н-р активированный уголь, углеродные нанотрубки, углеродный войлок и др.) [12].

Основным недостатком вышеперечисленных электромембранных методов является загрязнение ИОМ органическими компонентами перерабатываемых растворов, а также образование неорганических осадков солей щелочноземельных и переходных металлов [22, 23]. Поэтому МЕДИ и ЭД в основном используют на завершающем этапе переработки фосфатсодержащих стоков, то есть после применения методов биохимической очистки и удаления основных загрязнителей [24, 25]. Для снижения риска образования неорганических осадков при ЭД обработке многокомпонентных фосфатсодержащих сточных вод, целесообразно проводить предварительную очистку методом ультрафильтрации, которая позволяет удалить из раствора бóльшую часть катионов солей жесткости [22]. Кроме того, снизить риск осадкообразования на поверхности мембран при электромембранном извлечении фосфора позволяет использование специальных режимов тока, таких как пульсирующее электрическое поле [22, 26].

Эффективность электромембранных методов может варьироваться в довольно широком диапазоне в зависимости от ряда факторов и условий проведения процесса. В электродиализных процессах на энергозатраты, выход фосфора по току и степень его извлечения оказывают влияние компонентный состав, рН и концентрация фосфатсодержащего раствора; величина тока/скачка потенциала и токовый режим, при которых проводится процесс; конфигурация мембранного пакета и транспортные характеристики ИОМ; дизайн ЭД ячейки и др. [12–14]. Однако перспективность и экологичность электромембранных процессов в технологиях извлечения фосфора из сточных вод стимулирует интерес научного сообщества к исследованию механизмов переноса солей ортофосфорной и других многоосновных кислот через ИОМ с целью поиска путей оптимизации этих процессов [11, 14, 27–29].

1.2 Особенности поведения электромембранных систем в фосфатсодержащих растворах

Способность анионов и молекул ортофосфорной или других многоосновных кислот менять свою зарядовую форму в зависимости от pH раствора в результате реакций переноса протона дает уникальную возможность управлять зарядом этих амфолитов с помощью буферных растворов или путем инициирования КДВ в электромембранных системах [11, 18, 19]. С другой стороны, данная способность существенно усложняет поведение электромембранных систем в таких растворах. Электродиализ растворов солей многоосновных кислот сопровождается более интенсивной генерацией ионов H^+ и OH^- , чем в случае ЭД растворов солей сильных одноосновных кислот (н-р, KCl) [28, 30–33]. В.В. Никоненко и соавт. [34] в своей теоретической работе показали, что перенос анионов угольной кислоты через АОМ сопровождается реакциями их диссоциации и рекомбинации, которые служат источником появления дополнительных ионов H^+ в обедненном растворе и OH^- в обогащенном растворе. Аналогичные процессы были обнаружены при исследовании переноса анионов солей ортофосфорной, винной и других многоосновных кислот [31, 32, 35]. Экспериментально наличие такого механизма генерации ионов H^+ и OH^- было подтверждено методом электрохимической импедансной спектроскопии [31, 32], а в публикациях научной группы Н.Д. Письменской этот механизм был назван «диссоциация кислоты» (от англ. «acid dissociation») [28, 36]. Другим более известным механизмом генерации ионов H^+ и OH^- в электромембранных системах является КДВ, известная в зарубежной литературе как «water splitting» [37, 38]. В широком смысле «water splitting» – это разложение молекул воды на ионы H^+ и OH^- , но применительно к электромембранным системам этот процесс чаще понимается как диссоциация воды с каталитическим участием функциональных групп ИОМ (Рисунок 3а) или примесей оксидов тяжелых металлов и других соединений в растворе [38–40]; отметим, что под этим термином подразумевают также химическую реакцию, в которой вода распадается на кислород и водород. В отличие от КДВ,

развивающейся в системах с любым электролитом в сверхпредельных токовых режимах [37, 39], «диссоциация кислоты» развивается только в системах с растворами солей многоосновных кислот при любых плотностях тока [28] (Рисунок 3б).

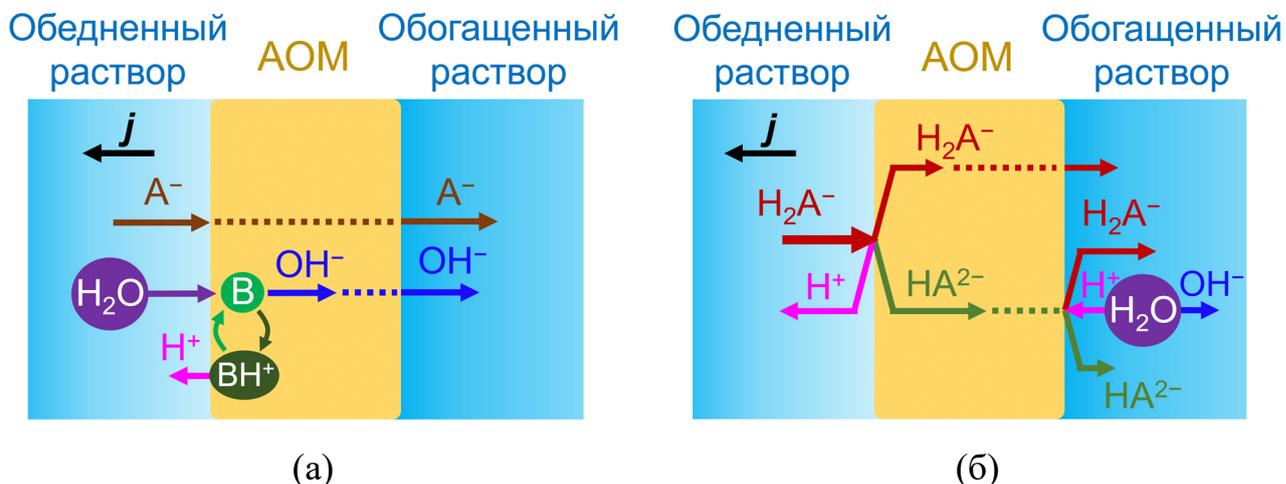


Рисунок 3 – Схема процесса генерации ионов H^+ и OH^- в системе с АОМ по механизму КДВ (а) и «диссоциации кислоты» (б), где A^- – анион; j – плотность тока; B – незаряженная молекула основания (например, третичная аминогруппа)

Помимо специфического механизма генерации ионов H^+ и OH^- в ряде экспериментальных исследований отмечают отличия форм электрохимических характеристик АОМ, измеренных в растворах солей многоосновных кислот, от аналогичных характеристик в растворах солей сильных одноосновных кислот. В частности, ВАХ анионообменных мембран в растворах солей ортофосфорной кислоты имеют два плато предельного тока [14, 27, 41], а продолжительное изменение во времени скачка потенциала на хронопотенциограммах (ХП) свидетельствует об аномально долгом (более 20 мин) достижении системой стационарного состояния [27, 42, 43]. Эти особенности не характерны для систем с растворами солей сильных одноосновных кислот (например, KCl), в случае которых наблюдается одно плато на ВАХ [44–46], а достижение стационарного состояния занимает на порядок меньше времени [33, 47].

Причины этих различий в поведении электромембранных систем на сегодняшний день являются предметом научных дискуссий. Например, A. Chandra

и соавт. выделяют как одну из возможных причин различие ионных радиусов одновременно присутствующих в растворе нескольких зарядовых форм анионов многоосновной кислоты, которые с разной скоростью переносятся через ИОМ и могут вступать в специфические взаимодействия с ее фиксированными группами [48, 49]. М. Martí-Calatayud и соавт. [31] объясняют «необычную» форму ВАХ анионообменных мембран в растворе солей многоосновной кислоты одновременным протеканием в системе нескольких гомогенных химических реакций, обусловленных протонированием и депротонированием анионов этой кислоты. Среди прочих, в литературе часто выделяют и другие возможные причины специфической формы ВАХ и ХП анионообменных мембран в растворах, содержащих фосфаты или другие амфолиты: последовательное достижение критически низких концентраций различных зарядовых форм амфолита в обедненном растворе вблизи поверхности АОМ [27, 50]; реализация механизма «диссоциации кислоты», приводящего к перестройке концентрационных профилей ионов и молекул амфолита в мембране и прилегающих растворах [42, 51, 52]. Однако на сегодняшний день отсутствуют экспериментальные и теоретические исследования, которые могли бы подтвердить вышеизложенные гипотезы.

Необходимо также отметить важные для практики проблемы, возникающие при стационарном ЭД фосфатсодержащих растворов, такие как высокие энергозатраты и низкие выходы фосфора по току по сравнению с аналогичными характеристиками в случае ЭД растворов типа КСl. Также при наличии в фосфатсодержащем растворе катионов солей жесткости наблюдается аномально быстрая деградация АОМ в результате их фаулинга. Известные из литературы закономерности стационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через АОМ позволяют прямо или косвенно связать вышеперечисленные негативные эффекты со способностью фосфат-анионов вступать в реакции переноса протона с водой. Однако результаты некоторых экспериментальных исследований свидетельствуют о повышении эффективности ЭД фосфатсодержащих растворов при проведении процесса в нестационарных режимах [8, 22, 26, 53, 54].

В работах научных групп L. Vazinet [22] и Н.Д. Письменской [26] было показано, что проведение ЭД в режиме пульсирующего электрического поля (чередующиеся кратковременные импульсы и паузы электрического тока) позволяет добиться более низких энергозатрат, чем в стационарном режиме ЭД при одной и том же количестве извлеченного фосфора. Снижение энергозатрат (относительно стационарного ЭД) может составлять до 20% при ЭД раствора соли ортофосфорной кислоты и до 28% при ЭД многокомпонентного фосфатсодержащего раствора [26]. Кроме того, релаксация концентрационных профилей ионов у поверхности мембраны в период паузы электрического тока ингибирует процессы фаулинга ИОМ, что позволяет продлить их жизненный цикл в ЭД аппаратах [22, 26].

В экспериментальных работах [53, 54] обнаружили, что снизить энергозатраты, а также повысить выход по току и степень ЭД извлечения фосфора и других нутриентов из вторичных многокомпонентных стоков можно путем проведения ЭД в порционном режиме (от англ. «batch mode») при быстром обессоливании небольших объемов раствора. В частности, эти исследования заложили основы для выбора режима работы блока ЭД в гибридной мембранной установке для извлечения фосфора и других нутриентов из жидкого дигестата отходов животноводства, сельского хозяйства и пищевой промышленности [8].

Проведенный анализ литературы показывает, что на сегодняшний день перенос фосфора в электромембранных системах, особенно в нестационарном режиме, слабо изучен, а большинство из известных из эксперимента закономерностей еще не нашли теоретической интерпретации. Ряд вопросов вызывают причины описанных выше преимуществ нестационарных режимов ЭД по сравнению со стационарным режимом. Кроме того, недостаточное понимание закономерностей нестационарного переноса фосфора через ИОМ не позволяет выработать фундаментальные основы для повышения эффективности его извлечения из фосфатсодержащих сточных вод.

1.3 Подходы к теоретическому описанию переноса ионов в электромембранных системах

Изучение закономерностей переноса ионов в электромембранных системах является сложной и масштабной задачей, решение которой требует применения не только экспериментальных, но и теоретических методов исследования, в частности, математического моделирования. Современный уровень понимания теоретических основ мембранной электрохимии позволяет использовать методологию математического моделирования для исследования поведения как простых, так и сложных электромембранных систем; качественно и количественно интерпретировать экспериментальные данные; выявлять новые закономерности переноса ионов в системах с ИОМ; подтверждать или опровергать гипотезы, выдвигаемые на основе результатов эксперимента и др.

Большинство известных математических моделей, описывающих перенос ионов в заряженных мембранах, можно классифицировать по схеме, представленной на Рисунке 4 [55–57].

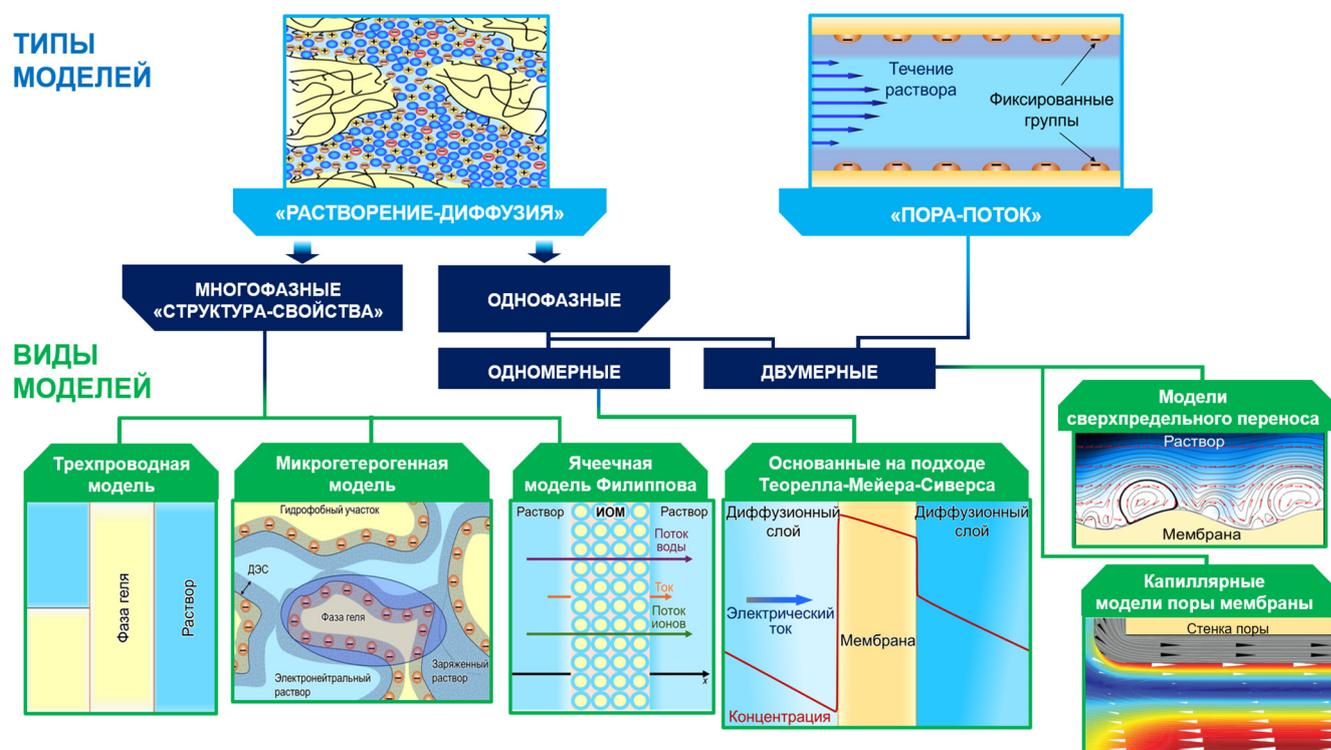


Рисунок 4 – Классификация математических моделей для описания переноса ионов в заряженных мембранах

Все модели условно делятся на два типа, которые различаются подходом к описанию связи структура-свойство. В первом подходе, используемом в так называемых моделях «растворение-диффузия», материал мембраны рассматривается как квазигомогенная (макроскопически однородная) среда [57, 58]. Компоненты внешнего раствора растворены в этой среде и могут переноситься через нее под действием градиентов концентрации, электрического потенциала и давления. В моделях «пора-поток» рассматривается только одна пора, через которую перенос ионов происходит под действием тех же движущих сил, что и в моделях «растворения-диффузия». Разница состоит в том, что эти силы приложены только в фазе водного раствора, заполняющего пору. Модели «пора-поток» также называются «капиллярными» моделями (потому что они основаны на моделях, ранее разработанных для описания переноса ионов и воды в капиллярах) или моделями «пространственного заряда» (поскольку необходимо учитывать нарушение локальной электронной нейтральности в ДЭС, образующемся на заряженных стенках пор). Основные уравнения, связывающие потоки переносимых компонентов с движущими силами (уравнения Онзагера, Кедем–Качальского или Нернста–Планка) применяются как в моделях «растворение–диффузия», так и в моделях «пора-поток» [57–59].

В рамках моделей типа «растворение-диффузия» мембрана может рассматриваться как однофазная, так и многофазная среда. В первом случае используется подход, впервые сформулированный в модели Теорелла–Майера–Сиверса (ТМС) [60, 61]. Согласно этому подходу, мембрана рассматривается как единая гомогенная фаза (заряженный гель) или, другими словами, водный раствор матричных полимерных цепей с подвижными ионами и функциональными группами [62]. Во втором случае применяется подход эффективной среды, согласно которому мембрана представляется как квазигомогенная система, включающая две (или несколько) фаз, транспортные свойства которой являются функциями свойств соответствующей фазы [63, 64]. Такая система может рассматриваться как массив капиллярных пор [65], кластерно-канальная сеть [66] или как равномерно распределенные пористые «зерна» (ячеечная модель А.Н. Филиппова [67]).

Важно понимать, что в рамках одного и того же типа моделей и при использовании одного и того же подхода, формулировки математических задач для конкретных мембран или исследуемых явлений могут содержать различные условия или допущения. Этим обусловлено огромное разнообразие моделей массопереноса в электромембранных системах. Далее рассмотрены классические подходы к моделированию электродиффузионного переноса ионов через ИОМ, переноса, сопряженного с химическими реакциями переноса протона, а также сверхпредельного массопереноса в рамках однофазных математических моделей типа «растворение-диффузия».

1.3.1 Модели электродиффузионного переноса ионов

Первой успешно примененной моделью для выявления основных свойств заряженных мембран была модель, предложенная независимо Теореллом [60], а также Мейером и Сиверсом [61] в 1930-х годах, названная моделью ТМС [62]. Она служит основой для математического описания переноса ионов в заряженных мембранах в однофазных моделях типа «растворение-диффузия» и базируется на уравнениях термодинамики необратимых процессов (феноменологический подход) [62, 68–70]. Эти уравнения позволяют установить соотношения между потоками и движущими силами, справедливые для мембран любого типа. Такой подход не требует явного описания связи между свойствами мембраны и ее структурой, что значительно упрощает математическую задачу. Особенности переноса ионов в конкретной исследуемой мембране могут быть учтены с помощью феноменологических коэффициентов, что позволяет описать поведение мембраны при определенных внешних условиях (концентрациях, разности электрических потенциалов, скорости потока раствора и т. д.). Для получения количественных соотношений необходимо, чтобы свойства мембраны были предварительно охарактеризованы. Как правило, такого описания достаточно для изучения закономерностей развития различных эффектов в электромембранных системах (например, концентрационной поляризации и сопряженных с ней эффектов), для

прогнозирования энергопотребления и выхода по току или для анализа применимости мембран в конкретных приложениях [68, 69].

Электродиффузионный перенос ионов в модели ТМС описывается уравнением Нернста-Планка (1) и материального баланса (2); в мембране и прилегающих слоях раствора предполагается выполнение условия локальной электронейтральности (3); плотность тока в системе рассчитывается по уравнению (4).

$$J_i = -D_i \nabla c_i - z_i c_i \frac{F}{RT} \nabla \varphi, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i, \quad (2)$$

$$\sum z_i c_i = 0, \quad (3)$$

$$j = F \sum z_i J_i, \quad (4)$$

где J_i , D_i , c_i и z_i – соответственно плотность потока, коэффициент диффузии, молярная концентрация и заряд иона i ; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; φ – электрический потенциал; t – время; j – плотность тока. Первое и второе слагаемое в правой части уравнения (1) описывает диффузионную и электромиграционную составляющие потока ионов соответственно. При исследовании закономерностей переноса ионов в стационарном состоянии системы (при котором ее макроскопические параметры не меняются во времени) левая часть уравнения (2) приравнивается к нулю: $\nabla J_i = 0$.

На межфазных границах мембрана – раствор задается условие доннановского равновесия в соответствии с соотношением (5). Для расчета скачка потенциала на этих границах (доннановский скачок потенциала, $\Delta\varphi_D$) используется уравнение (6), которое следует из условия непрерывности электрохимического потенциала [62, 71].

$$\frac{(\bar{c}_+)^{1/z_+}}{(\bar{c}_-)^{1/z_-}} = K_D \frac{(c_+)^{1/z_+}}{(c_-)^{1/z_-}}, \quad (5)$$

$$\Delta\varphi_D = \bar{\varphi}^\psi - \varphi^\psi = -\frac{RT}{z_+F} \ln \frac{\bar{c}_+^\psi}{c_+^\psi} = -\frac{RT}{z_-F} \ln \frac{\bar{c}_-^\psi}{c_-^\psi}, \quad (6)$$

где «+» – катион; «-» – анион; K_D – константа Доннана; ψ – левая ($\psi = \text{I}$) или правая ($\psi = \text{II}$) межфазная граница мембрана – раствор; черта над символами обозначает принадлежность соответствующего параметра фазе мембраны.

Ранние модели на основе теории ТМС, как правило, рассматривали перенос ионов либо только в мембране, либо в мембране и прилегающем обедненном диффузионном слое (ДС) по аналогии с моделями электродных систем [71, 72]. Однако большинство современных моделей, используемых для простейшего анализа поведения электромембранных систем, являются трехслойными и рассматривают перенос компонентов раствора в ИОМ и прилегающих обедненном и обогащенном ДС (Рисунок 5) [73–75]. При этом предполагается, что эти ДС являются неперемешиваемыми, т. е. их толщина постоянна и конвективный перенос в этих слоях отсутствует. Первая трехслойная модель, основанная на подходе ТМС и описывающая перенос ионов бинарного электролита через гомогенную ИОМ, была предложена G. Wills и E. Lightfoot в 1961 г. [76].

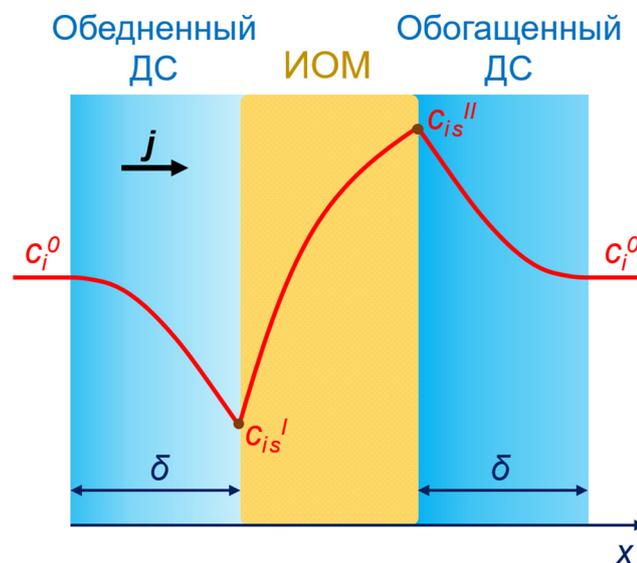


Рисунок 5 – Схема электромембранной системы, включающей ИОМ и прилегающие к ней обедненный и обогащенный ДС толщиной δ . Красная линия показывает концентрационный профиль ионов i ; c_i^0 и c_{is} – концентрация ионов сорта i в объеме раствора и у поверхности ИОМ соответственно

Решение краевых задач, основанных на системе уравнений (1)–(4), для трехслойной системы на Рисунке 5 позволяет исследовать поведение электромембранной системы в допределных токовых режимах, т. е. когда толщина области пространственного заряда (ОПЗ), образующейся у межфазных границ ИОМ – раствор, пренебрежимо мала [72, 77]. При моделировании массопереноса в сверхпределных токовых режимах необходимо учитывать отклонение от условия электронейтральности путем замены уравнения (3) на уравнение Пуассона (7); при этом условие доннановского равновесия на границах ИОМ – ДС (5) заменяется условием непрерывности активности компонентов раствора и электрического потенциала [74, 78, 79].

$$\varepsilon\varepsilon_0(\nabla \cdot E) = F \sum z_i c_i, \quad (7)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; $E = -\nabla \varphi$ – напряженность электрического поля.

Вышеописанная постановка задачи может быть применена для описания переноса ионов не только бинарного электролита, но и для случаев, когда в растворе присутствует более одного сорта противоионов и/или коионов. Также такая задача может быть обобщена для многослойной системы, включающей, например, биполярную или многослойную ИОМ и прилегающие к ней неперемешиваемые ДС [80–83].

Начиная с конца 60-х годов прошлого столетия развивались также конвективно-диффузионные модели, которые основывались на расширенном уравнении Нернста-Планка, учитывающем конвективную составляющую потока ($c_i V_s$) [84–86]:

$$J_i = -D_i \left(\nabla c_i + z_i c_i \frac{F}{RT} \nabla \varphi \right) + c_i V_s, \quad (8)$$

где V_s – линейная скорость течения раствора. Для определения V_s в простых конвективно-диффузионных моделях вводится предположение о параболическом (уравнение Хагена-Пуазейля [87, 88]) или плоском профиле скорости течения жидкости в межмембранном канале [89, 90]. В более сложных моделях

гидродинамика в мембранной системе моделируется явно с помощью уравнений Навье-Стокса (9) и неразрывности (непрерывности) для течения раствора в канале (10) [91, 92]:

$$\frac{\partial V_s}{\partial t} + (V_s \cdot \nabla)V_s = \frac{1}{\rho} f - \frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \Delta V_s, \quad (9)$$

$$\nabla V_s = 0, \quad (10)$$

где ρ и ν – плотность и кинематическая вязкость жидкости соответственно; f – вектор действующих объемных сил; P – давление; Δ – оператор Лапласа:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Если модель не учитывает влияние изменения концентраций ионов в электромембранной системе на распределение скорости течения раствора, то объемную силу f в уравнении (9) можно принять равной нулю. В этом случае сначала находят распределение скоростей течения жидкости в системе, а затем полученные значения V_s подставляют в уравнение (8). Однако при математическом описании сверхпредельного массопереноса, когда в системе развивается электроконвекция, уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса связываются, так как объемная сила, которая рассчитывается с помощью уравнений Нернста-Планка-Пуассона, влияет на распределение скоростей течения жидкости в уравнении Навье-Стокса (см. Раздел 1.3.3).

Решение краевых задач, основанных на уравнениях (2)–(4) и (7)–(10) позволяет получить информацию о характере и скоростях течения раствора в каналах мембранной ячейки различной геометрии, а также определить влияние этих параметров на распределение концентрации ионов, плотности тока/скачка потенциала и др. параметров мембранной системы [91–94].

1.3.2 Модели переноса ионов, осложненного химическими реакциями

Как и в любых электрохимических системах, в системах с ИОМ могут протекать различные химические реакции [72]. Наиболее известной реакцией

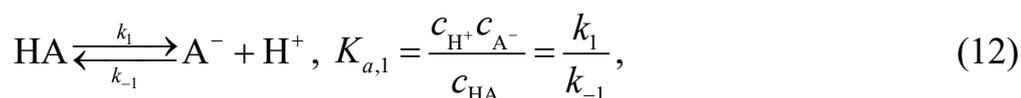
является диссоциация воды, протекающая в сверхпредельных токовых режимах с каталитическим участием фиксированных групп ИОМ (КДВ) [37]. Скорость такой реакции зависит от природы фиксированных групп мембраны, а также от напряженности поля в ОПЗ, формируемой либо на границе ИОМ-раствор, либо на стыке анионообменного и катионообменного слоев (биполярная граница) в биполярных мембранах [20, 38, 95, 96]. Помимо КДВ, химические реакции в электромембранных системах могут быть обусловлены протонированием и депротонированием анионов многоосновных кислот или других амфолитов при их переносе через АОМ (см. Раздел 1.2). Математическое моделирование позволяет более углубленно исследовать влияние этих реакций на поведение электромембранных систем.

Основы для теоретического описания химических реакций в электродных системах были выработаны еще в 40-х годах прошлого столетия, тогда же была сформулирована концепция реакционного слоя и решена задача распределения концентрации слабого электролита в диффузионном слое (ДС) [72, 97]. Однако в электродных системах химические реакции протекают в ДС у поверхности электрода, а в электромембранных системах помимо ДС реакции протекают еще и в объеме мембраны. Теоретическое описание массопереноса в электромембранных системах в условиях протекания химических реакций является более сложным с математической точки зрения, поскольку требует решения многослойной задачи, в которой, например, рассматривается ИОМ и прилегающие к ней обедненный и обогащенный ДС (Рисунок 5) [34, 98].

При моделировании скорость протекающих в мембранной системе химических реакций, сопровождающихся образованием/убылью компонента i , R_i , учитывается в уравнении материального баланса:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla J_i + R_i, \quad (11)$$

Для условной слабой кислоты НА, диссоциирующей в одну стадию в соответствии с уравнением (12), скорость химической реакции, R_i , описывается уравнением (13):



$$R_{\text{HA}} = k_1 c_{\text{HA}} - k_{-1} c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}, \quad (13)$$

где $K_{a,n}$ – константа равновесия реакции, протекающей по ступени n (в случае реакции (12) $n = 1$); k_n и k_{-n} – соответственно константы скорости прямой и обратной реакции, протекающей по ступени n .

Учет кинетики химических реакций диссоциации воды или других слабодиссоциирующих соединений в ряде стационарных математических моделей [75, 98–102] позволяет раскрыть некоторые особенности поведения электромембранных систем. Так, Н.П. Гнусин [99] показал, что в области обедненного ДС, где нет каталитических эффектов скорость диссоциации воды может быть существенной только в сильноразбавленных растворах и при наличии достаточно толстого ДС. Однако в большинстве остальных случаев, влиянием этого эффекта на перенос других ионов в системе можно пренебречь. В последующем эти выводы были подтверждены в теоретической работе Д.А. Воронкова и Е.Н. Коржова [100], а также в работе В.В. Никоненко, М.Х. Уртенюва и др. [101]. Кроме того, авторы [101] установили, что образование новых переносчиков заряда (ионов H^+ и OH^-) в результате эффекта каталитической диссоциации воды снижает плотность пространственного заряда и частично подавляет электроконвекцию. В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев и Н.В. Шельдешов [98] с помощью разработанной модели переноса слабой кислоты через АОМ выявили, что в зависимости от толщины ДС и от величины константы скорости диссоциации слабой кислоты, кинетика такого переноса может лимитироваться либо диффузионной доставкой молекул кислоты к поверхности мембраны, либо их диссоциацией у межфазной границы мембрана-обедненный ДС. В работе авторов [75] учет конечных скоростей химических реакций переноса протона в модели позволил объяснить эффект облегченной диффузии молекул аммиака через АОМ в процессе ЭД аммонийсодержащих растворов, обнаруженный О.А. Козадеровой и соавт. [103].

При моделировании процессов переноса, сопряженного с химическими реакциями, вместо явного учета скоростей этих реакций, можно использовать

допущение о локальном химическом равновесии. Это допущение предполагает, что реакции протекают с бесконечно большой скоростью. С одной стороны, использование такого допущения не даст информации о скорости протекания реакций. С другой стороны, это позволяет исследовать влияние образующихся в результате химических реакций новых соединений или новых зарядовых форм переносимых компонентов на поведение электромембранной системы [34, 35, 41]. В.В. Никоненко и соавт. [34] использовали допущение о локальном химическом равновесии для описания реакций протолиза при переносе анионов и молекул угольной кислоты через АОМ. Авторы [34] первыми обнаружили и объяснили механизм интенсивной генерации ионов H^+ и OH^- , вызванный диссоциацией кислоты (см. Раздел 1.2). Модель В.В. Никоненко и соавт. неоднократно применялась в работах Е.Д. Белашовой (Мельниковой) и др. [35, 41, 42] для интерпретации поведения электромембранных систем в присутствии солей различных многоосновных кислот. В частности в работах [35, 41] модель позволила подтвердить экспериментально обнаруженные два предельных тока на ВАХ анионообменных мембран в растворах соли ортофосфорной кислоты.

Важно отметить, что все вышеописанные модели являются стационарными. Известна нестационарная математическая модель А.В. Коваленко, М.Х. Уртенкова и др. [104], которая описывает перенос ионов с учетом сопряженной гомогенной реакции некаталитической диссоциации воды. Однако в литературе не было обнаружено упоминаний о нестационарных моделях переноса анионов и молекул многоосновных кислот в системах с ИОМ. Это отчасти объясняет недостаточное понимание поведения электромембранных систем в присутствии солей таких кислот (см. Раздел 1.2) и обуславливает необходимость развития теоретических исследований в данной области.

1.3.3 Модели сверхпредельного переноса ионов

Предельным состоянием в электромембранных системах называют состояние, когда концентрация ионов в обедненном растворе у поверхности

мембраны достигает близких к нулю значений. При этом дефицит переносчиков заряда приводит к резкому росту сопротивления мембранной системы, а плотность тока, при которой достигается такое состояние называют предельной плотностью тока, j_{lim} [105]. Рост тока выше значений j_{lim} в электромембранных системах обеспечивается явлениями сверхпредельного массопереноса [106] или, так называемыми, сопряженными эффектами концентрационной поляризации [107]. К этим явлениям относится гравитационная конвекция, каталитическая диссоциация воды и электроконвекция [79, 106, 107].

Развитие гравитационной конвекции обусловлено архимедовой подъемной силой, проводящей жидкость в движение [108]. Интенсивность гравитационной конвекции определяется разницей плотностей раствора у поверхности мембраны, ρ_s , и в объеме раствора, ρ^0 , а в качестве теоретического критерия, определяющего возможность развития этого явления используется число Рэлея, Ra [108–110]:

$$Ra = \frac{(\rho^0 - \rho_s)g\delta^3}{\mu D}, \quad (14)$$

где g – ускорение свободного падения; μ – динамическая вязкость раствора; D – коэффициент диффузии электролита; δ – толщина диффузионного слоя. Если рассчитанное значение Ra меньше критического значения $Ra^{cr} = 1708$, то система стабильна, а характерное время, необходимое для диффузионной релаксации изменений плотности в малом объеме раствора, меньше характерного времени всплытия этого объема. Если $Ra \geq Ra^{cr}$, то объем с малой плотностью поднимается, формируя со временем вихревые структуры, вращающиеся в противоположных направлениях [108, 111].

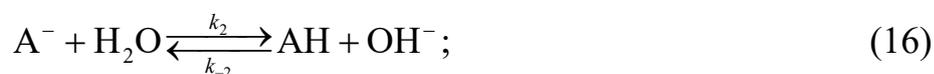
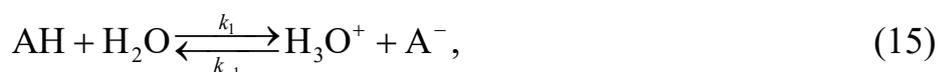
Для учета гравитационной конвекции в моделях электромембранных систем к уравнениям Нернста-Планка-Пуассона (7, 8) и материального баланса (2) добавляют уравнение Навье-Стокса в приближении Буссинеска, а также уравнение теплопроводности (уравнение Фурье) [108, 112–114]. Иными словами, учитывается влияние изменения плотности и температуры на конвективный поток в системе.

Явление диссоциации воды в электромембранных системах уже кратко упоминалось в предыдущих разделах. Сама по себе эта реакция протекает

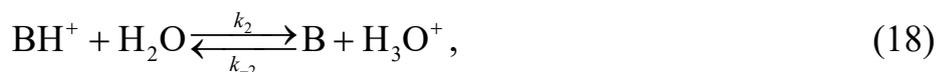
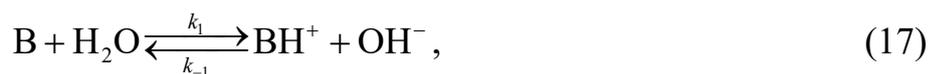
достаточно медленно, и по оценкам R. Simons поток ионов H^+ и OH^- в результате такой реакции не превышает 2×10^{-9} моль/(м²с) [38]. Однако в системах с ИОМ возникают эффекты, способные ускорять эту реакцию на 5-7 порядков.

Один из эффектов заключается в каталитическом влиянии фиксированных групп ИОМ: молекулы воды вступают с этими группами в реакции переноса протона [37, 115]. В общем виде формулы этих реакций можно записать следующим образом:

– для КОМ:



– для АОМ:



где AH и B – нейтральные молекулы кислоты и основания соответственно. Реакции (15) – (18) протекают в достаточно тонком (≤ 2 нм) реакционном слое мембраны вблизи границы с обедненным ДС. В случае КОМ образующиеся протоны (реакция (15)) мигрируют из мембраны в обогащенный раствор, в то время как анионы OH^- (реакция (16)) исключаются из мембраны в обедненный раствор.

Другим эффектом, ускоряющим диссоциацию воды в электромембранных системах, является рост напряженности электрического поля в ОПЗ, формируемой либо на границе ИОМ-раствор, либо на биполярной границе биполярных мембран [20, 116]. Согласно теоретическим оценкам, сделанным в ряде работ [38, 117, 118], проявление этого эффекта наблюдается при напряженности порядка 10^8 В/м.

Для теоретического описания зависимости скорости диссоциации воды от напряженности электрического поля используется уравнение, включающее в себя феноменологическую функцию $f(E)$ [117]:

$$\frac{k_d(E)}{k_d^0} = f(E) = e^{\beta E}, \quad (19)$$

где $k_d(E)$ и k_d^0 – константы скорости реакции диссоциации при наличии электрического поля E в реакционном слое и его отсутствии соответственно; β – подгоночный коэффициент, выражаемый через константу l , имеющую размерность длины: $\beta = \frac{lF}{RT}$.

Некоторые математические модели, упомянутые в Разделе 1.3.2 [101, 104], использовали уравнение (19) для описания зависимости скорости диссоциации воды от напряженности поля в ОПЗ. Диссоциация воды с каталитическим участием фиксированных групп ИОМ также моделировалась в ряде теоретических работ [38, 117–120]. Не так давно С.А. Мареев и соавт. [102] предложили комплексную математическую модель, описывающую перенос ионов и каталитическую диссоциацию воды в системах с биполярными мембранами. В данной модели были учтены влияние электрического поля на константу скорости диссоциации воды и реакции переноса протона между молекулами воды и фиксированными группами мембраны. Авторы [102] установили, что использование уравнения Онзагера (20) [121] для описания зависимости $k_d(E)$ позволяет добиться наилучшего согласия расчетной и экспериментальной ВАХ биполярных мембран.

$$\frac{k_d(E)}{k_d^0} = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \frac{b^4}{180} + \frac{b^5}{2700} + \frac{b^6}{56700} + \dots = f(E), \quad (20)$$

где $b = 0.09636 \frac{E}{\varepsilon T^2}$ – параметр, зависящий от напряженности электрического поля.

Электроконвекция – это еще одно явление, ответственное за рост тока выше предельного значения в электромембранных системах [79, 122–124]. Суть этого явления состоит в переносе объема раствора, возникающем за счет действия внешнего электрического поля на объемный электрический заряд в обедненном растворе у ионселективной поверхности [72]. Ключом к пониманию этого явления выступает тот факт, что структура ОПЗ на границе ионселективной поверхности с раствором зависит от величины поляризующего электрического тока, направленного перпендикулярно к этой границе. Данный факт был впервые обнаружен В.Г. Левичем в середине прошлого столетия [125]. В дальнейшем идеи

В.Г. Левича были развиты в работах большого числа исследователей [126–129]. Достаточно долгое время считалось, что рост плотности тока в мембранных системах возможен только до наступления предельного состояния, а дальше концентрация ионов у поверхности мембраны устремляется к нулю. Однако в 1979 г. И. Рубинштейн и Л. Штильман получили решение задачи переноса ионов через ИОМ с применением уравнения Пуассона (7) вместо условия локальной электронейтральности (3) [129]. Они показали, что достаточно высокое напряжение приводит к расширению ОПЗ за счет появления неравновесной зоны, в которой нарушается бoльцмановское распределение концентраций [129]. Эти предшествующие открытия привели к современному пониманию о том, что возможность возникновения интенсивной электроконвекции в мембранных системах обусловлена сравнительно большими значениями величины объемного электрического заряда и толщины ОПЗ [130].

В рамках моделирования явно описать влияние электроконвекции на перенос ионов и поведение мембранных систем можно с использованием двумерных [104, 122, 131–133] или даже трехмерных математических моделей [134–136], основанных на системе уравнений Нернста-Планка-Пуассона (7, 8) и Навье-Стокса (9,10). При этом важно, чтобы такая система уравнений была сопряженной, т. е. конвективный поток должен зависеть от изменения концентрации ионов и скачка потенциала в системе и наоборот. Для этого в уравнении Навье-Стокса (9) вводится электрическая объемная сила f [122, 131, 132, 137]:

$$f = -F(c_1 - c_A)\nabla\varphi, \quad (21)$$

где c_1 и c_A – молярные концентрации противоионов и коионов соответственно.

В рамках одномерного моделирования явно описать явление электроконвекции невозможно. Однако из литературы известны два подхода, позволяющие косвенно учесть влияние электроконвективных микровихрей на перенос ионов в электромембранных системах.

В первом подходе интенсификация переноса ионов электроконвекцией учитывается через уменьшение эффективной толщины обедненного ДС [73, 79]. Этот подход базируется на том факте, что электроконвективное перемешивание

раствора вблизи поверхности мембраны приводит к частичному разрушению диффузионного слоя, что подтверждено рядом экспериментальных и теоретических исследований [79, 138–140].

Второй подход заключается во введении в модель эффективных коэффициентов диффузии ионов, величина которых увеличивается с усилением электроконвекции. Теоретической основой этого подхода стали идеи В.Г. Левича о том, что в макроскопически неподвижных растворах влияние микроскопического хаотического движения может быть интерпретировано как увеличение эффективного коэффициента диффузии ионов [141]. При моделировании этот подход впервые был предложен С. Amatore и др. [142] для учета электрохимического возмущения в макроскопически неподвижных растворах.

С. А. Мареев первым адаптировал эти подходы для учета электроконвекции в рамках 1D моделирования поведения электромембранных систем, а именно, для количественного описания хронопотенциограмм ИОМ в сверхпредельных токовых режимах [73, 143].

1.4 Механизмы фаулинга ионообменных мембран в электродиализных процессах

В общем случае под фаулингом (от англ. «fouling») подразумевается процесс осаждения веществ на поверхности или в порах мембраны, приводящий к изменению ее транспортных и/или электрохимических характеристик [23, 144, 145]. Вещества, вызывающие фаулинг, называют фаулянтами (англ. foulant); как правило, они представляют собой органические [144, 146] или неорганические соединения [147, 148], содержащиеся в перерабатываемых растворах или образующиеся в ходе мембранного процесса. Последние еще называют скалянтами, а процесс их осаждения в мембранных системах – скейлингом [147, 148]. Механизмы фаулинга в процессах ЭД, как правило, связаны с явлением концентрационной поляризации и/или изменениями рН растворов в процессе их переработки.

Следствием концентрационной поляризации в электромембранных системах является обессоливание раствора с одной стороны мембраны и концентрирование с другой [44, 149]. Увеличение концентрации ионов соли в камерах концентрирования может сопровождаться превышением величины произведения концентраций ионов некоторого труднорастворимого соединения над константой, называемой произведением растворимости этого соединения. Это приводит к осаждению данного соединения на поверхности или в порах ИОМ [150]. Особенно этот эффект критичен при предельном ЭД концентрировании, где в непроточных камерах концентрирования концентрация ионов соли может более чем в 10 раз превышать их концентрацию в исходном растворе, подаваемом в камеры обессоливания [151, 152].

При электродиализе в сверхпредельных токовых режимах фаулинг может быть вызван генерацией ионов H^+ и OH^- [22, 144], в результате которой в камерах обессоливания рН раствора повышается вблизи КОМ и уменьшается вблизи АОМ. В камерах концентрирования, напротив, раствор подщелачивается вблизи АОМ и подкисляется вблизи КОМ. Зоны локального повышения рН в камерах обессоливания и концентрирования в ряде случаев являются причиной осаждения гидроксидов щелочноземельных и переходных металлов при их наличии в растворе [22, 146, 153]. Причем для осадкообразования не всегда необходима высокая концентрация этих металлов, поскольку она может быть скомпенсирована относительно высокой концентрацией ионов OH^- . Так, например, М.А. Андреева и соавт. [147] обнаружили неорганические осадки на поверхности КОМ со стороны камеры обессоливания после 5 ч ЭД многокомпонентного раствора, имитирующего минеральный состав молочной сыворотки, в сверхпредельных токовых режимах (Рисунок 6). В ходе процесса об осадкообразовании свидетельствовал рост скачка потенциала на ХП, сопровождающийся выраженными хаотическими колебаниями (Рисунок 6а). В случае ЭД растворов, содержащих высокомолекулярные органические соединения (например, белки), фаулинг может наблюдаться в зонах с пониженным рН раствора. В кислых растворах такие соединения протонируются с

образованием нейтральных молекул, которые «налипают» на поверхность ИОМ, образуя слои органических отложений [22, 144, 154].

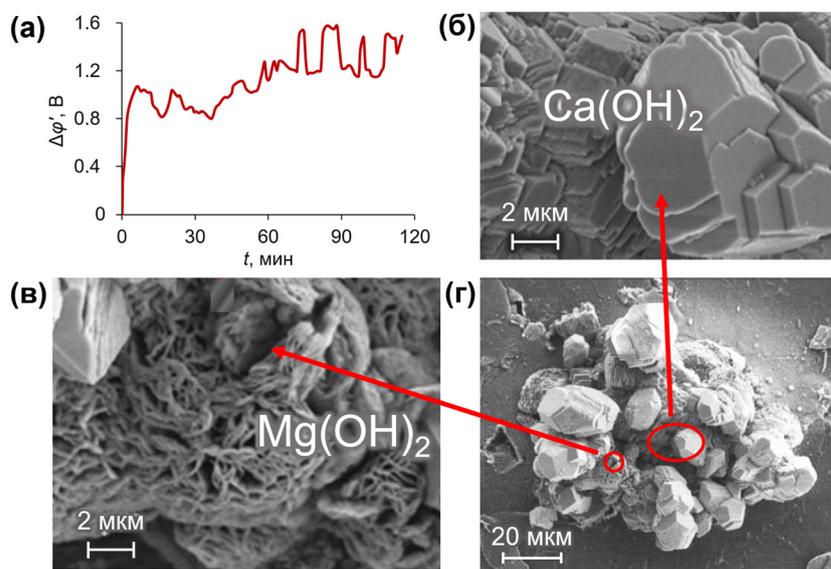


Рисунок 6 – ХП мембраны МК-40 (а) и СЭМ изображения неорганического осадка на ее поверхности (б)–(г) после 5 часов ЭД модельного раствора молочной сыворотки при плотности тока $1.3j_{\text{lim}}$ (10.5 mA/cm^2). Адаптировано из [147]

Основное негативное воздействие фаулинга в электродиализных процессах состоит в экранировании активной поверхности ИОМ, что может существенно повышать сопротивление мембранной системы и снижать эффективность процесса ЭД [23, 145]. В отдельных случаях отложения на поверхности мембран способны не только нейтрализовать заряженные участки поверхности ИОМ, но и менять знак заряда на противоположный [155]. Кроме того, высокомолекулярные фауланты с заряженными группами (например, молекулы альбумина) способны образовывать биполярную границу с фиксированными группами ИОМ, что усиливает нежелательную генерацию ионов H^+ и OH^- [156]. Формирование фаулянтами биполярной границы было также обнаружено А.Э. Козмаем и соавт. [157] при биофаулинге АОМ в процессе ЭД кондиционирования красного вина.

Традиционными способами противодействия фаулингу при ЭД является проведение процесса в допредельных токовых режимах [16] и/или использование реверсивного ЭД [146]. Первый способ позволяет избежать генерации ионов H^+ и

OH^- в системе; суть второго способа состоит в периодическом изменении направления тока, за счет чего камеры концентрирования, в которых наблюдались зоны повышенной концентрации раствора, становятся камерами обессоливания и наоборот. Периодическая промывка мембранного пакета ЭД чистящими агентами способствует частичному или полному удалению загрязнений на поверхности ИОМ и в межмембранных каналах [158]. Для снижения фаулинга в некоторых случаях применяют особенные конструкции ЭД аппаратов. Например, метатезисный электродиализ позволяет избегать осадкообразования за счет разделения многозарядных анионов и катионов по разным камерам [159]. Для ЭД переработки сложных растворов, содержащих высокомолекулярные органические компоненты, иногда используют мембранные пакеты с введенными ультрафильтрационными мембранами в камерах обессоливания [22]. В настоящее время большое внимание уделяется разработке и исследованию способов модификации ИОМ, направленных на предотвращение взаимодействия их поверхности с молекулами фаулантов, а также на повышение гидрофобности и снижение шероховатости поверхности [160]. Проведение ЭД в режиме пульсирующего электрического поля является еще одним способом противодействия фаулингу [22]; периодически повторяющиеся паузы электрического тока снижают концентрационную поляризацию, а импульсы тока при определенных условиях могут стимулировать развитие электроконвекции [26, 161].

Заключение литературного обзора

Фосфор является важнейшим элементом, необходимым для поддержания жизни на нашей планете. Хотя природные запасы фосфора сравнительно велики, они быстро исчерпываются и необходимы методы его извлечения и концентрирования из отходов производств и жизнедеятельности человека. Мембранные методы и, в частности, электродиализ, являются наиболее подходящими для устойчивого развития общества: эти методы почти не

используют реагентов, являются энерго- и материалосберегающими. В то же время, перенос фосфора в электромембранных системах, особенно в нестационарном режиме слабо изучен, а причины известных из эксперимента закономерностей во многом остаются непонятными. Экспериментально установлено, что нестационарные режимы ЭД имеют ряд преимуществ по сравнению со стационарным режимом. Однако причины этих преимуществ неясны. Недостаточное понимание закономерностей нестационарного переноса фосфора через ИОМ не позволяет выработать фундаментальные основы электромембранных процессов для повышения их эффективности при извлечении фосфора из природных и сточных вод. Углубление понимания указанных процессов тормозится также отсутствием теоретического описания процесса нестационарного переноса фосфора через ИОМ. Удовлетворительные математические модели такого переноса в литературе отсутствуют.

В связи со сказанным данная работа, направленная на теоретическое и экспериментальное изучение закономерностей нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны в наложенном электрическом поле, представляется актуальной и важной для совершенствования процесса ЭД извлечения фосфора из фосфатсодержащих растворов.

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

В качестве исследуемой мембраны была выбрана гомогенная АОМ Neosepta AMX (Astom, Япония). Эта мембрана достаточно хорошо изучена; по своим транспортным характеристикам она является одной из лучших среди АОМ на мировом рынке, а также широко используется в практике электродиализа [162, 163]. Кроме того, AMX содержит преимущественно четвертичные аминогруппы, которые практически не участвуют в реакциях КДВ, а нити армирующей ткани в ее структуре формируют небольшую волнистость поверхности, которая может способствовать развитию электроконвекции (Рисунок 7) [123, 164, 165].

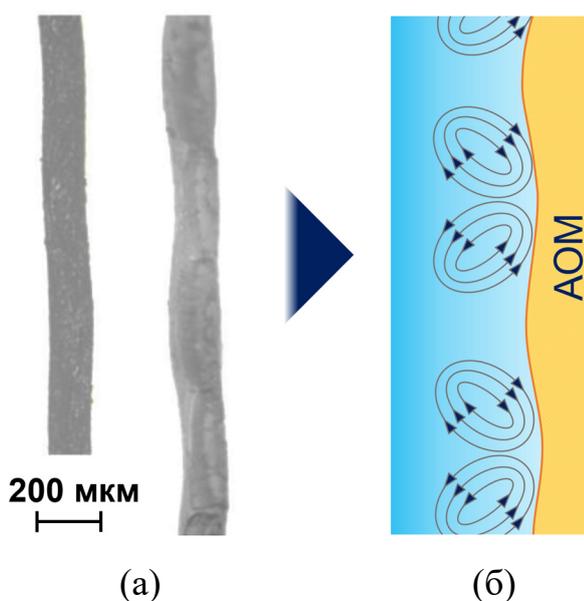


Рисунок 7 – Оптические изображения поперечных сечений сухой мембраны Neosepta AMX (а) [164] и схематическое изображение электроконвективных вихрей вблизи волнистой поверхности АОМ (б)

В качестве вспомогательных мембран были взяты гетерогенные КОМ МК-40 и АОМ МА-41 (Щекиноазот, Россия). В качестве ионообменного материала в МК-40 содержится катионообменная смола КУ-2-8 с сульфонатными фиксированными группы; в МА-41 – анионообменная смола АВ-17-8, содержащая четвертичные

аминогруппы с небольшим содержанием первичных и вторичных аминов [166, 167]. Некоторые характеристики исследуемой и вспомогательной ИОМ, полученные в разбавленном растворе NaCl, приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры объема и поверхности исследуемой АОМ Neosepta AMX и вспомогательных ИОМ МК-40 и МА-41 в 0.02 М растворе NaCl. Данные заимствованы из работы [166]

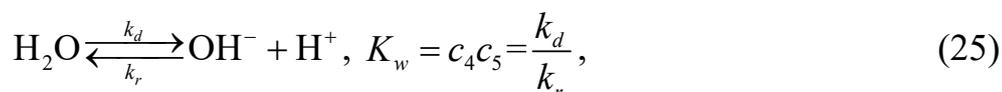
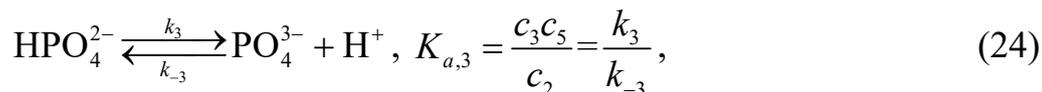
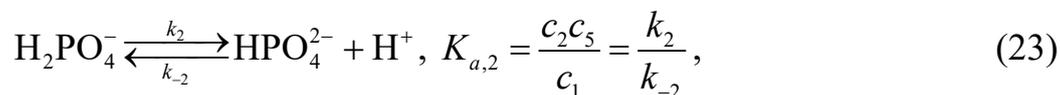
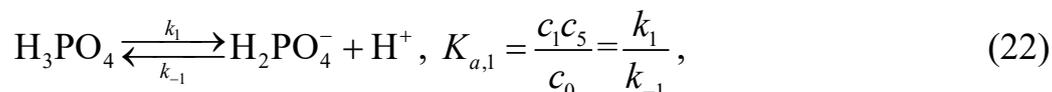
Мембрана	AMX	МК-40	МА-41
Толщина мембраны, мкм	135±5	520±20	450±50
Обменная емкость в набухшем состоянии, моль/г	1.23±0.05	1.43±0.08	1.22±0.06
Плотность в набухшем состоянии, г/см ³	1.10	1.18	1.06
Влагосодержание, %	14±2	26±2	30±2
Доля межгелевого пространства	0.09±0.03	0.21±0.03	0.21±0.03
Доля проводящей поверхности	1.0	0.22 ±0.03	0.22±0.03
Контактный угол смачивания, град	62	55±2	50±2

Мембраны исследовали в растворе KН₂РO₄ (рН = 4.7±0.1), в котором суммарная концентрация всех зарядовых форм ортофосфорной кислоты составляла 0.02 М. Сопоставимые концентрации фосфатов можно обнаружить в сточных водах молочной промышленности [168], животноводства [169], анодной промышленности [170], а также в растворах фосфата лития, полученных при переработке литийсодержащих сточных вод [171], и в растворах мочи [172]. Молярные концентрации всех компонентов исследуемого раствора при рН = 4.7 представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Концентрации компонентов исследуемого раствора KН₂РO₄ при рН = 4.7

H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	OH ⁻	H ⁺	K ⁺
Нижний индекс <i>i</i> в уравнениях						
0	1	2	3	4	5	6
Молярная концентрация компонента, М						
5.48×10^{-5}	1.99×10^{-2}	6.29×10^{-5}	1.51×10^{-12}	2.77×10^{-8}	2.00×10^{-5}	2.00×10^{-2}

Эти концентрации соответствуют мольным долям (Рисунок 8), рассчитанным с использованием констант равновесия реакций переноса протона между фосфатами и водой [173]:



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

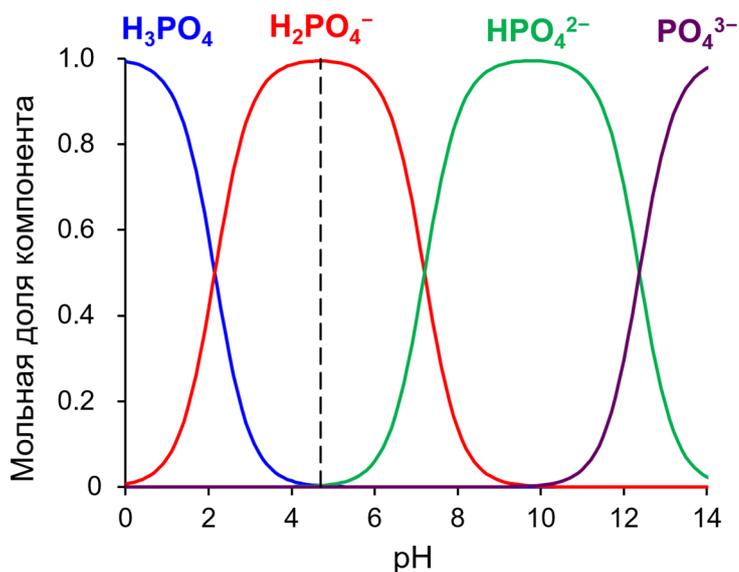


Рисунок 8 – Зависимость мольной доли зарядовых форм ортофосфорной кислоты в растворе от pH. Черная прерывистая линия показывает состав исследуемого раствора

Для приготовления вышеописанного раствора использовалась соль KH_2PO_4 со степенью очистки «ч.д.а.» (производство АО «Вектон») и дистиллированную воду с электропроводностью 1.1 ± 0.1 мкСм/см и pH 5.5 ± 0.1 .

2.2 Методы исследования

Для экспериментального исследования электрохимического поведения АОМ в растворе соли ортофосфорной кислоты использовались такие методы, как вольтамперометрия, хронопотенциометрия и метод измерения парциальных плотностей тока ионов. Ниже описаны суть этих методов и их техническая реализация в рамках настоящей работы.

2.2.1 Вольтамперометрия. Предельные токи

Вольтамперометрия является информативным и достаточно широко применяемым методом характеристики поведения электрохимических систем [72], в том числе электромембранных [174, 175]. Суть этого метода состоит в исследовании зависимости силы / плотности тока, протекающего в системе, от скачка электрического потенциала. Для получения такой зависимости с помощью внешнего источника тока через электрохимическую ячейку пропускают известные по величине плотности тока и регистрируют скачок потенциала (гальваностатический режим) либо прикладывают известные значения скачка потенциала и измеряют плотность тока (потенциостатический режим). В обоих случаях задаваемый параметр (плотность тока или скачок потенциала) увеличивают или уменьшают с определенной разверткой во времени ($\text{mA}/(\text{cm}^2\text{s})$ или V/s). Для измерений скорость развертки берется максимальной, но при этом ее уменьшение при этом не должно влиять форму ВАХ. Т. е. ее величина должна быть такой, чтобы время получения ВАХ являлось наименьшим и система при этом успевала достигать квазистационарного состояния при каждом заданном значении тока/скачка потенциала [176]. Если при измерениях последнее условие соблюдено, то полученную ВАХ называют статической (квазистационарной), если нет – динамической.

Общий вид ВАХ, характерной для монополярных ИОМ в разбавленном растворе сильного бинарного электролита, представлен на Рисунке 9. На такой ВАХ

можно выделить три характерных участка: «омический» участок (I на Рисунке 9); наклонное плато предельного тока (II); участок сверхпредельных токов (III) [153, 174].

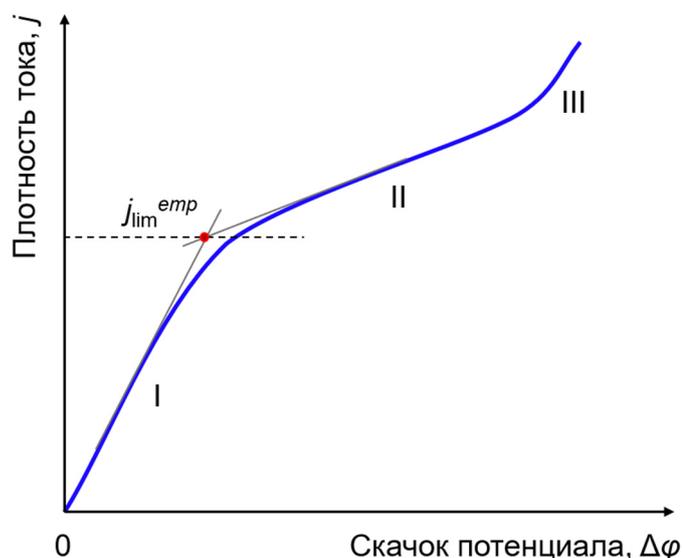


Рисунок 9 – Форма типичной ВАХ монополярной ИОМ в разбавленном растворе сильного бинарного электролита. Римскими цифрами обозначены характерные участки ВАХ (пояснения даны в тексте); $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ – эмпирическая предельная плотность тока

«Омический» участок ВАХ – это участок, характеризующий развитие концентрационной поляризации в системе, на котором плотность тока линейно возрастает с ростом скачка потенциала. Наклон этого участка определяется эффективным сопротивлением системы, R_{ef} . Величина R_{ef} складывается из омического сопротивления мембраны и раствора между электродами, R_{m+sol} , а также сопротивления ДС и межфазных границ мембрана / раствор:

$$R_{ef} = \left(\frac{\partial \Delta \varphi_{tot}}{\partial j} \right)_{j \rightarrow 0} = \frac{4RT}{Fj_{\text{lim}}} + R_{m+sol}, \quad (26)$$

где $\Delta \varphi_{tot}$ – суммарный скачок потенциала в системе. Важно отметить, что сопротивление ДС не является чисто омическим и включает в себя сопротивление, вызванное диффузионным потенциалом. Следовательно эффективное сопротивление системы на участке (I) тоже не является чисто омическим, поэтому

устоявшийся термин «омический» в отношении этого участка ВАХ взят в кавычки [177].

Развитие концентрационной поляризации с ростом плотности тока приводит к снижению концентрации ионов в обедненном ДС у поверхности мембраны. Когда концентрация в этой области становится близкой к нулю, в системе наступает предельное состояние, а участок линейного роста тока с ростом скачка потенциала сменяется участком наклонного плато (II). При этом в системе достигается предельная плотность тока, величину которой можно определить эмпирически, $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, методом пересечения касательных, проведенных к участкам (I) и (II) (Рисунок 9), либо методом Кауна-Брауна [45]. Суть последнего метода заключается в построении зависимости сопротивления системы от обратной величины плотности (силы) тока и нахождении точки пересечения касательных, проведенных к линейным участкам этой зависимости [178]. Для теоретической оценки предельной плотности тока, $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, используют уравнение, впервые полученное Левеком для электродных систем [72, 179] и адаптированное Н.П. Гнусиным и соавт. для мембранных систем [93]:

$$j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = \frac{z_1 F D c_1^0}{h(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{h^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} \right], \quad (27)$$

где $D = \frac{D_1 D_A (|z_1| + |z_A|)}{D_1 |z_1| + D_A |z_A|}$ – коэффициент диффузии электролита (нижний индекс

$i = 1$ – противоион, $i = A$ – коион); h – межмембранное расстояние; L – длина межмембранного канала; V_0 – средняя скорость течения раствора в ядре потока; t_i – электромиграционное число переноса иона i ; T_i – эффективное число переноса, определяемое как доля тока, переносимая через мембрану ионами сорта i под действием всех приложенных сил:

$$T_i = z_i F J_i / j = j_i / j, \quad (28)$$

где $j_i = z_i F J_i$ – парциальная плотность тока иона i .

Помимо $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ уравнения Левека позволяют оценить среднюю по длине межмембранного канала толщину ДС, δ :

$$\delta = 0.68 h \left(\frac{LD}{h^2 V_0} \right)^{1/3}. \quad (29)$$

Уравнения (27) и (29) справедливы при выполнении неравенства $L \leq 0.02 h^2 V_0 / D$, т. е. в случаях, когда межмембранный канал является относительно коротким. Имеются также более точные двучленные выражения для величин j_{lim}^{Lev} и δ [55], однако в рамках настоящего исследования представленных выше уравнений достаточно для приближенных оценок соответствующих величин.

После достижения предельной плотности тока в системе начинают развиваться явления сверхпредельного массопереноса. Гравитационная конвекция или электроконвекция вызывают конвективное перемешивание слоя обедненного раствора у поверхности мембраны, а каталитическая диссоциация воды приводит к появлению новых переносчиков тока – ионов H^+ и OH^- [106, 107, 111]. На стадии зарождения каждое из этих явлений может вызывать небольшой рост тока при значительном росте скачка потенциала, что и наблюдается на участке наклонного плато ВАХ (II). Однако дальнейшее увеличение скачка потенциала приводит к интенсификации вышеназванных явлений, что вызывает резкий рост тока, наблюдаемый на участке III на ВАХ (Рисунок 9).

В Разделе 1.2 было упомянуто, что на вольтамперных кривых АОМ в фосфатсодержащих растворах может возникать более одного участка плато предельного тока [27, 28, 41]. Первое плато едва заметно и наблюдается при токах, близких к теоретическому предельному току j_{lim}^{Lev} . Второе плато является более выраженным, а значение предельного тока, соответствующего этому плато (второго предельного тока), можно определить из экспериментальных данных теми же методами, что эмпирический предельный ток в случае систем с растворами солей сильных одноосновных кислот (Рисунок 9). Исходя из этой логики, второй предельный ток в случае систем с раствором соли ортофосфорной кислоты можно также назвать эмпирическим. Мельниковой и соавт. [35] было предложено аналитическое выражение для расчета второй предельной плотности тока в системах с фосфатсодержащими растворами:

$$j_{\text{lim}2} = \frac{2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}}{1 - D_1 / D_5} \approx 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}, \quad (30)$$

где D_1 и D_5 – соответственно коэффициенты диффузии ионов $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ и H^+ в растворе.

2.2.2 Хронопотенциометрия

Хронопотенциометрия – это нестационарный метод исследования, заключающийся в измерении изменяющегося во времени скачка электрического потенциала на мембране или электрохимической ячейке при постоянном токе. Хронопотенциограммы (ХП), как результат этих измерений, прямо или косвенно отражают вклад различных явлений, процессов и изменений во времени состояния электромембранной системы в скачок потенциала. Например, ХП дают информацию о времени выхода системы в стационарное состояние [27, 47], а значения стационарного скачка потенциала измеренные при различных токах можно использовать для построения статической ВАХ [180]. Кроме того, результаты хронопотенциометрии позволяют идентифицировать развитие фаулинга и оценить скорость этого процесса [147, 181]; приближенно рассчитать числа переноса ионов в мембране [33, 47]; оценить степень электрической неоднородности поверхности ИОМ и др. [182–184].

Общий вид ХП монополярной ИОМ в растворе сильного бинарного электролита, измеренной при сверхпредельных плотностях тока, представлен на Рисунке 10. Как и в случае ВАХ (см. Раздел 2.2.1), ХП имеет несколько характерных участков, каждый из которых отражает вклад конкретных процессов в суммарный скачок потенциала на электромембранной системе [33].

До момента подачи тока, скачок потенциала на находящейся в равновесии системе равен нулю. Сразу после включения тока происходит почти мгновенный рост $\Delta\varphi$ на величину омического скачка потенциала (участок I на Рисунке 10). Наклон этого почти вертикального участка зависит от емкости ДЭС на межфазных границах мембрана – раствор. Далее скачок потенциала постепенно нарастает из-

за роста сопротивления системы, вызванного развитием концентрационной поляризации (II). На участке III имеется точка перегиба. При приближении к этой точке происходит увеличение роста $\Delta\phi$, вызванное снижением концентрации электролита у поверхности мембраны до близких к нулю значений. При $t = \tau$ скорость роста $\Delta\phi$ проходит через максимум. Снижение роста $\Delta\phi$ вызвано переходом от электродиффузионного механизма переноса ионов к сверхпредельным [47, 73]. Время τ , соответствующее достижению системой такого состояния, называют переходным. Значение τ из результатов хронопотенциометрии находится по точке максимума на графике зависимости $d\Delta\phi/dt(t)$ [73]. Развитие в системе сопряженных эффектов концентрационной поляризации замедляет рост сопротивления электромембранной системы и скачок потенциала постепенно достигает стационарного значения (участок IV). Важно понимать, что на ХП, полученной в допредельных токовых режимах, участок II часто является более протяженным, а после него сразу следует участок IV; участок III отсутствует, поскольку система в этом случае не достигает предельного состояния [33].

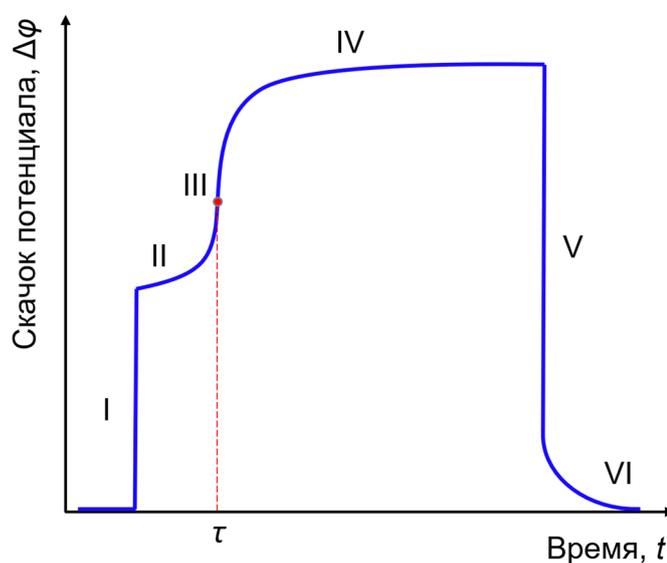


Рисунок 10 – Форма типичной ХП монополярной ИОМ в разбавленном растворе сильного бинарного электролита. Римскими цифрами обозначены характерные участки ХП (пояснения даны в тексте); τ – переходное время

После выключения тока скачок потенциала резко снижается до значений определяемых концентрационным перенапряжением (участок V) [185]. Последнее

представляет собой разность потенциалов, обусловленную различием профилей концентрации по обе стороны мембраны, сформированных за время протекания тока. В течение некоторого времени происходит релаксация этих профилей и система постепенно возвращается в равновесное состояние (участок VI).

2.2.3 Определение парциальных плотностей тока анионов ортофосфорной кислоты и протонов

Одним из наиболее часто применяемых методов определения потоков / парциальных плотностей тока ионов в электромембранных системах является метод Гитторфа [174, 186]. Суть метода состоит в измерении изменения во времени концентрации ионов в трактах обессоливания и концентрирования ЭД ячейки при пропускании известного количества электричества. Результаты этих измерений используют для расчета потоков ионов с помощью уравнения материального баланса. Потоки ионов через ИОМ могут быть также рассчитаны из данных о количестве введенного в тракты титранта [186].

В случае исследуемого раствора KH_2PO_4 с $\text{pH} = 4.7$ из всех возможных зарядовых форм фосфатов преобладает концентрация анионов H_2PO_4^- (Рисунок 8). Если в тракте обессоливания поддерживается постоянное значение pH , например, за счет непрерывного добавления щелочи (титранта), то плотность потока анионов H_2PO_4^- в обедненном растворе у поверхности АОМ, J_1 , можно выразить с помощью уравнения материального баланса [187]:

$$J_1 = -\frac{V}{S} \frac{dc_{\text{KH}_2\text{PO}_4}}{dt}, \quad (31)$$

где V – объем раствора в тракте обессоливания; S – площадь поляризуемой поверхности АОМ; $\frac{dc_{\text{KH}_2\text{PO}_4}}{dt}$ – изменение концентрации электролита в тракте обессоливания за известный промежуток времени.

В Разделе 1.2 кратко упоминалось, что перенос анионов или молекул ортофосфорной кислоты сопровождается реакциями переноса протона [28]. Когда

анионы H_2PO_4^- из обедненного раствора попадают в АОМ, то фактически они попадают в среду, где рН несколько выше, чем рН внешнего раствора из-за эффекта доннановского исключения коионов [71]. В результате часть анионов H_2PO_4^- диссоциирует на ионы HPO_4^{2-} и H^+ в соответствии с уравнением реакции (23). Последние в результате эффекта Доннана исключаются из АОМ в обедненный раствор. Если предположить, что все исключаемые из АОМ протоны уносятся потоком жидкости из камеры обессоливания, и что подкисление раствора в соответствующем тракте нейтрализуется путем непрерывного добавления известного количества щелочи (титранта), то парциальный ток протонов в обедненном растворе у поверхности АОМ, j_5 , можно рассчитать с помощью следующего уравнения [187]:

$$j_5 = z_5 F J_5 = -\frac{z_5 F W_T}{S} \frac{dc_T}{dt}, \quad (32)$$

где W_T и c_T – объемная скорость течения и концентрация добавляемого титранта соответственно.

В АОМ суммарная плотность тока j складывается из парциальных плотностей тока одно- и двухзарядных фосфат-анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} :

$$j = \bar{j}_1 + \bar{j}_2. \quad (33)$$

Поскольку поток анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в поровом растворе АОМ обеспечивается потоком анионов H_2PO_4^- из обедненного раствора, то справедливо следующее уравнение:

$$J_1 = \frac{\bar{j}_1}{F} + \frac{\bar{j}_2}{2F}. \quad (34)$$

Из уравнений (33) и (34) несложно вывести выражения для расчета парциальных плотностей тока анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в АОМ [187]:

$$\bar{j}_1 = 2FJ_1 - j, \quad (35)$$

$$\bar{j}_2 = 2(j - FJ_1). \quad (36)$$

2.2.4 Реализация экспериментов

В рамках диссертационной работы для реализации экспериментальных методов, описанных в Разделах 2.2.1–2.2.3, использовалась установка для ЭД обессоливания растворов, разработанная научной группой Н.Д. Письменской (Рисунок 11а) [187].

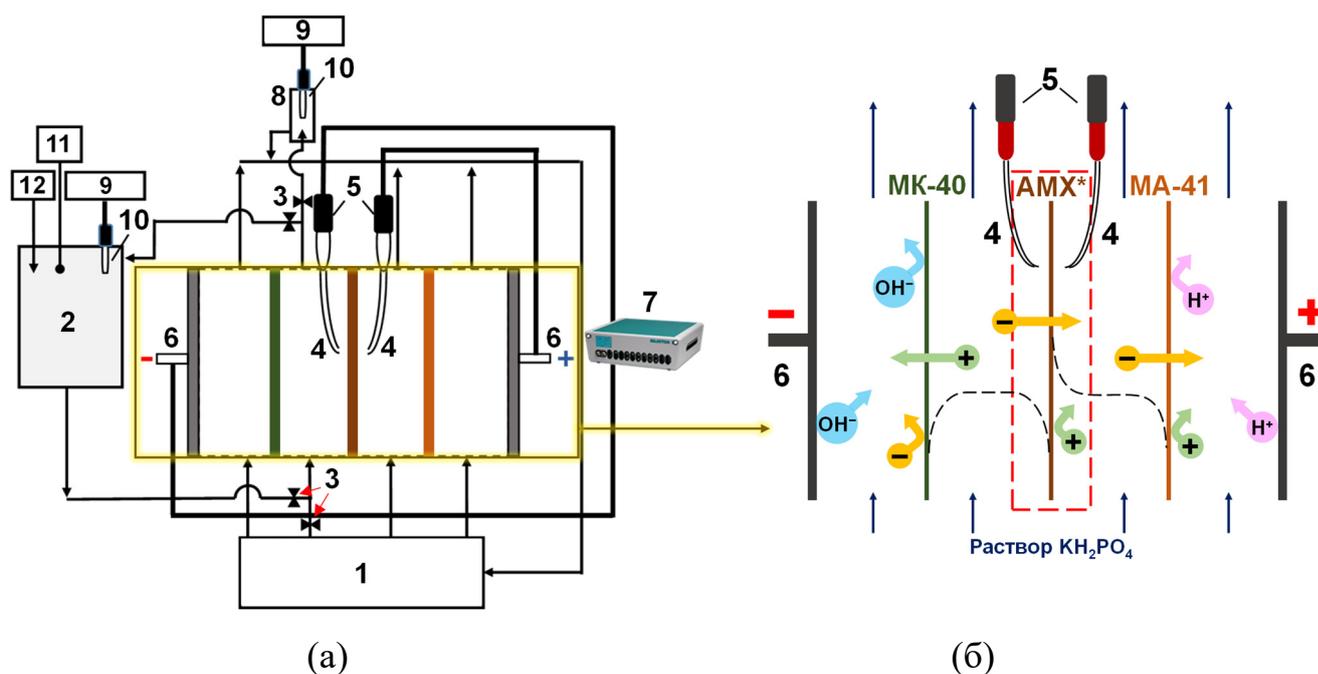


Рисунок 11 – Схема экспериментальной установки (а) [187] и ЭД ячейки (б) [188, 189]. На рисунке (б) черные пунктирные линии схематически показывают концентрационные профили ионов; красной рамкой обведен фрагмент, описываемый математической моделью (см. Раздел 3.1); направление потока ионов показано стрелками соответствующих цветов. Остальные пояснения к рисунку даны в тексте

Ключевым элементом этой установки являлась лабораторная ЭД ячейка (Рисунок 11б), имеющая четыре проточные камеры, разделенные исследуемой АОМ (Neosepta AMX) и двумя вспомогательными КОМ МК-40 и АОМ МА-41. Вспомогательная КОМ служит для предотвращения попадания ионов OH^- , образующихся на катоде, в камеру обессоливания, которая находится слева от мембраны AMX. Аналогично, вспомогательная АОМ препятствует попаданию

ионов H^+ , образующихся на аноде, в камеру, расположенной справа от мембраны АМХ. Для измерения скачка потенциала на исследуемой мембране использовались два стеклянных капилляра Луггина (4), соединенных с измерительными электродами $Ag/AgCl$ (5); расстояние от кончиков капилляров до исследуемой АОМ составляло 0.08 см. Измерительные хлоридсеребряные (5) и поляризующие платиновые электроды (6) подключались к электрохимическому комплексу Autolab (7), соединенному с компьютером для ввода и вывода данных. Некоторые параметры вышеописанной ячейки представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Некоторые параметры лабораторной ЭД ячейки

Поляризуемая площадь мембран, S , cm^2	4.00
Межмембранное расстояние, h , см	0.66
Длина камеры обессоливания, L , см	2.00
Средняя скорость течения раствора в тракте обессоливания, V_0 , см/с	0.40

Экспериментальная установка помимо ЭД ячейки включает в себя следующие конструкционные элементы (Рисунок 11а): ёмкость с исследуемым 0.02 М раствором KH_2PO_4 с $pH = 4.7$ (1), подаваемым на входы камер ЭД ячейки; дополнительная ёмкость (2) с раствором, циркулирующим в тракте обессоливания, в который для поддержания постоянного значения pH через титратор (12) непрерывно добавляли 0.1 М раствор КОН; скорость непрерывного добавления КОН контролировали с помощью шприцевого насоса, подключенного к pH -метру (9); с помощью погружной кондуктометрической ячейки (11) измерялась удельная электропроводность раствора в емкости (2) для дальнейшего определения скорости уменьшения концентрации соли в камере обессоливания; проточная ячейка (8) с комбинированным pH -электродом (10) использовалась для контроля pH раствора на выходе из камеры обессоливания ЭД ячейки; клапаны (3) позволяли корректировать пути течения раствора, циркулирующего в тракте обессоливания.

В проведенных экспериментах ВАХ измерялись в гальванодинамическом режиме с линейной разверткой плотности тока. При измерении ХП скачок потенциала на АОМ регистрировался при постоянной плотности тока в течение 20

минут; в перерывах между измерениями в камерах ЭД ячейки непрерывно прокачивался раствор в течение 60 минут при нулевом токе. Парциальные плотности тока фосфат-анионов в растворе и в мембране рассчитывались в соответствии с методикой, описанной в Разделе 2.2.3, из данных о скорости изменения концентрации ионов в камере обессоливания, а также скорости непрерывного добавления КОН для поддержания постоянного значения pH прокачиваемого раствора.

Перед экспериментами все мембраны проходили стандартную солевую подготовку [174] и были уравновешены 0.02 М раствором KH_2PO_4 (pH = 4.7). А сами эксперименты проводились в термостатируемом помещении при температуре 25.0 ± 0.2 °С.

Заключение к главе 2

Обоснованы выбор АОМ (Neosepta AMX), а также выбор концентрации и pH рабочего раствора (KH_2PO_4) для проведения экспериментальных исследований в рамках диссертационной работы. Подобран набор классических и информативных экспериментальных методов, таких как вольтамперометрия, хронопотенциометрия и метод определения парциальных плотностей тока ионов в растворе и мембране. Данный набор методов позволяет исследовать закономерности как стационарного, так и нестационарного переноса ионов соли ортофосфорной кислоты в системах с АОМ, что согласуется с целью и задачами диссертационной работы. Проведен краткий обзор теоретической и методической части выбранных экспериментальных методов, а также описаны методики и техническое оснащение проведенных экспериментов.

3 Нестационарный перенос ионов соли ортофосфорной кислоты в наложенном электрическом поле

3.1 Теоретическое описание переноса ионов соли ортофосфорной кислоты через анионообменную мембрану

Для теоретической интерпретации экспериментальных данных, полученных в рамках диссертационной работы, была разработана одномерная нестационарная математическая модель [188]. Она позволяет описать сопряженный с химическими реакциями нестационарный перенос ионов соли ортофосфорной или другой многоосновной кислоты через АОМ в наложенном электрическом поле. Такого рода нестационарная модель, основанная на уравнениях Нернста-Планка-Пуассона, разработана впервые. Ниже дано ее подробное описание.

3.1.1 Постановка задачи и основные допущения

Модель описывает процессы массопереноса в анионообменной мембране и в прилегающих к ней обедненном (слева) и обогащенном (справа) ДС (Рисунок 12). Предполагается, что перенос компонентов раствора через мембрану происходит только через ее поры, заполненные заряженным раствором (выноски (а) и (в) на Рисунке 12). Капилляры Луггина, используемые для измерения скачка потенциала, находятся в объеме раствора за пределами диффузионных слоев. На схеме лабораторной ЭД ячейки фрагмент, описываемый моделью обозначен красной рамкой (Рисунок 11б).

При рассмотрении переноса ионных и молекулярных компонентов 0.02 М раствора $\text{KН}_2\text{РO}_4$ в модели учитывается протекание реакций переноса протона, описываемых уравнениями (22)–(25). Предполагается, что концентрации всех переносимых компонентов (даны в Таблице 2) и ионный состав в объеме раствора не меняется с течением времени, а рН этого раствора заведомо известен ($\text{pH} = 4.7$).

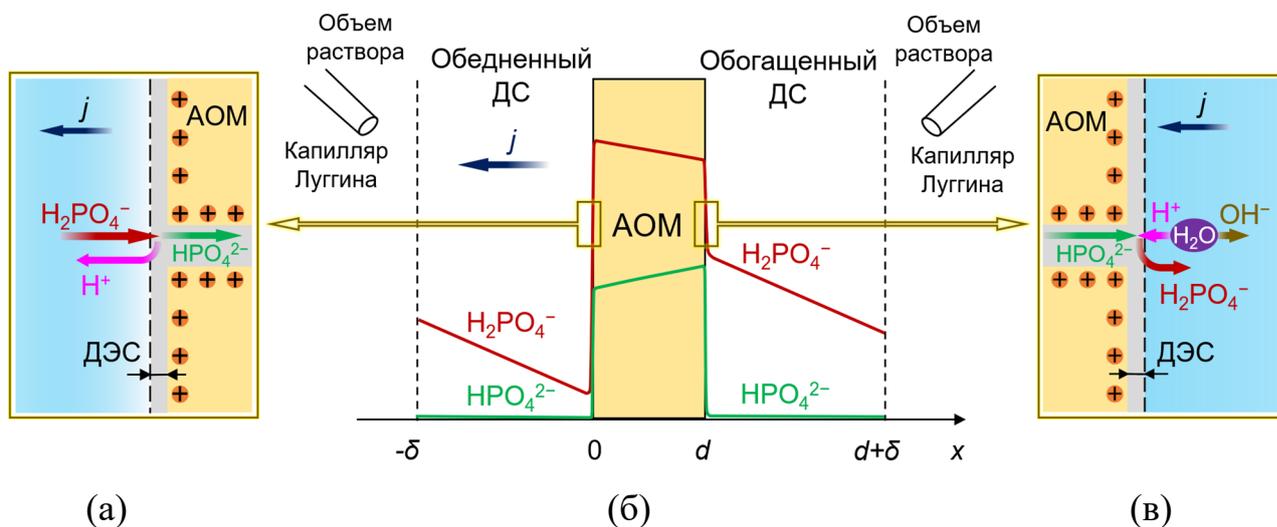


Рисунок 12 – Моделируемая система, включающая АОМ и прилегающие ДС толщиной d и δ соответственно. Красная и зеленая линии показывают схематические концентрационные профили анионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} соответственно. Направление тока j в системе показано темно-синей стрелкой. Вставки (а) и (в) – схемы переноса ионов через поры АОМ, заполненные заряженным раствором

При постановке задачи вводятся следующие допущения:

- АОМ считается гомогенной, а ее фиксированные группы распределены равномерно;
- потоки воды через мембрану (осмос, электроосмос) не учитываются;
- градиенты температуры, давления и плотности раствора не оказывают существенного влияния на поведение системы;
- расщепление воды с каталитическим участием фиксированных ионных групп АОМ не учитывается;
- источником ионов H^+ и OH^- в системе являются реакции переноса протона между анионами и молекулами ортофосфорной кислоты и молекулами воды (22) – (25); константы скорости диссоциации и рекомбинации, а также константы равновесия всех химических реакций предполагаются постоянными, а их значения в поровом растворе мембраны предполагаются такими же, как и во внешнем растворе.

Массоперенос в исследуемой системе описывается уравнениями Нернста–Планка, Пуассона и уравнением материального баланса, сопряженным с уравнениями кинетики химических реакций:

$$J_i = -pD_i \left(\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i c_i \frac{F}{RT} E \right), \quad (37)$$

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial x} = F \left(\sum_{i=1}^n z_i c_i + z_m Q \right), \quad (38)$$

$$p \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} + pR_i, \quad (39)$$

где p – пористость мембраны; γ_i – коэффициент активности компонента i ; z_m и Q – заряд и концентрация фиксированных групп мембраны соответственно.

Поскольку предполагается, что ионы могут перемещаться через мембрану только внутри порового раствора, то для мембраны уравнение Нернста–Планка (37) записано для переноса ионов в поровом растворе: концентрации подвижных и фиксированных ионов берутся в моль/л порового раствора [102]. Для перевода плотности потока ионов, найденной в моль $\text{с}^{-1}\text{см}^{-2}$ поперечного сечения поры, в единицу, подходящую для связи с плотностью потока во внешнем растворе, т. е. ммоль $\text{с}^{-1}\text{см}^{-2}$ поперечного сечения мембраны, используется коэффициент p , представляющий собой пористость мембраны. Для мембраны АМХ значение p принимается равным 0.3, что было определено методом контактной порометрии в работе [190]. Обычно концентрации в уравнениях Нернста–Планка и Пуассона используются в моль/л мембраны [71], однако использование единиц моль/л порового раствора более естественно, поскольку ионы, переходящие из внешнего раствора в мембрану, не покидают жидкую фазу. По этой причине константы равновесия реакций (22)–(25) в поровом растворе предполагаются равными константам равновесия во внешнем растворе. Введение коэффициентов активности в уравнении (37) позволяет учитывать некоторые специфические взаимодействия ионов с компонентами мембраны [143].

Уравнения (37)–(39) одинаково справедливы как для внешнего раствора, так и для порового раствора мембраны. Однако значения коэффициентов диффузии,

коэффициентов активности, пористость, концентрация фиксированных ионов и относительная диэлектрическая проницаемость в этих растворах различны. Для описания изменения указанных выше параметров от значений во внешнем растворе к значениям в поровом растворе на межфазных границах используется функция boxcar вместе с логистической функцией [191]. Толщина каждой переходной области (при $x = 0$ и $x = d$) принимается равной 1 нм, что близко к толщине плотной части ДЭС [192].

Поскольку катионы K^+ не участвуют в реакциях переноса протона, то $R_6 = 0$ в уравнении (39). Уравнения скорости химических реакций для остальных компонентов раствора записываются следующим образом:

$$R_0 = k_{-1}a_5a_1 - k_1a_0, \quad (40)$$

$$R_1 = k_{-2}a_5a_2 - k_2a_1 + k_1a_0 - k_{-1}a_5a_1, \quad (41)$$

$$R_2 = k_{-3}a_5a_3 - k_3a_2 + k_2a_1 - k_{-2}a_5a_2, \quad (42)$$

$$R_3 = k_3a_2 - k_{-3}a_5a_3, \quad (43)$$

$$R_4 = k_d a_{H_2O} - k_r a_5 a_4, \quad (44)$$

$$R_5 = k_1a_0 + k_2a_1 + k_3a_2 + k_d a_{H_2O} - k_r a_5 a_4 - k_{-1}a_5a_1 - k_{-2}a_5a_2 - k_{-3}a_5a_3, \quad (45)$$

где a_i – активность компонента i ($a_i = c_i\gamma_i$).

Начало координат устанавливается на левой межфазной границе мембрана – раствор (Рисунок 12). Предполагается, что концентрации компонентов в объеме раствора являются известными константами (Таблица 2) и одинаковы по обе стороны мембраны, уравнение (46). Электрический потенциал задается равным нулю на левой границе системы ($x = -\delta$), уравнение (47). На правой границе ($x = d + \delta$) используется граничное условие второго рода, уравнение (48), предложенное А.М. Узденовой и соавт. [74] и позволяющее задавать плотность тока в системе.

$$c_i(x = -\delta) = c_i(d + \delta) = c_i^0, \quad (46)$$

$$\varphi(x = -\delta) = 0, \quad (47)$$

$$E(x = d + \delta) = \frac{\frac{RT}{F} \left(\frac{j}{F} + \sum_{i=1}^n z_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)}{\sum_{i=1}^n z_i^2 D_i c_i}, \quad (48)$$

где плотность тока j задана как известная функция времени (гальванодинамический режим [193]).

Функции $\gamma_i c_i(x)$ и $\varphi(x)$ непрерывны во всей многослойной системе (между $x = -\delta$ и $x = d + \delta$), включая границы мембрана – раствор.

Система уравнений (37)–(39) со скоростями химических реакций (40)–(45) и граничными условиями (46)–(48) представляет собой краевую задачу для дифференциальных уравнений в частных производных. Численное решение этой задачи получено методом конечных элементов в сочетании с методом продолжения по параметру [55] с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics 5.6. В численных расчетах использовалась неравномерная адаптивная сетка, содержащая около 1700 элементов, размер которых варьируется от 3 мкм до 2×10^{-3} нм (сетка уплотняется на границах мембрана – раствор и разрежается по мере удаления от этих границ).

3.1.2 Входные параметры модели и их определение

Сложность явлений, описываемых математической моделью, обуславливает большое количество входных параметров. Эти параметры представлены в Таблице 4, где они разделены на 4 группы: (1) параметры, описывающие условия эксперимента; (2) параметры, представляющие собой известные справочные данные (взяты из литературы); (3) параметры, полученные из экспериментальных данных для изучаемой системы (взяты из литературы); (4) параметры, слабо влияющие на результат расчета и оцененные численно. Подробности определения некоторых из этих параметров описаны Приложении А.

Таблица 4. Значения входных параметров модели, используемые в численных расчетах

1. Параметры, описывающие условия эксперимента			
Параметр	Значение	Описание	
c^0	0.02 моль/л	Концентрация соли KH_2PO_4 в объеме раствора	
pH	4.70	pH в объеме раствора	
δ	2.48×10^{-2} см	Толщина ДС	
2. Параметры, представляющие собой известные справочные данные			
Параметр	Значение	Описание	Источник
D_0	0.91×10^{-5} см ² /с	Коэффициент диффузии молекулы ортофосфорной кислоты во внешнем растворе	[194]
D_1	0.96×10^{-5} см ² /с	Коэффициент диффузии иона i во внешнем растворе	[173]
D_2	0.76×10^{-5} см ² /с		
D_3	0.82×10^{-5} см ² /с		
D_4	5.27×10^{-5} см ² /с		
D_5	9.30×10^{-5} см ² /с		
D_6	1.95×10^{-5} см ² /с		
ε_r	80	Относительная диэлектрическая проницаемость раствора	[173]
$K_{a,1}$	7.25×10^{-3} моль/л	Константа равновесия реакции диссоциации ортофосфорной кислоты по 1-й, 2-й и 3-й ступени	[194]
$K_{a,2}$	6.31×10^{-8} моль/л		
$K_{a,3}$	4.8×10^{-13} моль/л		
K_w^0	1.8×10^{-16} моль/л	Константа равновесия реакции диссоциации воды	[194]
k_d	2×10^{-5} с ⁻¹	Константа скорости диссоциации воды	[38]
k_r	2×10^9 л ² /(моль ² с)	Константа скорости рекомбинации воды	[38]
3. Параметры, полученные из экспериментальных данных для исследуемой системы			
Параметр	Значение	Описание	Источник
d	1.29×10^{-2} см	Толщина мембраны	*
\bar{D}_1	1.33×10^{-7} см ² /с	Коэффициент диффузии иона i в поровом растворе мембраны	*
\bar{D}_2	1.76×10^{-7} см ² /с		*
\bar{D}_3	1.02×10^{-7} см ² /с		[195]
\bar{D}_4	11.7×10^{-7} см ² /с		[30]
\bar{D}_6	0.93×10^{-7} см ² /с		[196]
k_1	8×10^7 с ⁻¹		Константа скорости диссоциации ортофосфорной кислоты по 1-й, 2-й и 3-й ступени
k_2	600 с ⁻¹		
k_3	5×10^{-3} с ⁻¹		
k_{-1}	1.1×10^{10} л/(моль с)	Константа скорости рекомбинации ортофосфорной кислоты по 1-й, 2-й и 3-й ступени	[28]
k_{-2}	9.5×10^9 л/(моль с)		
k_{-3}	1.0×10^{10} л/(моль с)		
p	0.3	Пористость мембраны	[166]
Q	4.47 моль/л порового раствора	Концентрация фиксированных групп в поровом растворе мембраны	[166]

γ_i	1	Коэффициент активности иона i во внешнем растворе (значение справедливо для всех ионов исследуемого раствора)	[71]
$\bar{\gamma}_i$	1	Коэффициент активности иона i в поровом растворе мембраны (значение справедливо для ионов K^+ , H^+ , PO_4^{3-} и OH^-)	[71]
$\bar{\gamma}_1$	0.6	Коэффициент активности аниона $H_2PO_4^-$ в поровом растворе мембраны	[71]
$\bar{\gamma}_2$	0.8	Коэффициент активности аниона HPO_4^{2-} в поровом растворе мембраны	[71]
4. Параметры, имеющие слабое влияние и оцененные численно			
Параметр	Значение	Описание	
ϵ_r^m	30	Относительная диэлектрическая проницаемость мембраны	
\bar{D}_5	10^{-6} см ² /с	Коэффициент диффузии иона H^+ в поровом растворе мембраны	
\bar{D}_0	1.33×10^{-7} см ² /с	Коэффициент диффузии молекулы ортофосфорной кислоты в поровом растворе мембраны	

* Экспериментальные данные предоставлены канд. хим. наук К.А. Цыгуриной

3.2 Динамические вольтамперные характеристики

Экспериментально полученная и рассчитанная с помощью разработанной модели ВАХ анионообменной мембраны АМХ в 0.02 М растворе KH_2PO_4 (рН = 4.7) при скорости развертки плотности тока 2.5×10^{-3} мА/(см²с) представлены на Рисунке 13. Омическая составляющая, определяемая сопротивлением мембраны и слоев раствора между капиллярами Луггина при $j \rightarrow 0$ (отсутствие концентрационной поляризации), вычтена из ВАХ для большей выраженности изучаемых явлений. Т. е. вместо суммарного скачка потенциала $\Delta\varphi$ используется его приведенное значение $\Delta\varphi' = \Delta\varphi - jR_{ef}$. Значения предельных токов, отмеченных точечными горизонтальными линиями на Рисунке 13 даны в Таблице 5.

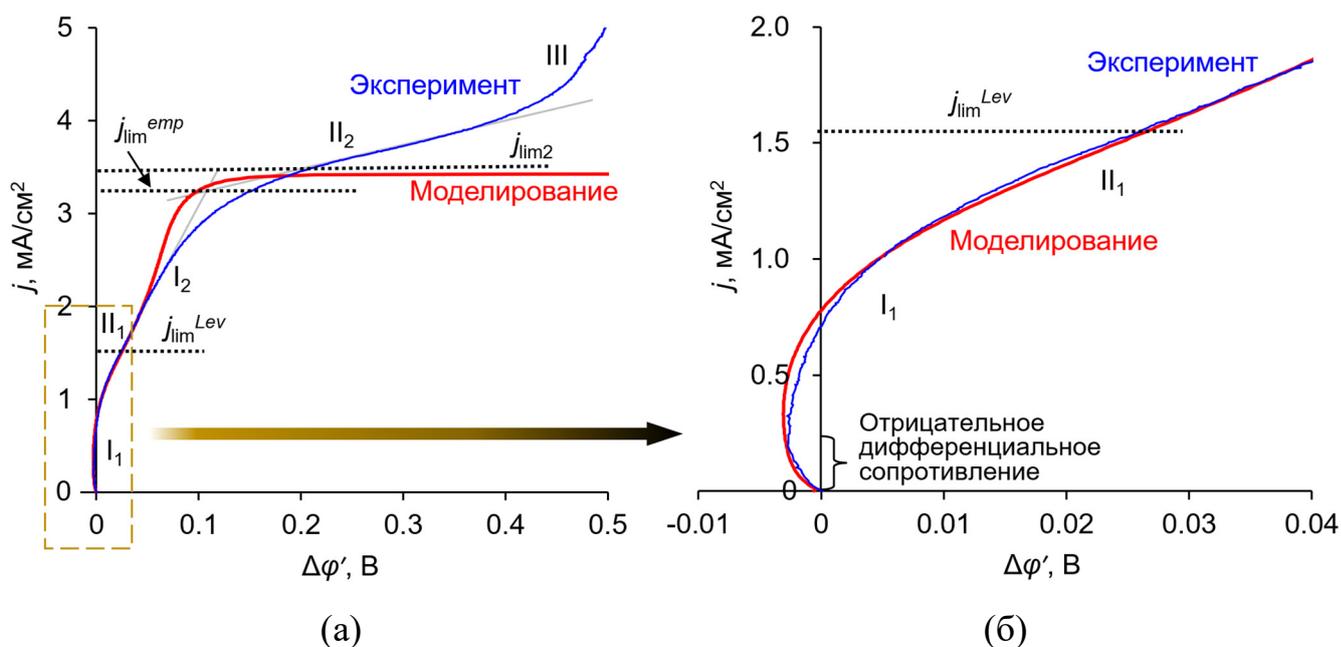


Рисунок 13 – Экспериментальная (синяя линия) и расчетная (красная линия) ВАХ мембраны АМХ в 0.02 М растворе K_2HPO_4 ($\text{pH} = 4.7$), полученные при скорости развертки 2.5×10^{-3} $\text{mA}/(\text{cm}^2\text{s})$ (а). На выноске (б) показаны начальные участки этих ВАХ. Горизонтальными точечными линиями показаны предельные плотности тока: $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ и $j_{\text{lim}2}$; римскими цифрами обозначены характерные участки ВАХ. Остальные пояснения к рисунку даны в тексте

Таблица 5. Расчетные и экспериментальные предельные плотности тока

Предельная плотность тока	Значение, mA/cm^2
$j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ – теоретическая предельная плотность тока, рассчитанная с помощью уравнения Левека (27)	1.56
$j_{\text{lim}2}$ – теоретическая вторая предельная плотность тока, рассчитанная с помощью уравнения (30)	3.50
$j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ – эмпирическая предельная плотность тока, определяемая из экспериментальной ВАХ методом пересечения касательных	3.20

Форма экспериментальной ВАХ (Рисунок 13) качественно согласуется с известными экспериментальными данными, полученными различными авторами для мембраны АМХ и других АОМ в растворах K_2HPO_4 или NaH_2PO_4 [14, 27, 30, 41]. На ВАХ наблюдаются начальный участок I_1 , два наклонных плато

(слабо выраженное (Π_1) и ярко выраженное (Π_2)), участок быстрого роста тока (I_2) и «сверхпредельная» область (Π).

Первая предельная плотность тока, рассчитанная по уравнению Левека (27), $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, близка к верхней границе наклонного плато Π_1 (Рисунок 13). Расчетная ВАХ практически идентична экспериментальной вплоть до $j = 1.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, однако при близких к $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ и выше количественное согласие результатов моделирования и эксперимента заметно ухудшается. Объяснение заключается в том, что модель рассматривает только один механизм увеличения плотности тока выше предельного значения – «диссоциация кислоты» (см. Раздел 1.2) [28] и не учитывает другие возможные механизмы, такие как электроконвекция и каталитическая диссоциация воды. Однако при $j \geq j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ эти явления могут развиваться на границе раздела АОМ – обедненный раствор и вызывать дальнейший рост тока с ростом скачка потенциала (что и наблюдается на экспериментальной ВАХ). В то же время, второй предельный ток на расчетной ВАХ (≈ 3.40 мА/см²) лишь на 6 % отличается от эмпирической предельной плотности тока (2.2.1), $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, и на 3 % от теоретического значения $j_{\text{lim}2}$, рассчитанного по уравнению (30) (значения $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ и $j_{\text{lim}2}$ даны в Таблице 5).

Важно отметить, что при $j \ll j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (участок I_1) ВАХ проходит в области отрицательных значений приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ (Рисунок 13а). Дифференциальное сопротивление мембранной системы на этом участке отрицательное: сопротивление мембранной системы уменьшается с ростом плотности тока. Причины такой формы начального участка, не характерной для ВАХ мембран в растворах солей сильных одноосновных кислот [28, 31, 33], рассматриваются в следующем разделе.

3.3 Анализ концентрационных профилей. Природа двух предельных токов

На Рисунке 5 представлены расчетные концентрационные профили одно- и двухзарядных анионов ортофосфорной кислоты и профили pH в мембране и в прилегающих к ней ДС при различных плотностях тока.

В общем случае при подаче тока на мембранную систему концентрации вблизи поверхности ИОМ меняются из-за разницы чисел переноса ионов в растворе и в ИОМ [71]. В рассматриваемой системе концентрации ионов в растворе уменьшаются слева от мембраны и увеличиваются справа от нее (Рисунок 14а). Уменьшение концентрации электролита в примембранном растворе приводит к усилению доннановского исключения коионов, а увеличение концентрации – наоборот к ослаблению этого эффекта. В мембране значение pH увеличивается слева направо (Рисунок 14б) вследствие более сильного исключения ионов H^+ (как коионов для АОМ) у левой границы мембраны и меньшего их исключения у правой границы. В результате эквивалентная доля ионов $H_2PO_4^-$ в мембране меньше у ее левой границы и больше у правой границы (Рисунок 14а). Для ионов HPO_4^{2-} ситуация обратная, т. к. сумма эквивалентных долей анионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} в мембране близка к единице.

В мембране в рассматриваемом диапазоне токов концентрации анионов OH^- и PO_4^{3-} пренебрежимо малы, а концентрации коионов H^+ и K^+ значительно меньше, чем противоионов. Значение pH в поровом растворе АОМ больше, чем pH внешнего раствора, поскольку ионы H^+ выталкиваются из порового раствора, как коионы в результате эффекта доннановского исключения [71]. Относительно высокое значение pH в поровом растворе обуславливает появление в мембране анионов HPO_4^{2-} даже при наличии во внешнем растворе только анионов $H_2PO_4^-$. Расчеты показывают, что в условиях эксперимента доля анионов HPO_4^{2-} в АОМ составляет около 28% даже при нулевом электрическом токе $j = 0$ (Рисунок 14а).

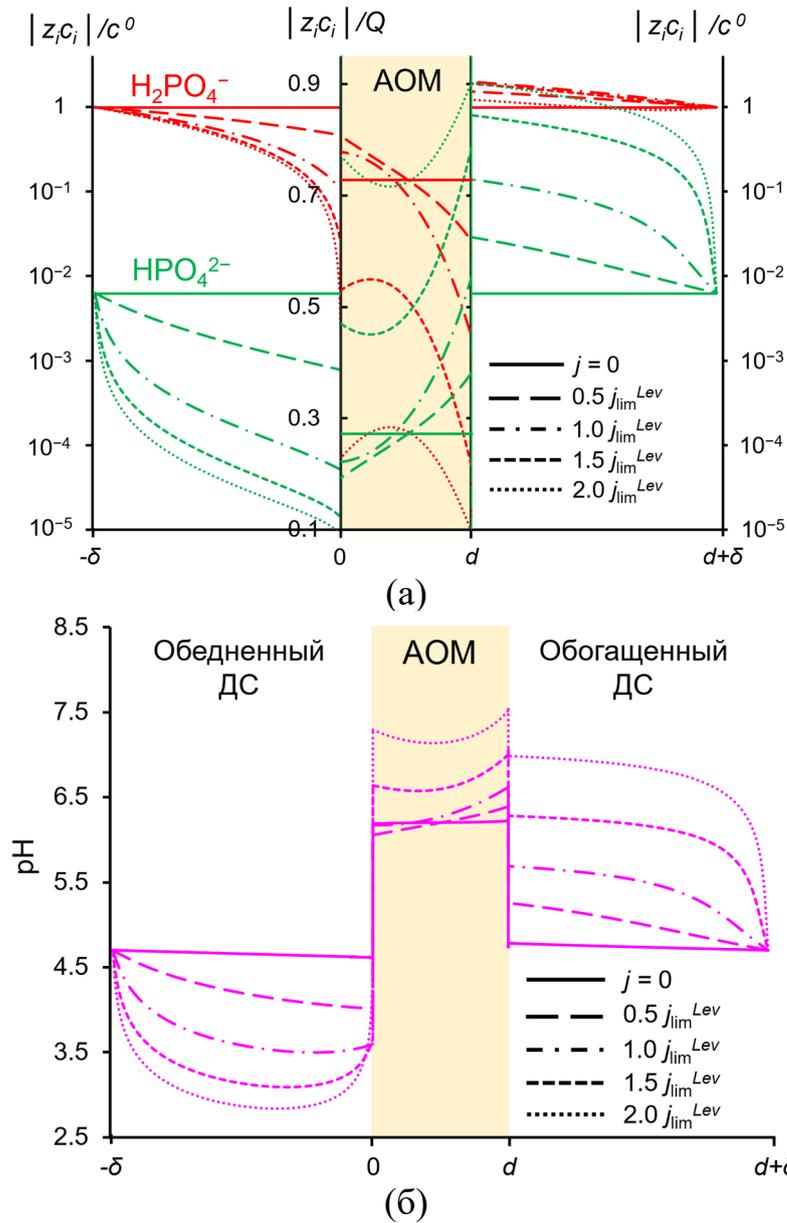


Рисунок 14 – Расчетные концентрационные профили анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} (а), а также профили рН (б) в и прилегающих к ней ДС. Расчеты проведены для системы АМХ – 0.02 М KH_2PO_4 (рН = 4.7) при различных плотностях тока j/j_{lim}^{Lev} : 0, 0.5, 1, 1.5 и 2.0, где $j/j_{lim}^{Lev} = 1.56 \text{ mA/cm}^2$. На рисунке (а) концентрации ионов в ДС нормированы на концентрацию электролита в объеме раствора c^0 и представлены в логарифмическом масштабе; в мембране – нормированы на концентрацию фиксированных групп АОМ, Q , и представлены в линейном масштабе

При протекании тока анионы H_2PO_4^- , пересекая левую межфазную границу, попадают в среду, где рН выше, чем в растворе. Это приводит к тому, что значительная часть этих анионов при попадании в АОМ диссоциирует, теряя протоны. Поток протонов направлен от мембраны к обедненному ДС, что приводит к снижению рН обедненного раствора (Рисунок 14б). Что касается правой границы, то рН обогащенного раствора увеличивается с ростом тока. Причина в том, что, покидая мембрану, анионы HPO_4^{2-} попадают в среду с более низким рН. Это приводит к тому, что часть анионов HPO_4^{2-} захватывает протоны из раствора, увеличивая рН последнего.

В случае соли сильной одноосновной кислоты, такой как KCl , также имеет место эффект исключения ионов H^+ (вместе с исключением коионов K^+). Однако в этом случае во внешнем растворе отсутствуют источники протонов, такие как анионы H_2PO_4^- . По этой причине снижение рН обедненного раствора начинается только при плотности тока $j > j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, когда в системе развивается каталитическая диссоциация воды. При относительно низких плотностях тока (при $j < 0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$) увеличение сопротивления мембранной системы, вызванное уменьшением концентрации электролита в обедненном ДС, практически полностью компенсируется уменьшением сопротивления, вызванным увеличением концентрации электролита в обогащенном ДС. В результате сопротивление мембранной системы становится постоянным, а ВАХ мембраны в растворе сильной одноосновной кислоты при токах $j < 0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ линейна [41, 44]. В случае соли многоосновной кислоты, такой как KH_2PO_4 , увеличение концентрации протонов в обедненном растворе может быть настолько значительным, что это приводит к снижению сопротивления обедненного слоя раствора при увеличении плотности тока, то есть к отрицательному диффузионному сопротивлению. Этот эффект достигается благодаря высокой подвижности ионов H^+ , которая почти на порядок выше, чем у других ионов. В результате на ВАХ в диапазоне малых плотностей тока ($j < 0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$) появляется участок, на котором рост тока приводит к уменьшению скачка потенциала – участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением (Рисунок 13б).

При приближении плотности тока к значению $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ основным становится фактор уменьшения концентрации соли у левой поверхности мембраны, и сопротивление мембранной системы возрастает, как и в случае солей сильных одноосновных кислот. Однако генерация ионов H^+ за счет диссоциации анионов H_2PO_4^- при входе в мембрану существенно ослабляет рост сопротивления. В результате наклонное плато предельного тока, которое обычно хорошо заметно в случае солей одноосновных кислот, в случае раствора KH_2PO_4 едва различимо (Рисунок 13). В практике электродиализа слабовыраженное наклонное плато Π_1 обычно не принимается во внимание и эмпирическая предельная плотность тока, $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, определяется по наклонному плато Π_2 . Важно понимать, что это плато фактически отвечает не электродиффузионному предельному току (как полагают, например, авторы [18, 53, 197]), а кинетическому предельному току, который, как описано выше, обусловлен замедленной химической реакцией (23).

При токах $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} \leq j \leq j_{\text{lim}2}$ происходит более резкое снижение концентрации анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в обедненном ДС; увеличение плотности тока выше $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ сопровождается заметным ростом рН и эквивалентной доли анионов HPO_4^{2-} в поровом растворе мембраны (Рисунок 14). При $j \approx j_{\text{lim}2}$ эквивалентная концентрация анионов HPO_4^{2-} стремится сравняться с обменной емкостью мембраны, тогда как концентрация анионов H_2PO_4^- становится пренебрежимо малой. На Рисунке 14б видно, что при $j \geq j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ значение рН обедненного раствора вблизи межфазной границы достигает 3.6 и перестает зависеть от заданной плотности тока. Однако на некотором расстоянии от поверхности мембраны (70–100 мкм) значения рН продолжают снижаться, и профиль рН в обедненном ДС проходит через точку минимума. Причем с ростом тока эта точка удаляется от поверхности АОМ (Рисунок 14б). В.В. Никоненко и соавт. [101] обнаружили похожее явление при теоретическом описании профилей концентрации продуктов КДВ в обедненном ДС. Протоны, выделяющиеся в обедненный раствор, быстро перемещаются вглубь обедненного ДС из-за высокой напряженности электрического поля вблизи границы мембрана/раствор. По мере удаления протонов от поверхности мембраны концентрация электролита увеличивается, а напряженность электрического поля

уменьшается. Следовательно, уменьшается и миграционная составляющая переноса протонов. Перенос вблизи внешней границы диффузионного слоя осуществляется при значительном участии диффузии, что обеспечивает постоянный поток протонов от границы мембраны в объем раствора. Поэтому максимальная концентрация протонов достигается на некотором расстоянии от поверхности АОМ, а низкие значения рН в этой зоне могут приводить к образованию молекул ортофосфорной кислоты.

Быстрая генерация ионов H^+ при диссоциации поступающих в мембрану анионов $H_2PO_4^-$ обеспечивает появление новых носителей тока в обедненном ДС. Одновременное превращение однозарядных анионов $H_2PO_4^-$ в двухзарядные HPO_4^{2-} в мембране эквивалентно увеличению числа носителей тока в мембране. Эти процессы объясняют рост плотности тока выше j_{lim}^{Lev} на участке I_2 ВАХ (Рисунок 13а). В рамках данной модели рост плотности тока по такому сценарию продолжается до тех пор, пока существует возможность увеличения концентрации двухзарядных анионов HPO_4^{2-} в мембране. Когда концентрация этих ионов приближается к обменной емкости АОМ, данный источник ионов H^+ достигает предела: емкость мембраны насыщается двухзарядными анионами HPO_4^{2-} , их диссоциация с образованием трехзарядных анионов PO_4^{3-} затруднена низкой величиной соответствующей константы диссоциации (уравнение (24)). Это кинетическое ограничение роста концентрации носителей тока в обедненном ДС объясняет достижение предела плотности тока в рамках данной модели при скачках потенциала 0.2 – 0.5 В (Рисунок 13а). Отметим также, что при этом достигается максимально возможная концентрация HPO_4^{2-} в мембране. В результате, в системе достигается второй (эмпирический) предельный ток $j_{lim2} \approx j_{lim}^{emp}$. Различие между аналитическим значением j_{lim2} и результатами расчета при скачках потенциала 0.2 – 0.5 В объясняется тем, что небольшой рост тока в рамках модели возможен, но он сопровождается значительным ростом скачка потенциала. Прикидочные оценки показывают, что в численном расчете можно достичь аналитического значения $j_{lim2}=3.50 \text{ mA/cm}^2$ при скачках потенциала около 50 В.

3.4 Парциальные токи анионов ортофосфорной кислоты в мембране и обедненном растворе

Парциальные ВАХ по анионам ортофосфорной кислоты и протонов в АОМ и обедненном растворе, измеренные для системы АМХ – 0.02 М KH_2PO_4 ($\text{pH} = 4.7$) в соответствии с методикой из Главы 2, представлены на Рисунке 15. На этом же рисунке представлены результаты расчета с помощью разработанной математической модели (см. Раздел 3.1). Парциальные плотности тока в обедненном растворе рассчитываются в точке на расстоянии 5 мкм от поверхности АОМ, в мембране – в ее середине.

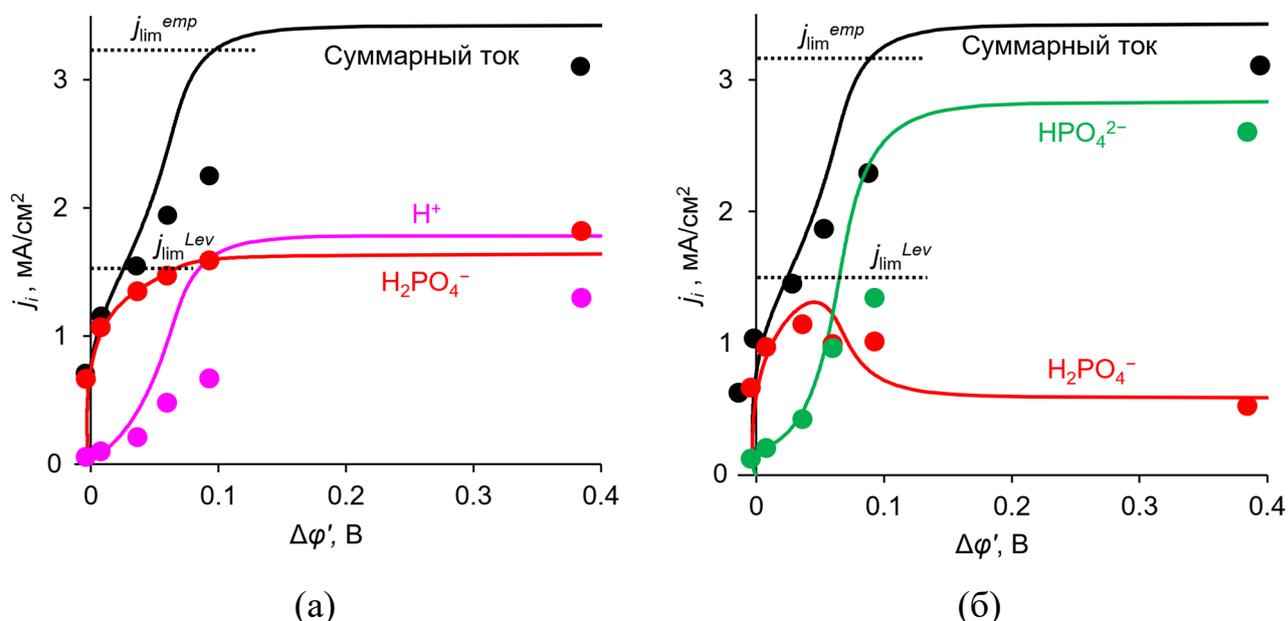


Рисунок 15 – Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) зависимости парциальных плотностей тока ионов H^+ и H_2PO_4^- в обедненном ДС (а) и ионов H_2PO_4^- и $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ в АОМ (б) от скачка потенциала; кривыми и точками черного цвета показан суммарный ток в электромембранной системе.

Моделирование и эксперимент проведены для системы АМХ – 0.02 М KH_2PO_4 ($\text{pH} = 4.7$); горизонтальными точечными линиями показаны предельные плотности тока $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (1.56 mA/cm²) и $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ (3.2 mA/cm²); остальные пояснения к рисунку даны в тексте

Из Рисунка 15а видно, что в обедненном ДС основными переносчиками тока являются анионы H_2PO_4^- , движущиеся под действием электрического поля из объема раствора к АОМ, а также протоны (продукт диссоциации анионов H_2PO_4^- , попадающих в АОМ), которые исключаются из мембраны в обедненный ДС. В мембране перенос тока осуществляется анионами H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} (Рисунок 15б). Изменение потоков/парциальных токов отдельных ионов коррелируют с изменением концентраций этих ионов (Рисунок 14), что подтверждает закономерности массопереноса, описанные в предыдущем разделе.

В мембране поток однозарядных фосфат-анионов проходит через точку максимума в окрестности $\Delta\varphi' = 0.04$ В (Рисунок 15б). Этот максимум обусловлен тем, что при низких значениях $\Delta\varphi'$ концентрация анионов H_2PO_4^- в середине мембраны увеличивается с ростом $\Delta\varphi'$, но начиная примерно с 0.04 В она начинает уменьшаться в пользу анионов HPO_4^{2-} , концентрация которых увеличивается. Такое поведение обусловлено двумя факторами, которые возникают при протекании тока через мембрану. Во-первых, диссоциация H_2PO_4^- является относительно медленным процессом и не все ионы H_2PO_4^- , пересекающие межфазную границу мембрана – обедненный раствор, диссоциируют в области этой границы. Вторым фактором является доннановское исключение ионов H^+ из мембраны; это исключение усиливается с ростом плотности тока из-за уменьшения концентрации в обедненном ДС. Однако при малых значениях $\Delta\varphi'$ (< 0.04 В) концентрационная поляризация развивается очень слабо, и преобладает первый фактор. Причем, по-видимому, сильно сказывается влияние быстрого входа ионов H_2PO_4^- в мембрану, так что при малых токах (скачках потенциала) концентрация ионов H_2PO_4^- в мембране у ее левой границы увеличивается с ростом тока (Рисунок 14а). Тем не менее, второй фактор становится более выраженным с ростом j ($\Delta\varphi'$): при $j > j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ ($\Delta\varphi' > 0.04$ В) концентрация ионов H_2PO_4^- в мембране у ее левой границы уменьшается с ростом j ($\Delta\varphi'$) (Рисунок 14а). Быстрое уменьшение концентрации ионов H_2PO_4^- в АОМ у ее левой границы приводит к появлению локального максимума на концентрационном профиле этих ионов в середине мембраны. В то же время на профиле концентрации ионов HPO_4^{2-} наоборот возникает локальный

минимум; обратите внимание, что сумма эквивалентных долей ионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в АОМ примерно равна 1.

Следует отметить хорошее согласие между экспериментально измеренными и расчетными значениями парциальных токов ионов на Рисунке 15. Это подтверждает адекватность результатов моделирования и, как следствие, достоверность вышеописанных закономерностей переноса ионов соли ортофосфорной кислоты через АОМ.

3.5 Влияние скорости развертки плотности тока на форму вольтамперных характеристик анионообменных мембран в растворе KH_2PO_4

Результаты экспериментов и моделирования показали, что большое влияние на форму ВАХ исследуемой системы оказывает скорость развертки тока (Рисунок 16).

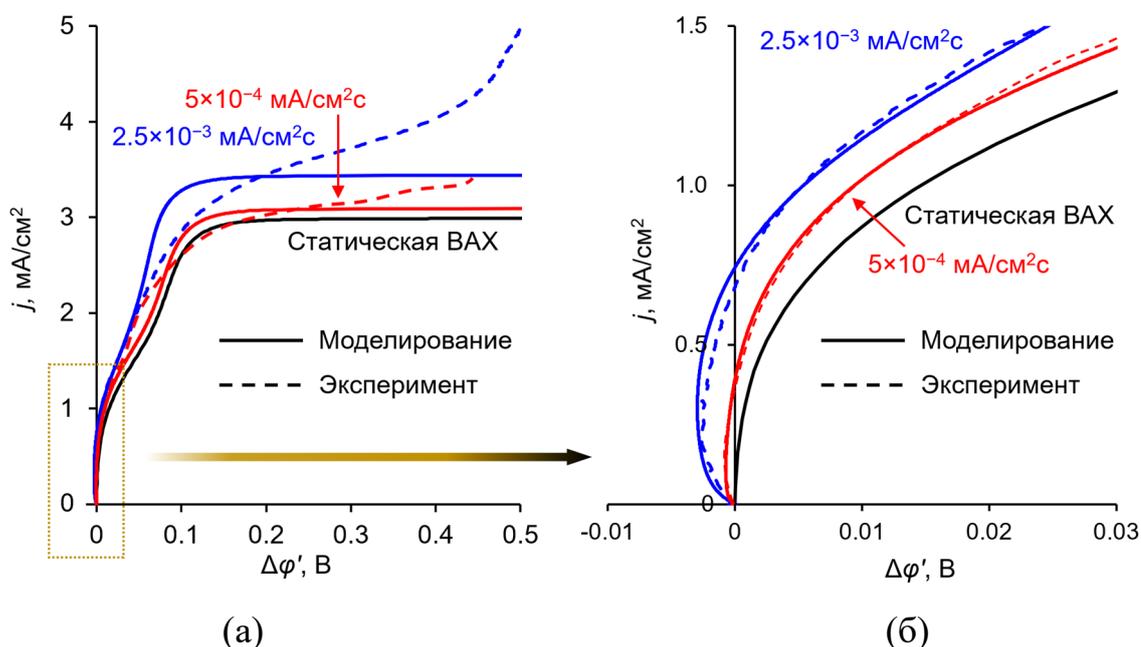


Рисунок 16 – Экспериментальные (прерывистые линии) и расчетные (сплошные линии) ВАХ мембраны АМХ в 0.02 М растворе KH_2PO_4 ($\text{pH} = 4.7$), полученные при различных скоростях развертки плотности тока (указаны возле кривых) (а); на выноске (б) показаны начальные участки этих ВАХ. Статическая ВАХ получена при бесконечно малой скорости развертки (стационарный расчет)

Расчетная статическая ВАХ на Рисунке 16 получена с помощью математической модели, описанной в Разделе 3.1, в допущении о бесконечно малой скорости развертки плотности тока (в расчетах скорость развертки была взята равной 10^{-9} мА/(см²с)). Такое допущение эквивалентно стационарному расчету, когда член $\partial c_i/\partial t$ в уравнении материального баланса (39) принимается равным нулю.

Влияние скорости развертки тока на форму ВАХ обусловлено тем, что чем больше эта величина, тем меньше времени дается системе для перехода из состояния равновесия (при нулевом токе) в состояние с заданной плотностью тока j . Быстрое увеличение плотности тока вызывает бóльшую движущую силу, приводящую к увеличению потоков ионов, в частности, протонов (Рисунок 17), исключаемых в качестве коионов из АОМ в обедненный ДС.

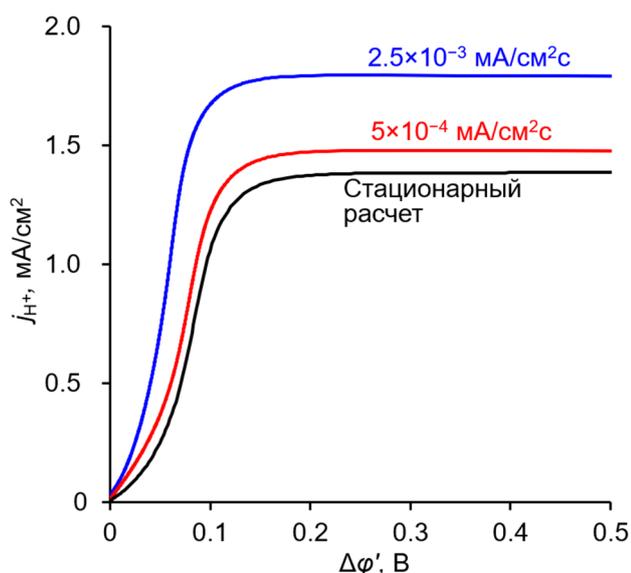


Рисунок 17 – Расчетные зависимости парциальных токов ионов H^+ в обедненном ДС (в точке, удаленной на 5 мкм от поверхности АОМ) от скачка потенциала, приложенного к системе. Расчеты выполнены для системы АМХ – 0.02 М раствор KH_2PO_4 (рН = 4.7) при различных скоростях развертки плотности тока (указана возле кривых); кривая «Стационарный расчет» получена при бесконечно малой скорости развертки

Более высокий поток протонов при большей скорости развертки тока обуславливает их более высокую концентрацию в обедненном диффузионном слое

(Рисунок 18), что снижает сопротивление этого слоя и системы в целом. Это объясняет тот факт, что увеличение скорости развертки приводит к увеличению суммарного тока на вольтамперных кривых (Рисунок 16а) и увеличению отрицательного дифференциального сопротивления на начальном участке (Рисунок 16б).

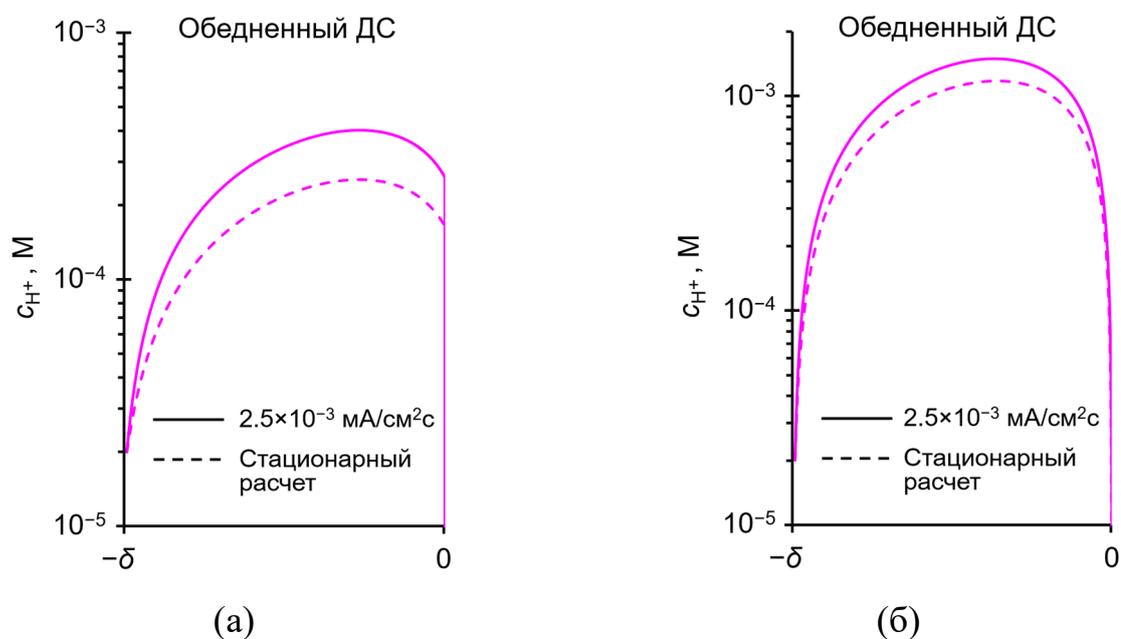


Рисунок 18 – Расчетный концентрационный профиль ионов H^+ в обедненном ДС при скачках потенциала $\Delta\phi' = 0.04 \text{ В}$ ($j \approx 1.2j_{lim}^{Lev}$) (а) и 0.3 В ($j \approx j_{lim2}$) (б). Расчеты выполнены для системы АМХ – 0.02 М раствор KH_2PO_4 ($\text{pH} = 4.7$) при бесконечно малой скорости развертки (прерывистые линии) и при развертке $2.5 \times 10^{-3} \text{ mA}/(\text{cm}^2\text{s})$ (сплошные линии)

Похожий эффект был описан в работах А. Моуа и совт. [176] для случая обессоливания раствора NaCl в электродиализной ячейке. С увеличением скорости развертки скачка потенциала плотность тока на ВАХ увеличивалась при одном и том же значении $\Delta\phi$. В системе, исследованной в [176], эффект объяснялся ограниченным временем диффузии при формировании концентрационных профилей ионов в обедненном ДС. Быстрое увеличение скачка потенциала вызывало быстрое снижение концентрации ионов соли вблизи поверхности мембраны, но вдали от мембраны концентрация изменялась с задержкой. Эта задержка составляет несколько десятков секунд. Поэтому при высоких значениях

скорости развертки сопротивление обедненного раствора оказывалось менее высоким, чем при низких значениях при заданном скачке потенциала. Это обуславливает увеличение тока через мембрану. Сопротивление мембраны практически не зависит от концентрации раствора у ее поверхности, поэтому оно не влияет на изменение ВАХ при изменении скорости развертки.

В случае растворов солей ортофосфорной кислот аналогично уменьшение сопротивления обедненного слоя определяет увеличение тока с ростом скорости развертки. Однако более важную роль в этом случае играют процессы, протекающие в мембране. С ростом скорости развертки тока усиливается задержка изменения ионного состава АОМ по сравнению со стационарным состоянием при одном и том же скачке потенциала (Рисунок 19). Это приводит к увеличению скорости генерации H^+ с увеличением скорости развертки (Рисунок 17). Большой поток ионов H^+ в обедненный слой обуславливает меньшее сопротивление системы и больший ток при заданной разности потенциалов.

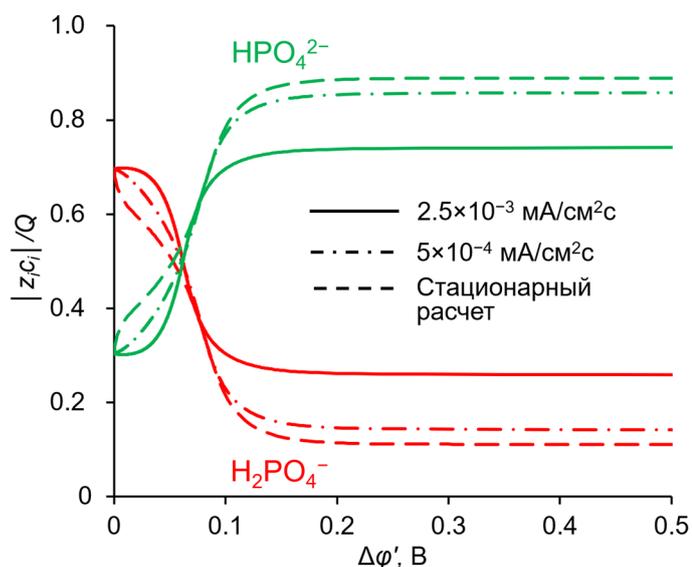


Рисунок 19 – Расчетные зависимости эквивалентной доли анионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} в середине мембраны от скачка потенциала, приложенного к системе. Расчеты выполнены для системы АМХ – 0.02 М раствор KH_2PO_4 (рН = 4.7) при различных скоростях развертки плотности тока (указана возле кривых); кривая «Стационарный расчет» получена при бесконечно малой скорости развертки

Значительные изменения концентрации ионов в мембране, вызванные протеканием электрического тока, требуют значительно больше времени, чем в случае растворов солей сильных одноосновных кислот. С уменьшением скорости развертки ВАХ исследуемой системы все ближе приближается к статической кривой (Рисунок 16), соответствующей стационарному режиму. Численное моделирование показывает, что разница исчезает, когда скорость развертки становится меньше или равной 10^{-4} мА/(см²с). В этом случае время измерения ВАХ составляет около 8 ч, тогда как для растворов типа NaCl получение аналогичной ВАХ занимает около 1 ч при скорости развертки 2.5×10^{-3} мА/(см²с).

Заключение к главе 3

Представлены экспериментальные результаты вольтамперометрии и измерения парциальных плотностей тока ионов в системе с анионообменной мембраной АМХ и 0.02 М раствором КН₂РО₄. Впервые эти результаты были количественно описаны и интерпретированы с помощью разработанной нестационарной математической модели, основанной на системе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и учитывающей протекание химических реакций переноса протона.

Показано, что в системе с АОМ и раствором соли ортофосфорной кислоты возникают две предельные плотности тока, где первый предельный ток обусловлен ростом сопротивления системы из-за существенного снижения концентрации ионов соли в обедненном растворе у поверхности мембраны.

Диссоциация однозарядных анионов ортофосфорной кислоты Н₂РО₄⁻, поступающих в АОМ со стороны обедненного раствора, обеспечивает в системе генерацию протонов. Эффект исключения Доннана приводит к высвобождению этих протонов (в качестве коионов) из АОМ в обедненный раствор, что снижает сопротивление системы и обеспечивает рост тока после наступления первого предельного состояния. Если скорость развертки тока относительно высока, то вклад протонов в перенос заряда вызывает также отрицательное

дифференциальное сопротивление. Диссоциация анионов H_2PO_4^- , протекающая в окрестности границы АОМ – обедненный раствор, замедляет формирование квазистационарных концентрационных профилей в мембране и с ростом тока накапливает в ней анионы HPO_4^{2-} . Когда эквивалентная доля последних становится близкой к 1, источник протонов, снижавший сопротивление обедненного раствора, исчерпывается, а сопротивление мембранной системы резко возрастает. Это определяет достижение второго предельного тока.

Установлено, что на форму ВАХ анионообменной мембраны в растворе соли ортофосфорной кислоты большое влияние оказывает скорость развертки тока. Роль этого параметра гораздо выше, чем в случае растворов типа NaCl , поскольку формирование квазистационарных концентрационных профилей анионов ортофосфорной кислоты в АОМ занимает гораздо больше времени. Известно, что для мембранных систем с растворами солей сильных одноосновных кислот время получения статической ВАХ требует не более 1 часа (скорость развертки $2.5 \times 10^{-3} \text{ mA}/(\text{cm}^2\text{s})$). Из-за того, что в системе с раствором KH_2PO_4 изменение ионного состава мембраны занимает значительно больше времени, то для получения статической ВАХ необходима малая скорость развертки тока (примерно $10^{-4} \text{ mA}/(\text{cm}^2\text{s})$) и время получения такой ВАХ занимает около 8 ч. Поэтому в случае фосфатсодержащих мембранных систем важно применять именно нестационарные математические модели для количественного описания экспериментальных данных и исследования закономерностей переноса ионов.

4 Особенности достижения системой анионообменная мембрана – фосфатсодержащий раствор стационарного состояния

В предыдущей главе результаты вольтамперометрии при различных скоростях развертки тока и их теоретическая интерпретация показали, что время достижения стационарного состояния в фосфатсодержащих мембранных системах значительно больше, чем в случае систем с растворами сильных одноосновных кислот. Ранее этот факт неоднократно наблюдался в экспериментальных работах, исследовавших аналогичные системы методом хронопотенциометрии [27, 33, 42, 43]. Настоящая глава фокусируется на особенностях достижения стационарного состояния системой анионообменная мембрана АМХ – 0.02 М раствор $\text{KН}_2\text{PО}_4$. В частности, анализируются временные зависимости скачка электрического потенциала на мембране и потоков анионов в интенсивных токовых режимах. Особое внимание уделяется связи нестационарного поведения вышеописанной системы с выходом по току процесса ЭД извлечения пентавалентного фосфора (ПФ). Для теоретического описания переноса анионов ортофосфорной кислоты в интенсивных токовых режимах расширены возможности математической модели [189], описанной в Разделе 3.1 (подробности представлены ниже).

4.1 Описание нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменную мембрану в интенсивных токовых режимах

В мембранных системах с растворами типа КСl предельное состояние, четко идентифицируемое по наличию плато на ВАХ и вызванное дефицитом носителей заряда в обедненном растворе у поверхности мембраны, достигается при плотностях тока $j = j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. В предыдущей главе было показано, что системе АМХ – 0.02 М $\text{KН}_2\text{PО}_4$ четко выраженное плато на ВАХ появляется при более высокой плотности тока $j = j_{\text{lim}2} \approx 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ из-за дефицита способных к быстрой диссоциации однозарядных фосфат-анионов в мембране. Поскольку двухзарядные

анионы HPO_4^{2-} диссоциируют с очень малой скоростью, рост тока свыше $j = j_{\text{lim}2}$ может быть гипотетически обеспечен электроконвекцией, каталитической диссоциацией воды и гравитационной конвекцией [79, 106, 107].

Для теоретической оценки возможности развития гравитационной конвекции в исследуемой системе было оценено число Рэлея (см. Раздел 1.3.3, уравнение (14)). Минимальная концентрация электролита, достигаемая у поверхности АОМ, близка к нулю, следовательно, плотность раствора у этой поверхности можно принять равной плотности чистой воды. Плотность объема раствора за пределами диффузионного слоя при его концентрации ~ 2.7 г/л (0.02 М KH_2PO_4) равна 1001 г/л [173]. Тогда число Рэлея, рассчитанное по уравнению (14), составляет ~ 107 , что значительно меньше, чем критическое значение 1708 . Экспериментальные данные в работах [107, 111] показывают, что если в процессе ЭД концентрация обессоленного раствора не превышает 2.9 г/л (0.02 М NaCl), то влияние гравитационной конвекции на скачок потенциала на анионообменной мембране АМХ пренебрежимо мало. На основании приведенных выше теоретических оценок и экспериментальных данных предполагается, что в системе АМХ – 0.02 М KH_2PO_4 влияние гравитационной конвекции пренебрежимо мало, и это явление в модели не учитывается.

Что касается каталитической диссоциации воды, то, согласно оценкам Н.Д. Письменской и соавт. [107], интенсивное развитие этого явления в электромембранных системах начинается при скачке потенциала в области пространственного заряда $\Delta\varphi_{\text{SCR}} \approx 0.3$ В. Примерно такие же значения $\Delta\varphi_{\text{SCR}}$ (0.30 – 0.32 В), по оценкам С.А. Мареева и соавт. [73], соответствуют началу развития неустойчивой интенсивной электроконвекции. Какой из эффектов доминирует (электроконвекция или каталитическая диссоциация воды) зависит от свойств мембраны, в первую очередь, от наличия функциональных групп, каталитически активных в отношении воды [165]. Мембрана АМХ содержит в основном четвертичные аммониевые основания, которые не являются катализаторами реакции диссоциации воды [165], а ее волнистая поверхность благоприятствует развитию электроконвекции [164]. Исходя из этих соображений,

предполагается, что в системе АМХ – 0.02 М раствор K_2HPO_4 при токах $j > j_{\text{lim}}^{\text{emp}} \approx j_{\text{lim}2}$ электроконвекция развивается раньше, чем КДВ.

Для описания электрохимического поведения исследуемой системы в сверхпределных токовых режимах модель, представленная в Главе 3, была модифицирована с целью учета электроконвективного переноса ионов. В Разделе 1.3.3 было сказано, что существует 2 подхода для учета влияния электроконвекции на перенос ионов в рамках одномерных моделей. Первый подход заключается во введении эффективных коэффициентов диффузии ионов [141–143], а второй – во введении эффективной толщины обедненного ДС [73]. Оба подхода рассматривают зависимость введенных эффективных величин от скачка потенциала в ОПЗ, $\Delta\varphi_{\text{SCR}}$. В разработанной модели был использован первый подход.

Эффективные коэффициенты диффузии, D_i^{ef} , для каждого переносимого компонента i в исследуемом растворе (см. Таблицу 2) вводятся в уравнения Нернста-Планка для обедненного ДС и описываются следующим уравнением:

$$D_i^{\text{ef}} = \alpha(\Delta\varphi_{\text{SCR}})D_i, \quad (49)$$

где D_i – коэффициент диффузии компонента i в растворе (значения даны в Таблице 4); $\alpha(\Delta\varphi_{\text{SCR}})$ – эмпирический коэффициент для учета влияния электроконвективных микровихрей в обедненном растворе вблизи поверхности мембраны:

$$\text{если } \Delta\varphi_{\text{SCR}} < \Delta\varphi_{\text{SCR}}^{\text{cr}}, \text{ то } \alpha(\Delta\varphi_{\text{SCR}}) = 1, \quad (50)$$

$$\text{если } \Delta\varphi_{\text{SCR}} \geq \Delta\varphi_{\text{SCR}}^{\text{cr}} \text{ то } \alpha(\Delta\varphi_{\text{SCR}}) = a \Delta\varphi_{\text{SCR}}^2 + b\Delta\varphi_{\text{SCR}} + c, \quad (51)$$

где скачок потенциала в ОПЗ, $\Delta\varphi_{\text{SCR}}$, рассчитывается в модели как разность значений φ в точках в мембраны на расстоянии 5 мкм от межфазной границы с обедненным ДС ($\Delta\varphi_{x=5\mu\text{m}} - \Delta\varphi_{x=-\delta}$) и в обедненном ДС на расстоянии 20 мкм от поверхности АОМ ($\Delta\varphi_{x=-20\mu\text{m}} - \Delta\varphi_{x=-\delta}$); $\Delta\varphi_{\text{SCR}}^{\text{cr}}$ критическое значение $\Delta\varphi_{\text{SCR}}$, соответствующее переходу электроконвекции в неустойчивый режим. Согласно теории электроконвективной неустойчивости Рубинштейна-Зальцмана [79], именно в этом режиме электроконвекция начинает оказывать существенное

влияние на массоперенос [79, 124, 132, 136]. В модели величина $\Delta\varphi_{SCR}^{cr}$ принимается равной 0.32 В, что примерно соответствует теоретическим оценкам Мареева и др. [73]. Значения коэффициентов a , b и c в квадратном уравнении (51) взяты такими, чтобы получить наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными значениями стационарного скачка потенциала, $\Delta\varphi_{st}$. Результирующая функция $\alpha(\Delta\varphi_{SCR})$ и значения коэффициентов a , b и c показаны на Рисунке 20.

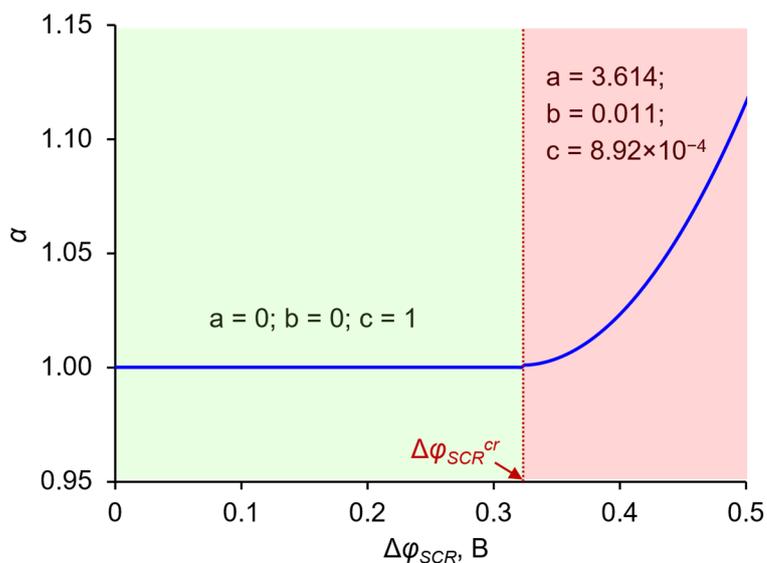


Рисунок 20 – Зависимость коэффициента α от скачка потенциала в области пространственного заряда. Значения коэффициентов a , b и c в уравнении (51) до (зеленая область) и после (розовая область) достижения системой критического значения $\Delta\varphi_{SCR}^{cr}$ показаны на рисунке

Параметры $\Delta\varphi_{SCR}^{cr}$ и коэффициенты a , b и c , которые в совокупности описывают интенсивность электроконвективного переноса ионов в исследуемой системе, являются единственными подгоночными параметрами разработанной модели. Остальные входные параметры могут быть найдены из результатов независимых экспериментов или оценены численно (см. Раздел 3.1.2).

В вышеописанной расширенной версии модели основные уравнения переноса, граничные условия, входные параметры и численные методы решения краевой задачи остаются теми же, что и в модели, описанной в Разделе 3.1

С помощью экспериментальной установки и методики, описанных в Разделе 2.2.4, были получены ХП анионообменной мембраны АМХ в 0.02 М растворе KH_2PO_4 ($\text{pH} = 4.7$) при различных плотностях тока (Рисунок 21). Расширенная модель позволила количественно описать эти экспериментальные данные, включая те, что получены при токах $j > j_{\text{lim}2}$.

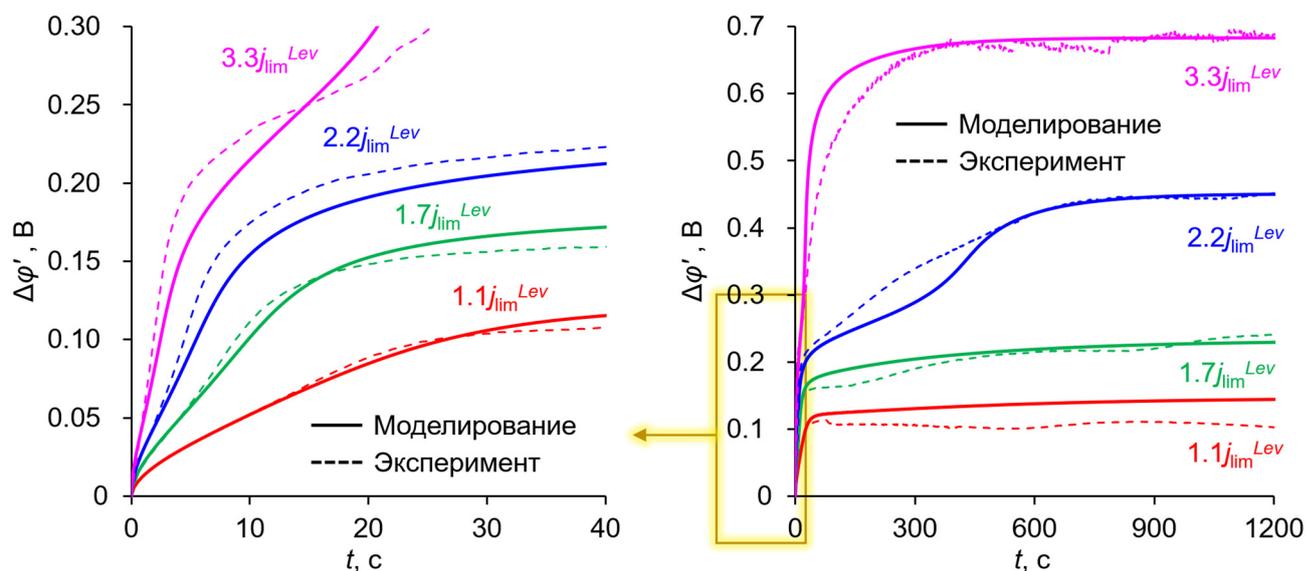


Рисунок 21 – Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (прерывистые линии) ХП мембраны АМХ в растворе 0.02 М KH_2PO_4 ($\text{pH} = 4.7$) при различных плотностях тока, нормированных на предельную плотность тока $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (указана около кривых). На вставке слева показан начальный участок ХП

На Рисунке 21 видно, что вне зависимости от величины плотности протекающего тока исследуемая система приходит в состояние, близкое к стационарному, примерно спустя 20 минут. Согласно результатам моделирования, системе требуется около 30 минут, чтобы полностью достичь стационарного состояния, а разница между значениями $\Delta\phi'$ при $t = 20$ мин и $t = 30$ мин составляет всего 1 мВ. Однако такое длительное время в разы больше того времени, которое требуется для достижения стационарного состояния мембранным системам с растворами солей сильных одноосновных кислот [42, 47, 143].

В условиях, когда электроконвекция не развивается в системе (при $j = 1.7j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$), существенные изменения эффективных чисел переноса основных переносчиков тока в обедненном ДС (ионов H^+ и H_2PO_4^-) происходят в течение

первых 40 с после включения тока (Рисунок 22а). Спустя это время дальнейшее изменение значений T_i не существенное. Аналогичная картина наблюдается при плотностях тока $j = 2.2j_{lim}^{Lev}$, с той лишь разницей, что при $t \approx 300$ с электроконвекция немного (примерно на 8 %) увеличивает поток анионов $H_2PO_4^-$, поступающих в АОМ, и снижает скорость их диссоциации (Рисунок 22в).

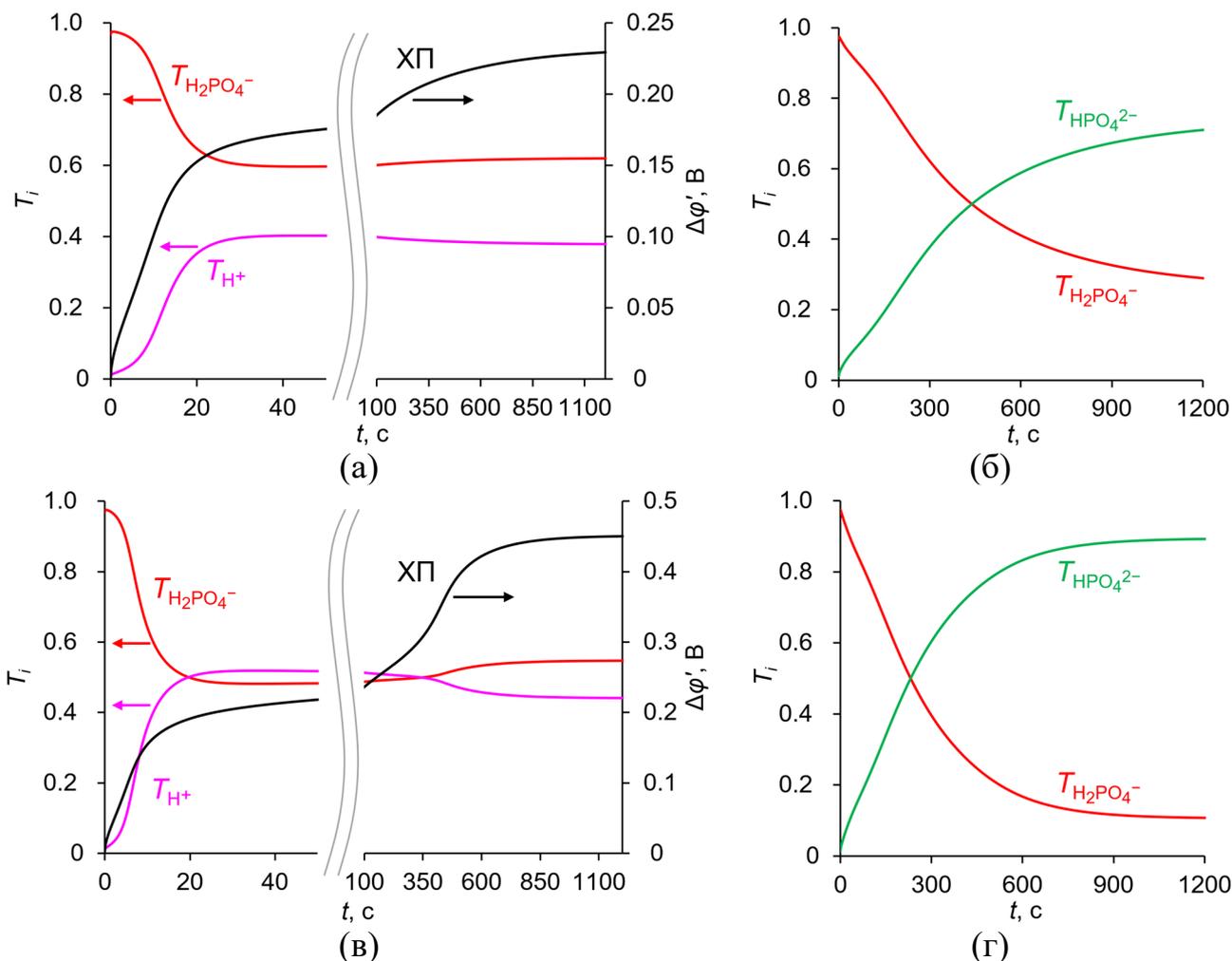


Рисунок 22 – Расчетные ХП (а, в), а также зависимости эффективных чисел переноса ионов (уравнение 28) от времени, $T_i(t)$. Зависимости $T_i(t)$ на рисунках (а) и (в) рассчитаны в обедненном ДС на расстоянии 0.2 мкм от АОМ; на рисунках (б) и (г) – в обогащенном ДС на том же расстоянии от АОМ. Численные расчеты проведены для плотностей тока $j = 1.7j_{lim}^{Lev}$ (а, б) и $j = 2.2j_{lim}^{Lev}$ (в, г)

Однако достижение стационарного состояния в обогащенном ДС на выходе из АОМ требует гораздо больше времени, около 20 мин. Основными переносчиками тока в обогащенном ДС являются ионы $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} . Вне

зависимости от наличия или отсутствия электроконвекции числа переноса этих ионов заметно меняются на протяжении всего времени пропускания тока, вплоть до момента достижения стационарного состояния (Рисунки 22б и 22г). Это указывает на то, что длительное время выхода исследуемой электромембранной системы в стационарное состояние обусловлено процессами, протекающими в АОМ.

В предыдущей главе было показано, что с ростом плотности тока в системе происходит уменьшение концентрации ионов в растворе с одной стороны мембраны и увеличение с другой стороны. Эти изменения концентрации приводят к усилению эффекта доннановского исключения ионов H^+ и, как следствие, к увеличению рН порового раствора АОМ, что в свою очередь приводит к изменению соотношения ионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} в мембране. Аналогичные процессы наблюдаются в системе с течением времени при постоянной плотности тока (Рисунок 23). Вышеуказанные процессы занимают значительно больше времени, чем небольшие изменения концентрации коионов в мембране, происходящие при концентрационной поляризации мембраны в случае солей сильных одноосновных кислот [143].

Таким образом, более медленное достижение стационарного состояния мембранными системами с фосфатсодержащими растворами по сравнению с системами с солями сильных одноосновных кислот объясняется двумя причинами: (1) более значительное изменение ионного состава мембраны при протекании тока; (2) меньшая подвижность крупных анионов ортофосфорной кислоты в мембране по сравнению с анионами одноосновных кислот (Cl^- , NO_3^-). Если при концентрационной поляризации АОМ, вызванной протеканием тока, происходят лишь незначительные изменения концентраций ионов соли одноосновной кислоты в мембране (на уровне нескольких процентов от емкости мембраны – из-за сорбции/десорбции коионов) [143], то в случае соли многоосновной кислоты изменения концентраций анионов могут быть близкими к величине емкости мембраны (Рисунок 23а).

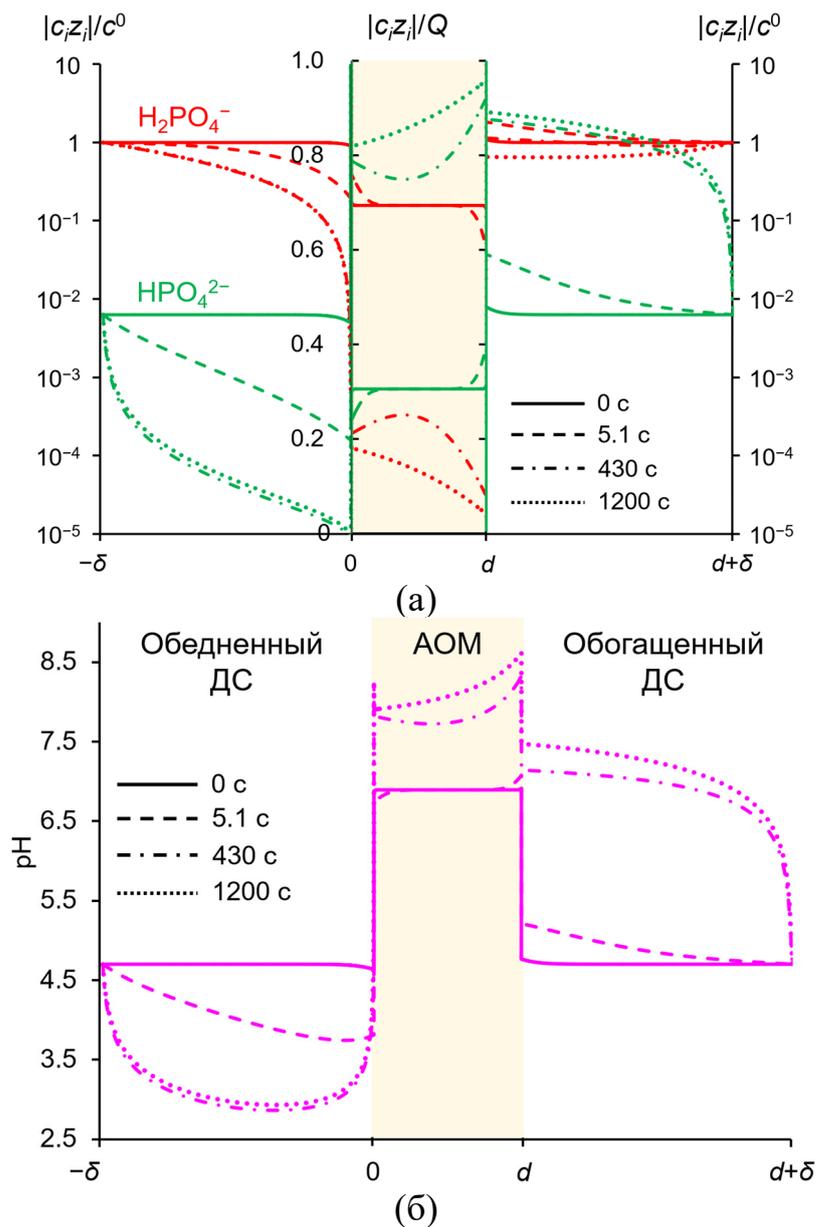


Рисунок 23 – Расчетные концентрационные профили анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} (а), а также профили pH (б) в АОМ и прилегающих ДС. Расчеты выполнены для системы АМХ – 0.02 М раствор KH_2PO_4 (pH = 4.7) при плотности тока $j = 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ в разные моменты времени t (0 с, 5.1 с, 430 с и 1200 с). На рисунке (а) концентрации ионов в ДС нормированы на концентрацию электролита в объеме раствора, c^0 , и представлены логарифмическом масштабе; в мембране – нормированы на концентрацию фиксированных групп АОМ, Q , и представлены в линейном масштабе

Рисунок 24 показывает разницу между результатами моделирования с использованием модели, описанной в Главе 3, и ее расширенной версии. Первая модель ограничена значениями тока, при которых электроконвекция не развивается. Это токи, соответствующие условию $\Delta\varphi_{SCR} < \Delta\varphi_{SCR}^{cr}$ (примерно при $j < 2.2j_{lim}^{Lev}$). То есть результаты моделирования ХП при $j = 1.1j_{lim}^{Lev}$ и $1.7j_{lim}^{Lev}$ с использованием обеих версий моделей одинаковые. Из Рисунка 21 также ясно, что новая модель количественно описывает ХП при $\Delta\varphi_{SCR} > \Delta\varphi_{SCR}^{cr}$, а именно при токах $j = 2.2j_{lim}^{Lev}$ и $j = 3.3j_{lim}^{Lev}$. При таких токах модель, не учитывающая электроконвективный перенос, не позволят описать выход системы в стационарное состояние; вместо этого расчетное значение скачка потенциала стремится к бесконечности (Рисунок 24).

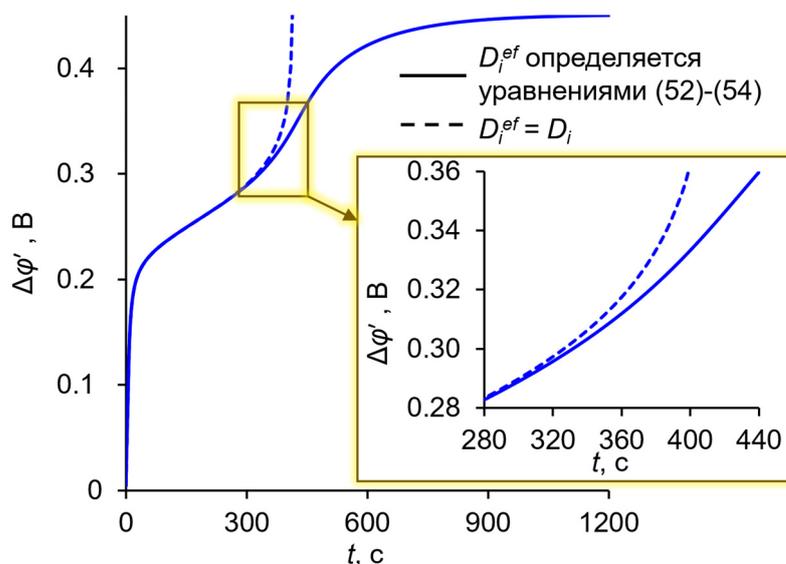


Рисунок 24 – ХП мембраны АМХ в растворе 0.02 М KH_2PO_4 при плотности тока $j = 2.2j_{lim}^{Lev}$. Расчеты выполнены с использованием расширенной модели, учитывающей электроконвективный перенос ионов (D_i^{ef} определяется уравнениями (49)–(51)), и модели, описанной в Главе 3, не учитывающей электроконвекцию ($D_i^{ef} = D_i$)

При увеличении скачка потенциала во всем диапазоне его изменений в проведенных экспериментах увеличение значения D_i^{ef} происходит всего на 12.5 %. Однако этого достаточно для достижения системой стационарного состояния. В

этом состоянии уменьшение концентрации ионов у поверхности мембраны, вызванное разницей чисел переноса ионов в мембране и в растворе, компенсируется: (1) диффузией ионов из объема раствора, (2) генерацией новых носителей заряда (ионов H^+) при диссоциации анионов ортофосфорной кислоты и (3) электроконвекцией, которая способствует доставке ионов из объема раствора к поверхности мембраны.

Расширенная модель ограничена значениями электрического тока, при которых не происходит диссоциация воды с каталитическим участием фиксированных групп АОМ. Согласно экспериментам по импедансной спектроскопии, описанным в [32], каталитическая генерация ионов H^+ и OH^- становится возможной в системе АМХ / 0.02 М KH_2PO_4 при $\Delta\phi' > 0.3$ В; интенсивная КДВ начинается при $\Delta\phi' > 0.6$ В. Исходя из этих данных, интенсивного развития КДВ в исследуемой системе можно ожидать только в случае, когда $j = 3.3j_{lim}^{Lev}$. Аналогичные оценки были получены в работах [28, 107, 198].

4.2 Изменение во времени потоков анионов ортофосфорной кислоты в процессе электродиализа при постоянном токе

В Разделе 4.1 было показано, что по мере достижения исследуемой мембранной системой стационарного состояния эквивалентная доля двухзарядных фосфат-анионов в АОМ увеличивается (Рисунок 23а). Это приводит к тому, что при фиксированной плотности тока доля тока, переносимого через АОМ анионами HPO_4^{2-} , со временем увеличивается, а доля тока, переносимого $H_2PO_4^-$, уменьшается (Рисунки 25а и 25б).

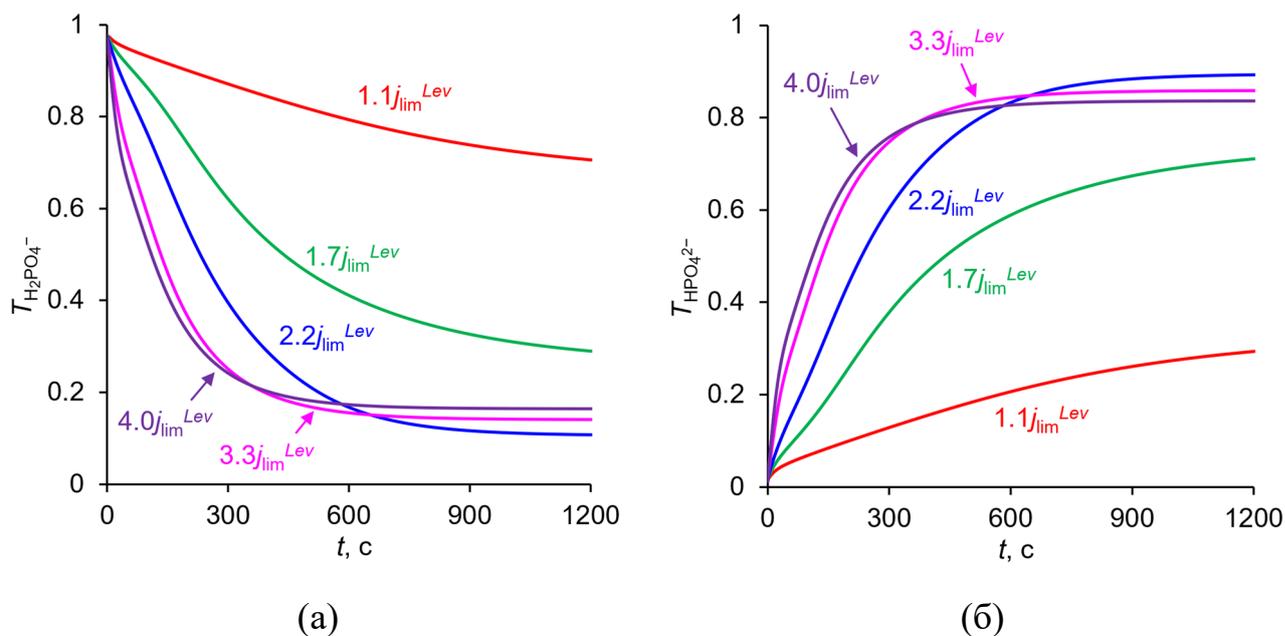


Рисунок 25 – Зависимости эффективных чисел переноса анионов H_2PO_4^- (а) и HPO_4^{2-} (б) от времени, рассчитанные в обогащенном ДС на расстоянии 0.2 мкм от мембраны. Расчеты проведены для системы АМХ – 0.02 М KH_2PO_4 при различных плотностях тока (указаны около кривых)

Один моль двухзарядных анионов HPO_4^{2-} несет вдвое больше электрического заряда, чем один моль однозарядных анионов H_2PO_4^- . Однако количество ПФ, переносимого обоими анионами, одинаковое. По этой причине увеличение во времени доли тока, переносимого анионами HPO_4^{2-} , приводит к уменьшению плотности потока пятивалентного фосфора, $J_{\text{ПФ}}$, в обогащенном ДС и, как следствие, снижению выхода ПФ по току, $\eta_{\text{ПФ}}$ (Рисунки 26а и 26б). Значение $J_{\text{ПФ}}$ определяется как сумма плотностей потоков молекул и ионов раствора, содержащих ПФ, $J_{\text{H}_x\text{PO}_4^{3-x}}$:

$$J_{\text{ПФ}} = J_{\text{H}_3\text{PO}_4} + J_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + J_{\text{HPO}_4^{2-}} + J_{\text{PO}_4^{3-}}. \quad (52)$$

Значения $\eta_{\text{ПФ}}$ рассчитаны с использованием следующего уравнения:

$$\eta_{\text{ПФ}} = FJ_{\text{ПФ}} / j. \quad (53)$$

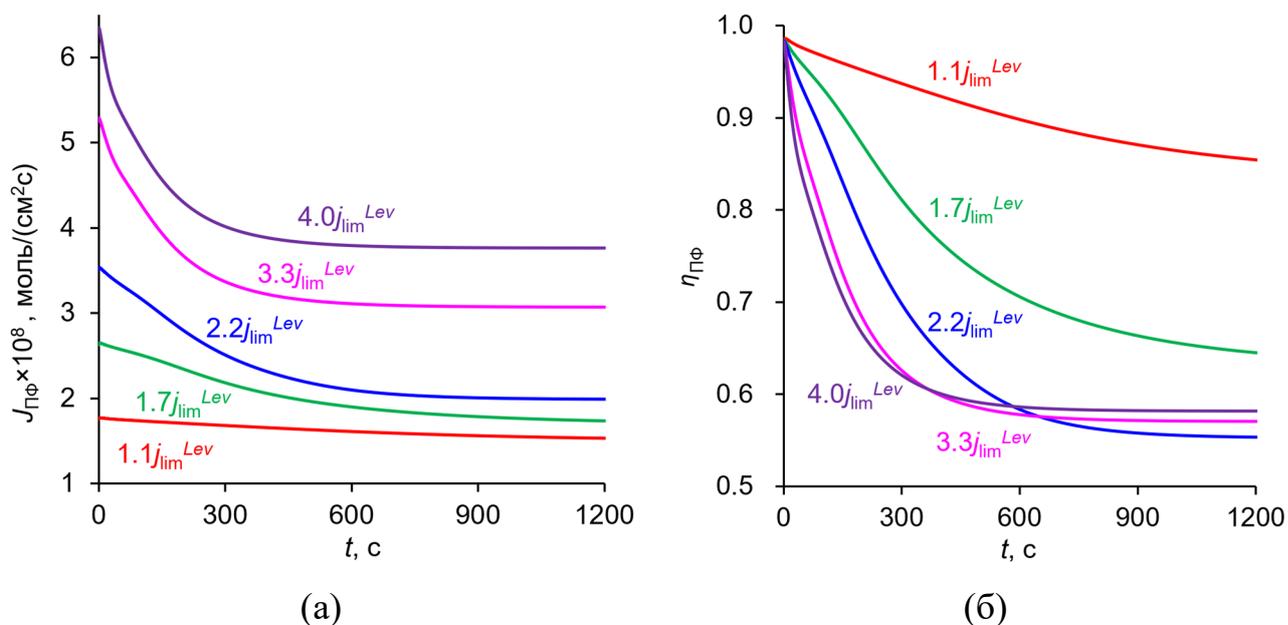


Рисунок 26 – Зависимости плотностей потока ПФ (а) и выходов ПФ по току (б) от времени, рассчитанные в обогащенном ДС на расстоянии 0.2 мкм от мембраны.

Расчеты проведены для системы АМХ – 0.02 М KH_2PO_4 при различных плотностях тока (указаны около кривых)

На Рисунке 26б показано, что в зависимости от плотности тока в системе снижение выхода ПФ по току после 20 минут процесса ЭД варьируется от 12 % (при $1.1j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$) до 43 % (при $2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$). Такие потери могут быть весьма существенными для практики ЭД извлечения фосфора из фосфатсодержащих растворов. В начальный момент времени после включения тока значение $\eta_{\text{ПФ}}$ близко к единице (Рисунок 26б). Это объясняется тем, что в равновесии с 0.02 М раствором KH_2PO_4 эквивалентная доля двухзарядных анионов HPO_4^{2-} в мембране мала, а большая часть фосфора переносится однозарядными анионами H_2PO_4^- . Однако концентрационная поляризация АОМ увеличивается со временем после подачи электрического тока, что приводит к увеличению доли HPO_4^{2-} в переносе заряда. Когда система достигает стационарного состояния, значение $\eta_{\text{ПФ}}$ может быть меньше 0.6, как в случае $j = 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$.

Можно отметить, что при $j = 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ значение $\eta_{\text{ПФ}}$ достигает своего минимума. Эта тенденция коррелирует с изменением чисел переноса анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в обогащенном ДС с ростом плотности тока (Рисунок 25): при

$j = 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ значения $T_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ достигают своего минимума, а $T_{\text{HPO}_4^{2-}}$ – своего максимума, когда $t > 700$ с. Причиной такого поведения является электроконвекция, которая появляется при $j = 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ и далее усиливается с ростом тока. Электроконвективное перемешивание раствора в обедненном ДС увеличивает поток однозарядных анионов H_2PO_4^- , поступающих в АОМ, и снижает скорость их диссоциации. Важно иметь в виду, модель не учитывает КДВ, которая может происходить при $j \geq 3.3j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ и снижать выход ПФ по току [28, 39].

Из результатов моделирования следует, что непрерывный ЭД при постоянном токе, осуществляемый в стационарных условиях, характеризуется относительно низкими выходами фосфора по току при высоких плотностях тока. Этот результат согласуется с экспериментальными оценками значения $\eta_{\text{ПФ}}$ представленными в обзорах [13, 199]. Зачастую при проведении теоретической оценки параметров процесса ЭД извлечения фосфора авторы не учитывают возможный перенос двухзарядных фосфатов в мембране. Это приводит к тому, что экспериментальный выход ПФ по току оказывается ниже ожидаемого. В Разделе 1.2 было сказано, что проведение ЭД в порционном режиме (при быстром обессоливании небольших объемов растворов) [8, 53, 54] или в режиме пульсирующего электрического поля [22, 26] позволяет добиться более высоких выходов по току и степени извлечения фосфора, чем при непрерывном ЭД. По-видимому, в этих двух режимах процесс протекает в нестационарных условиях, когда поток ПФ не достигает крайне низких значений, характерных для стационарного режима.

Таким образом, результаты, представленные в данной работе, не только расширяют знания о механизмах переноса фосфора в электромембранных системах, но и дают полезные сведения, которые могут быть учтены в прикладных задачах оптимизации ЭД фосфатсодержащих растворов.

Заключение к главе 4

Впервые разработана одномерная математическая модель, описывающая нестационарный перенос анионов ортофосфорной кислоты через анионообменную

мембрану с учетом реакций переноса протона и электроконвекции. С использованием данной модели количественно описаны экспериментальные хронопотенциограммы анионообменной мембраны Neosepta AMX в 0.02 М растворе KH_2PO_4 полученные в интенсивных токовых режимах. Анализ экспериментальных хронопотенциограмм и их теоретическая интерпретация с помощью разработанной модели показали, что в случае фосфатсодержащих растворов реакции переноса протона, происходящие с участием анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , существенно замедляют переход мембранной системы в стационарное состояние. Согласно моделированию, для достижения системой состояния, близкого к стационарному, требуется около 20 минут.

Установлено, что после подачи постоянного тока концентрация и поток двухзарядных анионов HPO_4^{2-} в АОМ увеличивается с течением времени. Это снижает выход пятивалентного фосфора по току, $\eta_{\text{ПФ}}$. В начальный момент времени после включения тока значение $\eta_{\text{ПФ}}$ близко к единице, но при достижении системой стационарного состояния значение $\eta_{\text{ПФ}}$ может быть меньше 0.6.

Результаты исследования показывают, что представляет интерес уделить гораздо больше внимания нестационарным процессам ЭД извлечения фосфора. С этой точки зрения перспективным представляется порционный режим ЭД с быстрым обессоливанием небольших объемов раствора, когда система не достигает стационарного состояния. Также необходимо дополнительно исследовать режим пульсирующего электрического поля и другие режимы ЭД, способные поддерживать систему в нестационарном состоянии, тем самым обеспечивая более высокие выходы фосфора по току.

5 Осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны при электродиализе растворов, содержащих фосфат-анионы и катионы жесткости

подавляющее большинство перерабатываемых природных и промышленных растворов является многокомпонентными и содержит ионы жесткости или переходные металлы, которые создают риск осадкообразования в камерах электродиализаторов [23, 200, 201]. Этот риск является ожидаемым при обработке нейтральных или щелочных растворов, содержащих двух- и трехзарядные анионы ортофосфорной кислоты, которые склонны к выпадению в осадок [202, 203]. Поэтому исследователи, изучающие прикладные аспекты ЭД, корректируют pH обрабатываемых фосфатсодержащих растворов, чтобы избежать осадкообразования и повысить эффективность ЭД [154, 200, 204]. Однако некоторые авторы сообщают о фаулинге КОМ и АОМ при электродиализной обработке фосфатсодержащих растворов с pH 4-6 [26, 154, 205]. При таких значениях pH исходный раствор содержит преимущественно однозарядные фосфат-анионы (Рисунок 8), не склонные к осаждению. Многие исследователи [154, 206] в качестве основной причины осадкообразования рассматривают генерацию ионов H^+ и OH^- в результате КДВ. Подробно взаимосвязь процессов КДВ и фаулинга ИОМ описана в Разделе 1.4.

В практике ЭД принято считать, что процесс следует проводить при плотности тока $\leq 90\%$ от предельной плотности тока [16]. В данном случае имеется в виду эмпирически определяемая величина j_{lim}^{emp} [45]. Для использования токов $j < 0.9 j_{lim}^{emp}$ имеются две основные причины: (1) наличие плато на ВАХ определяет резкий рост сопротивления мембранного пакета при малом превышении током величины j_{lim}^{emp} , что ведет к значительному росту энергозатрат при $j \geq j_{lim}^{emp}$; (2) в области плато может достигаться критическое значение скачка потенциала на границе мембрана – обедненный раствор, при котором начинается интенсивная КДВ, приводящая к снижению выхода целевого компонента по току и осадкообразованию.

Как было показано в Главе 3, в случае ЭД фосфатсодержащих растворов генерация ионов H^+/OH^- может происходить при любых плотностях тока (включая $j < j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$) по механизму «диссоциации кислоты» [28]. Однако влияние этого механизма на процессы фаулинга ИОМ при ЭД растворов солей многоосновных кислот до сих пор не изучено.

В связи с этим данная глава фокусируется на теоретической и экспериментальной проверке гипотезы о том, что явление «диссоциации кислоты» может спровоцировать осаждение труднорастворимых фосфатсодержащих веществ на поверхности АОМ при плотностях тока $j < j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, т.е. в диапазоне токов, который считается безопасным для ЭД обработки растворов.

5.1 Исследуемая система и постановка экспериментов

В качестве исследуемой мембраны была взята гетерогенная АОМ МА-41П («Щекиноазот», Россия). Мембрану производят методом прокатки из смеси молотой анионообменной смолы АВ-17-2 и полиэтилена низкого давления. Технология изготовления и характеристики такой мембраны описаны, например, в работе [165]. Некоторые из этих характеристик представлены в Таблице 6.

Таблица 6. Некоторые характеристики исследуемой мембраны МА-41П

Ионообменная матрица	ПС+ДВБ*
Фиксированные группы	преимущественно $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Толщина (d) в 0.02 М растворе KH_2PO_4 , мкм	510 ± 10
Обменная емкость в набухшем состоянии, моль/л мембраны	1.0 ± 0.1
Влагосодержание в 0.02 М растворе KH_2PO_4 , %	48 ± 3

* ПС – полистирол; ДВБ – дивинилбензол

Мембрана МА-41П имеет оптимизированные геометрические параметры гетерогенности поверхности, а ее транспортные характеристики близки к характеристикам гомогенной мембраны Neosepta AMX (Astom, Japan). Кроме того, предварительные эксперименты показали, что МА-41П меньше деформируется при

эксплуатации в фосфатсодержащих растворах в сравнении с тонкими гомогенными мембранами. Ионообменный материал мембраны МА-41П содержит всего 2% сшивающего агента (ДВБ), что приводит к высокой степени набухания и снижает стерические затруднения при переносе крупных сильногидратированных фосфат-анионов.

В исследовании использовалась ранее описанная лабораторная четырехкамерная ЭД ячейка (Раздел 2.2.4, Рисунок 11б). Исследуемой АОМ служила мембрана МА-41П, а в качестве вспомогательной КОМ была взята Ralex СМН (Mega a.s., Чехия). Характеристики последней подробно описаны в работе [207]. Так же, как и в предыдущих экспериментах, основной интерес представляет область ячейки, ограниченная пунктирной красной линией на Рисунке 11б. Ток направлен таким образом, что раствор, прилегающий к исследуемой мембране (МА-41П), обогащен ионами с правой стороны и обеднен с левой. Далее камеры ячейки с этими растворами условно названы камерой концентрирования (КК) и камерой обессоливания (КО) соответственно. В ходе экспериментов в обеих камерах прокачивался раствор KH_2PO_4 с концентрацией 0.045 М и рН 4.5 ± 0.1 . В 3-часовом и 10-часовом экспериментах в тракт концентрирования добавлялся CaCl_2 с концентрацией 0.001 М для инициирования осадкообразования соединений, содержащих фосфат-анионы и катионы кальция. Сопоставимые концентрации фосфатов и ионов кальция содержатся в золе осадка сточных вод, выщелоченной H_2SO_4 [208]; растворах мочи [172]; сладкой сыворотке [209]; сточных водах молочной промышленности [168] и животноводства [169], а также в других растворах, перерабатываемых электромембранными методами. Концентрации молекул и анионов ортофосфорной кислоты в исследуемом растворе даны в Таблице 7.

Таблица 7. Молярная (для молекул), М, и эквивалентная (для ионов), моль-экв/л, концентрации компонентов 0.045 М раствора KH_2PO_4 при рН = 4.5

H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	OH^-	H^+	K^+
4.42×10^{-3}	4.47×10^{-2}	1.79×10^{-4}	3.59×10^{-12}	$10^{-9.5}$	$10^{-4.5}$	4.49×10^{-2}

Объем растворов, циркулирующих в трактах обессоливания и концентрирования, был достаточно большим (по 1 л в каждом тракте), чтобы избежать изменения концентрации во время длительных экспериментов. В электродных камерах прокачивался 0.2 М раствор КСl, а его объем в соответствующих трактах был равен также 1 л.

ВАХ исследуемой мембраны МА-41П регистрировали с помощью вышеописанной лабораторной четырехкамерной ЭД ячейки при линейной скорости развертки плотности тока 2.5×10^{-3} мА/(см²с).

ХП исследуемой АОМ регистрировали в течение 3-х и 10-и часов при четырех различных плотностях тока: 0.7 мА/см² ($0.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$), 1.75 мА/см² ($0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$), 3.51 мА/см² ($1.0j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$) и 5.26 мА/см² ($1.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$); теоретическое значение предельной плотности тока в исследуемой системе $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 3.51$ мА/см² (рассчитано с помощью уравнения Левека (27)). Относительно большая продолжительность измерений была необходима для достижения квазистационарного режима процесса ЭД и получения заметного количества осадка на поверхности мембраны. Для обнаружения осадка помимо хронопотенциометрии использовалась также сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) в комбинации с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС).

5.2 Теоретическое описание переноса катионов жесткости при моделировании электродиализа многокомпонентных фосфатсодержащих растворов

Для теоретического прогнозирования фаулинга в исследуемой системе в разработанной математической модели (см. Раздел 3.1) был учтен перенос еще одного (восьмого) компонента раствора – катионов Ca²⁺. В соответствии с условиями эксперимента (см. Раздел 5.1) концентрация этих катионов мала по сравнению с концентрацией однозарядных катионов K⁺; последние не образуют труднорастворимых соединений с другими компонентами раствора. Относительно низкая концентрация ионов Ca²⁺ позволяет пренебречь их присутствием при

расчете распределения электрического потенциала (предполагается, что эти ионы не являются потенциалопределяющими) и распределения концентраций всех остальных ионов раствора (Таблица 7). Эти расчеты проводятся путем численного решения краевой задачи на основе уравнений Нернста-Планка-Пуассона, описанной в Разделе 3.1. После этих расчетов распределение концентрации катионов Ca^{2+} в обогащенном ДС находится с использованием аналитического решения уравнений Нернста-Планка, полученного в предположении локальной электронейтральности [210]. Согласно этому решению, концентрация иона i в обогащенном растворе у поверхности мембраны ($c_{i,s}^{II}$, Рисунок 5) зависит от его концентрации в объеме раствора (c_i^0) следующим образом:

$$c_i^{II} = c_i^0 \left(1 + j / j_{\text{lim}}^{Lev} \right). \quad (54)$$

Результаты моделирования, полученные в квазистационарном режиме, показывают, что при плотности тока, близкой к j_{lim}^{Lev} , профили концентрации конкурирующих ионов в обогащенном ДС линейны, а уравнение (54) выполняется, что согласуется с аналитическим решением [210].

В применяемой в данной работе модели уравнение (54) используется для расчета концентрации катиона Ca^{2+} в обогащенном растворе на поверхности мембраны, что необходимо для прогнозирования образования осадка.

5.3 Вольтамперные характеристики и предельные плотности тока

Имеется существенное различие в форме ВАХ АОМ, полученных в умеренно концентрированных растворах соли сильной одноосновной кислоты (например, NaCl) и соли многоосновной кислоты (например, KH_2PO_4) (Рисунок 27а). В случае NaCl эмпирическая предельная плотность тока j_{lim}^{emp} очень близка к j_{lim}^{Lev} . Однако это не относится к случаю с раствором KH_2PO_4 , где j_{lim}^{emp} примерно вдвое больше значения j_{lim}^{Lev} , а наклонное плато в окрестности j_{lim}^{Lev} практически не обнаруживается (Рисунок 27). Причины такой формы ВАХ мембраны МА-41П в 0.045 М растворе KH_2PO_4 те же, что и в случае системы АМХ – 0.02 М KH_2PO_4 (см.

Главу 3). При токах $j \approx 0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ начинается интенсивное образование ионов H^+ по механизму «диссоциации кислоты» с последующим их высвобождением в обедненный ДС. Это компенсирует рост сопротивления последнего, вызванный уменьшением концентрации KH_2PO_4 у поверхности мембраны с увеличением плотности тока. В результате форма ВАХ в окрестности $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ близка к линейной (Рисунок 27). Кроме того, с ростом тока увеличивается эквивалентная доля анионов HPO_4^{2-} в АОМ (Рисунок 28). Когда эта доля близка к единице, диссоциация H_2PO_4^- затрудняется: продукты диссоциации не могут покинуть зону реакции, так как емкость мембраны уже насыщена. При токе, соответствующем насыщению мембраны анионами HPO_4^{2-} , на ВАХ образуется второе (ярко выраженное) наклонное плато.

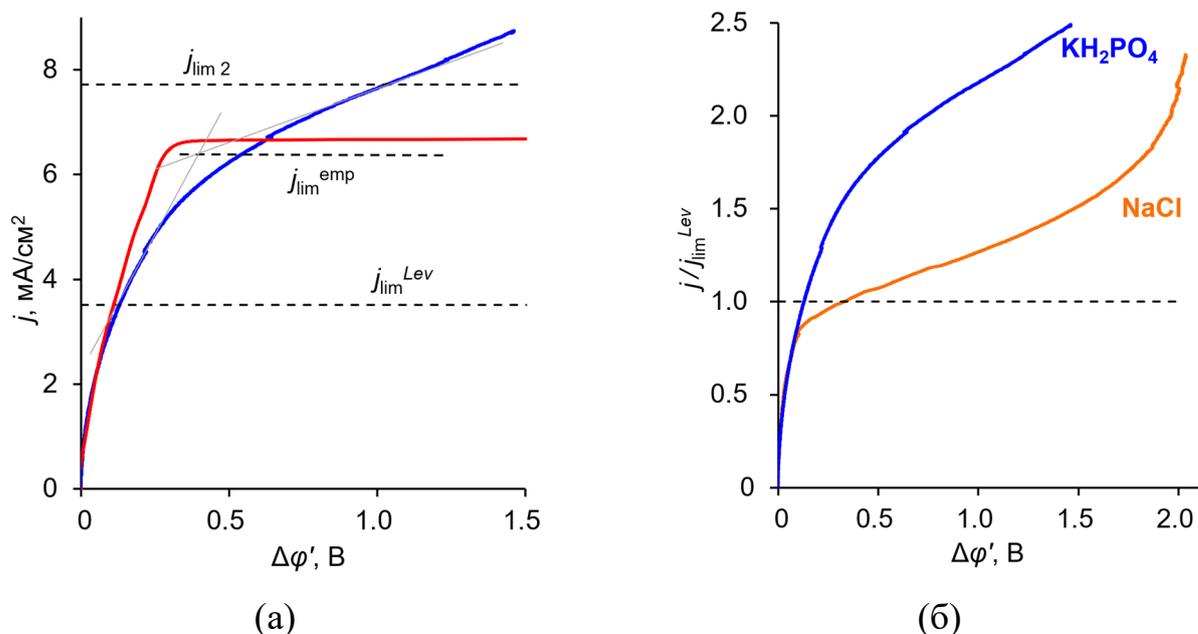


Рисунок 27 – Экспериментальная (синяя) и расчетная (красная) ВАХ мембраны МА-41П в 0.045 М растворе KH_2PO_4 (а); сравнение той же экспериментальной ВАХ, представленной в координатах $j/j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} - \Delta\phi'$, с ВАХ мембраны МА-41П в 0.02 М растворе NaCl (б). Прерывистые горизонтальные линии показывают значения предельных плотностей тока: $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 3.51 \text{ mA/cm}^2$ (уравнение (27)), $j_{\text{lim}}^{\text{emp}} = 6.4 \text{ mA/cm}^2$ (найдена по точке пересечения касательных (а)), $j_{\text{lim}2} = 7.72 \text{ mA/cm}^2$ (уравнение (30)). Экспериментальные данные для случая раствора NaCl взяты из работы [165]. Все представленные ВАХ получены при скорости развертки плотности тока $2.5 \times 10^{-3} \text{ mA/(cm}^2\text{s)}$

Расчеты с помощью разработанной модели показывают, что при плотностях тока в 1.5–2 раза превышающих значение j_{lim}^{Lev} концентрация ионов Ca^{2+} в обогащенном растворе у поверхности мембраны увеличивается в 2–3 раза относительно концентрации в объеме раствора (уравнение (5)). При тех же условиях концентрация анионов HPO_4^{2-} и OH^- может увеличиться на 2–3 порядка (Рисунок 28).

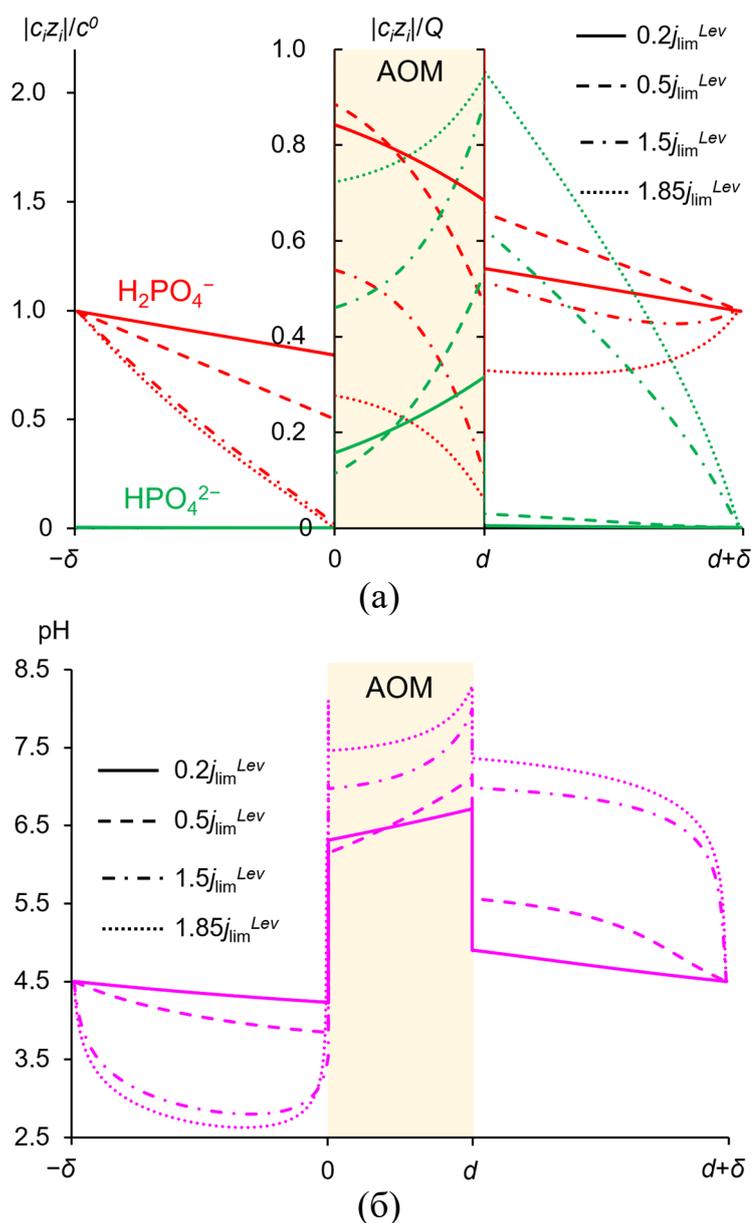


Рисунок 28 – Расчетные концентрационные профили анионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} (а) и профили рН (б) в АОМ и прилегающих ДС при различных плотностях тока ($j/j_{lim}^{Lev} = 0.2, 0.5, 1.5$ и 1.85). Расчеты проведены для системы МА-41П – 0.045 М KH_2PO_4 (рН = 4.5)

Уравнения и предположения, используемые в разработанной модели, ограничивают ее применимость токами, которые могут быть обеспечены электродиффузионной доставкой ионов к мембране через диффузионный слой и диссоциацией анионов H_2PO_4^- с образованием HPO_4^{2-} и H^+ . После достижения $j_{\text{lim}2}$ гипотетически могут появиться новые носители заряда за счет диссоциации кислоты на третьей ступени с образованием трехзарядных анионов PO_4^{3-} (реакция (24)) [47, 59]. Однако, как отмечалось в Главе 3 в случае раствора KH_2PO_4 , при низком pH (в данном случае 4.5) третья ступень невозможна из-за того, что реакция (24) затруднена малым значением константы скорости диссоциации $k_3=5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Для осуществления этой реакции требуются очень большие скачки потенциала. В системе МА-41П – 0.045 М KH_2PO_4 (pH = 4.5) уже при $j = 1.85j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ расчетное значение $\Delta\varphi'$ составляет 3.3 В, а при $j = 1.9j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ – 25 В. Фактически в исследуемом случае модель теряет адекватность примерно при $j = 1.8j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$; эта плотность тока существенно ниже $j_{\text{lim}2} = 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} \approx 7.72 \text{ mA/cm}^2$.

Приведенный выше анализ показывает, что характер эмпирической предельной плотности тока, выявляемой на ВАХ по пересечению касательных (Рисунок 27а), по-видимому, обусловлен возникновением «второй предельной плотности тока», вызванной насыщением обменной емкости АОМ двухзарядными анионами HPO_4^{2-} . Действительно, значения $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ и $j_{\text{lim}2}$ достаточно близки друг к другу; через значение $j_{\text{lim}2}$ проходит наклонное плато ВАХ. Тот факт, что точка пересечения касательных лежит заметно ниже $j_{\text{lim}2}$ обусловлен наличием на ВАХ протяженного нелинейного участка (примерно между 3 и 6.5 mA/cm^2) с сильной выпуклостью влево, причины появления которого рассмотрены выше. В то же время численный расчет j , соответствующий $\Delta\varphi'$ в диапазоне 0.4–0.6 В, дает значения, близкие к $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ (Рисунок 27).

5.4 Хронопотенциограммы и осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны

Процессы фаулинга при ЭД в смешанном фосфор- и кальцийсодержащем растворе изучались в ходе 3-часового и 10-часового процессов ЭД при различных фиксированных плотностях тока. Как указано в Разделе 5.1, 0.045 М раствор KH_2PO_4 циркулировал через КО лабораторной ЭД ячейки, а смешанный раствор 0.045 М KH_2PO_4 + 0.001 М CaCl_2 циркулировал через КК. В обеих камерах ячейки поддерживалось постоянное значение $\text{pH} = 4.5$. ХП мембраны МА-41П, измеренные в процессе вышеописанных экспериментов, представлены на Рисунке 29. Стоит заметить, что токи, при которых проводились эти эксперименты ($j/j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 0.2, 0.5, 1.0$ и 1.5 ; $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 3.51 \text{ mA/cm}^2$), не превышали эмпирического предельного тока $j_{\text{lim}}^{\text{emp}} \approx 6.4 \text{ mA/cm}^2$, чтобы исключить влияние КДВ на осадкообразование.

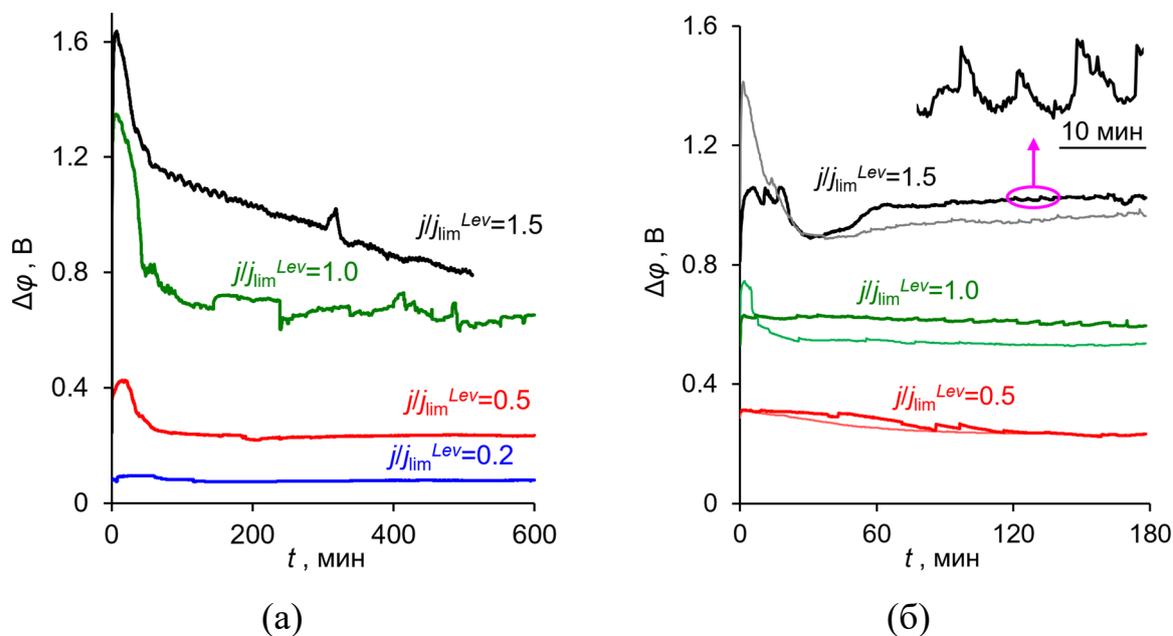


Рисунок 29 – Экспериментальные 10-часовые (а) и 3-часовые (б) ХП мембраны МА-41П, контактирующей со стороны КО с 0.045 М раствором KH_2PO_4 , а со стороны КК – с раствором 0.045 М KH_2PO_4 + 0.001 М CaCl_2 . Для сравнения на рисунке (б) показаны 3-часовые ХП той же мембраны, контактирующей с обеих сторон только с раствором 0.045 М KH_2PO_4 (тонкие линии). ХП были получены при различных плотностях тока, нормированных на $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (указано около кривых)

На Рисунке 29 видно, что при плотностях тока $j \leq 0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ скачок потенциала на ХП не претерпевает существенных изменений после выхода системы в

стационарное состояние. Однако при токах $1.0j_{lim}^{Lev}$ и $1.5j_{lim}^{Lev}$ отчетливо видны хаотические колебания $\Delta\varphi$. М.А. Андреева и соавт. [147] наблюдали аналогичные колебания $\Delta\varphi$ на ХП при осадкообразовании гидроксидов катионов жесткости в процессе ЭД растворов солей сильных одноосновных кислот, содержащих кальций и магний.

Для обнаружения осадка на исследуемой мембране МА-41П, ее поверхность исследовали методом СЭМ в сочетании с ЭДРС. Кристаллические структуры осадка на поверхности мембраны были обнаружены на стороне мембраны, обращенной в КК, только после 10 ч ЭД при плотности тока $1.5j_{lim}^{Lev}$ (Рисунок 30а). Элементный состав кристаллов (Рисунок 30б) и их форма указывают на то, что это дикальцийфосфат дигидрат / брушит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [211]. Причем в отличие от микроскопических кристаллов, образующихся при осаждении брушита из раствора [211, 212], обнаруженные оптически прозрачные кристаллы на поверхности АОМ имеют макроскопические размеры.

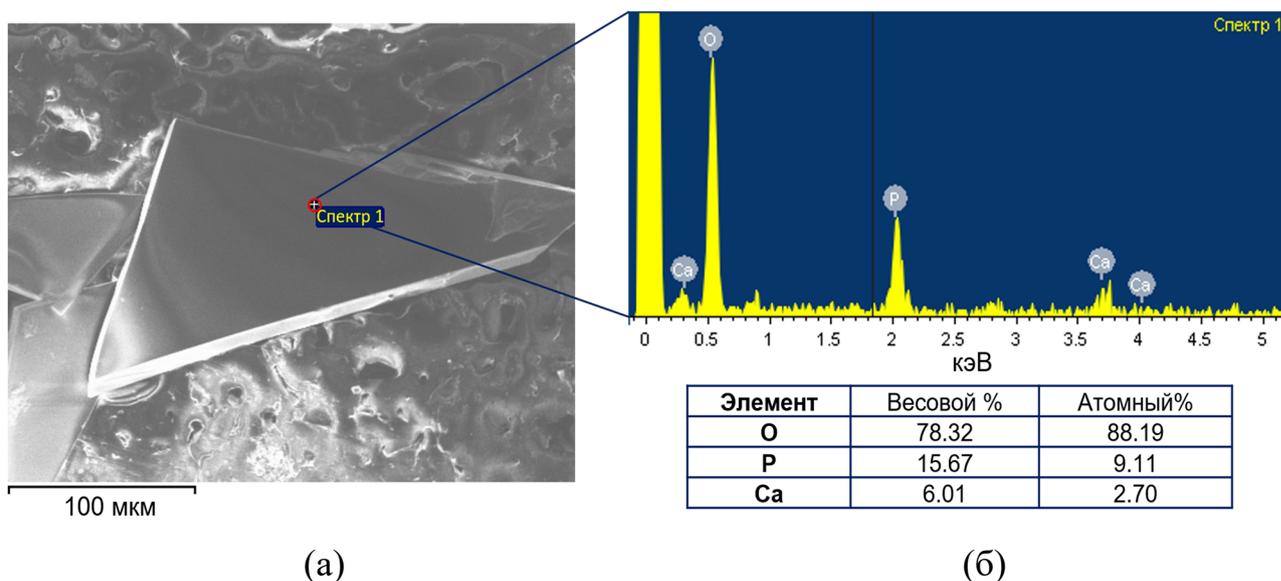


Рисунок 30 – СЭМ-изображение (а) и результаты элементного анализа (б) кристаллов на поверхности мембраны МА-41П после 10-часового ЭД 0.045 М раствора KH_2PO_4 при плотности тока $1.5j_{lim}^{Lev}$, когда в тракте концентрирования присутствовал 0.001 М раствор CaCl_2

Интересно, что при $j = 1.5j_{lim}^{Lev}$ на поверхности МА-41П были обнаружены очень крупные кристаллы (треугольник со стороной около 300 мкм) (Рисунок 30а),

тогда как при меньших токах визуализировать осадок не удалось. По-видимому, это объясняется тем, что более мелкие кристаллы $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не прочно удерживаются на поверхности АОМ и рассыпаются в процессе сушки мембраны и ее установки в вакуумную камеру СЭМ. Однако наличие осадка на поверхности мембраны можно установить из сравнения ХП (Рисунок 29б), полученных в ходе 3-часового ЭД-эксперимента в случаях, когда в КК прокачивался 0.045 М раствор KH_2PO_4 , и когда в этой камере циркулировал смешанный раствор 0.045 М KH_2PO_4 + 0.001 М CaCl_2 . Видно, что при трех значениях плотности тока j , равных $0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, $1.0j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ и $1.5 j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, при достижении квазистационарного состояния ($t > 6$ мин) скачок потенциала на мембране больше в случае когда раствор в КК содержал 0.001 М CaCl_2 . Это может свидетельствовать о том, что осадок на поверхности мембраны создавал дополнительное сопротивление протеканию тока. О наличии осадка свидетельствуют также колебания скачка потенциала, которые увеличиваются с ростом плотности тока. Тот факт, что средняя величина скачка потенциала мало меняется со временем после достижения системой квазистационарного состояния, по-видимому, объясняется периодическим изменением состояния осадка на поверхности мембраны. В процессе формирования осадка (когда концентрация ионов, образующих труднорастворимые соединения, становится достаточно большой) происходит сравнительно медленный рост скачка потенциала (выноска на рисунке 29б). Однако этот осадок недостаточно прочно закрепляется на поверхности АОМ и время от времени отслаивается под действием вынужденной конвекции. При этом скачок потенциала резко уменьшается. Затем осадок снова начинает формироваться, и процесс повторяется. Период колебаний скачка потенциала составляет 5–10 мин, амплитуда колебаний около 10 мВ. Колебания с близким периодом наблюдали М.А. Андреева и соавт. [147], однако амплитуда колебаний в работе [147] была значительно больше и достигала 400 мВ. Объяснение, по-видимому, в том, что в экспериментах авторов [147] осадок гидроксидов кальция и магния образовывался на поверхности КОМ МК-40, обращенной к КО. Осадок блокировал часть поверхности мембраны, обращенную к обедненному раствору, что вызывало гораздо более существенное

увеличение сопротивления системы по сравнению с тем, которое возникает при частичном блокировании поверхности, обращенной к обогащенному раствору. I. Rubinstein и др. [213] теоретически исследовали эффект увеличения сопротивления мембраны, вызванный частичным блокированием ион-проводящих путей на поверхности мембраны, который получил название «эффект воронки»: искажение линий электрического тока, вызванное их смещением в сторону проводящих участков поверхности мембраны.

Также следует отметить, что на начальных участках ХП, представленных на рисунке 29, скачок потенциала сначала быстро растет со временем, затем уменьшается, проходя через максимум при $t = 5-10$ мин. Похожий максимум (хотя и менее выраженный и проявляющийся за более короткое время – чуть более 1 мин) наблюдался на ХП ИОМ [143] и микроканально-наноканальных устройств [214] в растворах солей сильных одноосновных кислот (NaCl , CaCl_2). Снижение скачка потенциала во времени объяснялось увеличением переноса коионов за счет концентрационной поляризации мембраны. Время достижения максимума соответствовало времени формирования концентрационных профилей в мембране. Затем исключение коионов в обедненный ДС уменьшало сопротивление раствора. По-видимому, в присутствии анионов ортофосфорной кислоты в КО и КК снижение скачка потенциала обусловлено высвобождением ионов H^+ в обедненный диффузионный слой за счет диссоциации анионов H_2PO_4^- , попадающих в АОМ (Рисунок 12а). Высокая подвижность ионов H^+ , а также существенно более высокая плотность потока этих ионов по сравнению с потоком коионов через мембрану могут обеспечить существенное снижение скачка потенциала.

Таким образом, форма ХП позволяет утверждать, что образование осадка на поверхности АОМ в условиях эксперимента, а также при наличии в КК фосфат-анионов и катионов кальция, может начаться уже при $j = 0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, а скорость этого процесса увеличивается с ростом плотности тока. Значение $j = 0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ примерно в 4 раза ниже эмпирической предельной плотности тока $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, что исключает возможность развития КДВ в системе и указывает на механизм «диссоциации кислоты», как на ключевую причину фаулинга АОМ в исследуемой системе.

С использованием разработанной математической модели (см. Раздел 5.2) проведена теоретическая оценка влияния плотности тока на осадкообразование в исследуемой системе. В обогащенном растворе у поверхности АОМ было рассчитано произведение концентраций ионов, образующих три труднорастворимых соединения: CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Установлено, что в случае соли CaHPO_4 это произведение превышает произведение растворимости (ПР) данной соли (2.7×10^{-7} (моль/л)²) при плотности тока $j \geq 0.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (Рисунок 31а). В случае $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ теоретические оценки показывают возможность осаждения при $j \ll j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (Рисунок 31б). Однако концентрация анионов PO_4^{3-} в обогащенном растворе у поверхности АОМ составляет порядка 10^{-12} М, что сопоставимо с погрешностью численного расчета. Поэтому в условиях эксперимента вкладом этих ионов в процессы фаулинга можно пренебречь. Что касается $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то, согласно результатам моделирования, используемые в системе плотности тока недостаточны для того, чтобы превысить произведение растворимости этой щелочи (Рисунок 31в).

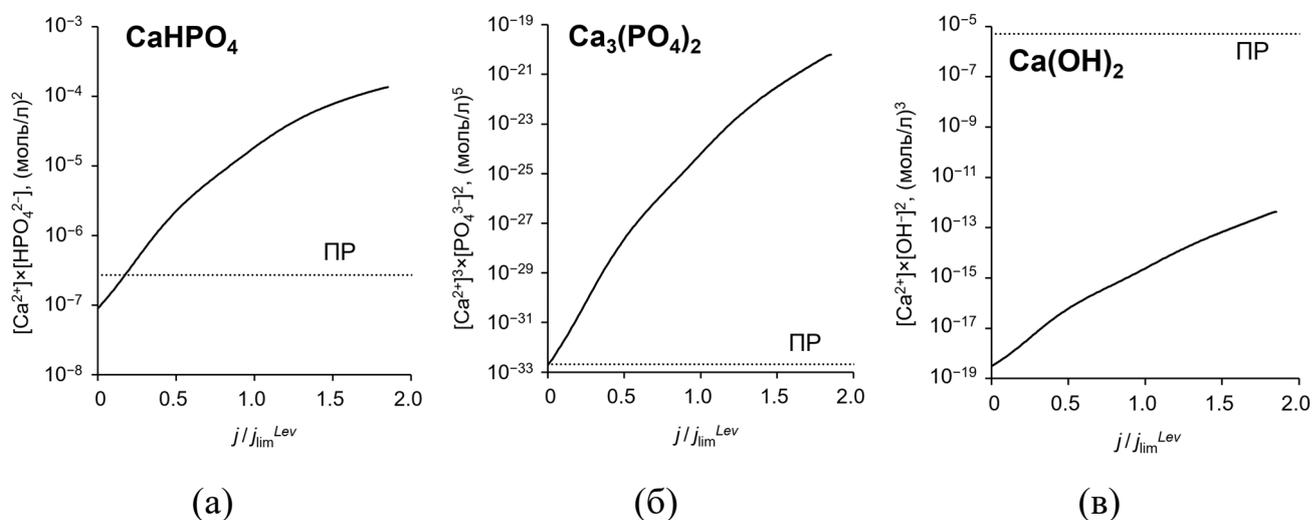


Рисунок 31 – Теоретические зависимости произведения концентраций ионов, образующих соединения CaHPO_4 (а), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (б) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в) в обогащенном ДС у поверхности АОМ от плотности тока. Моделирование проводилось для мембраны МА-41П в условиях, соответствующих рисунку 29а. ПР – произведение растворимости (показано пунктирной линией)

Таким образом, моделирование показывает ту же природу выпадающей в осадок соли, что и элементный анализ (Рисунок 30). Однако теоретически найденное пороговое значение плотности тока ($0.2j_{\text{lim}}^{Lev}$) несколько ниже определенного экспериментально по полученным ХП ($0.5j_{\text{lim}}^{Lev}$) (Рисунок 29). Возможно, причина состоит во влиянии вынужденной конвекции, которая не учтена в модели, но на практике способна препятствовать удержанию образующегося осадка на поверхности АОМ.

Заключение к главе 5

Экспериментально и теоретически показано, что процесс фаулинга в системе МА-41П – ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{CaCl}_2$) может развиваться в обогащенном растворе в условиях, когда плотность тока ниже эмпирической предельной плотности тока. Причиной этого является реакция протонирования двухзарядных фосфат-анионов, сопровождающая протекание тока через АОМ, что способствует локальному росту рН в обогащенном растворе. Визуализация кристаллов осадка, а также расчеты с использованием разработанной модели показывают, что основным фаулантом является дикальцийфосфат дигидрат, также называемый брушитом ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Поведение исследуемой системы существенно отличается от мембранных систем с солями сильных одноосновных кислот, в которых осаждение начинается при плотностях тока выше j_{lim}^{emp} из-за интенсивной каталитической диссоциации воды.

Для прогнозирования пороговых значений плотности тока, при которых развивается фаулинг, использовалась разработанная нестационарная математическая модель, дополненная уравнением для расчета концентрации катионов жесткости. Моделирование позволяет корректно определить природу основного соединения, образующего осадок на межфазной границе мембрана – раствор; установлено, что в условиях протекания тока с плотностью ниже j_{lim}^{emp} концентрация участвующих в осадкообразовании анионов HPO_4^{2-} и OH^- на границе АОМ – обогащенный раствор может увеличиваться на 2–3 порядка по

сравнению с концентрациями в объеме раствора. Это увеличение обусловлено вызванной протеканием тока концентрационной поляризацией и реакциями переноса протона между анионами ортофосфорной кислоты и молекулами воды. Однако прогнозируемое пороговое значение тока, при котором развивается фаулинг (равное $0.2j_{\text{lim}}^{Lev} \approx 0.1j_{\text{lim}}^{emp}$), несколько ниже найденного экспериментально ($0.5j_{\text{lim}}^{Lev} \approx 0.25j_{\text{lim}}^{emp}$). Модель можно рассматривать как эффективный инструмент для прогнозирования фаулинга ИОМ, вызванного явлением «диссоциации кислоты».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

3. Экспериментально обнаружено, что для получения статической ВАХ в системе AMX – 0.02 М KH_2PO_4 скорость развертки плотности тока должна быть гораздо меньше, чем в случае растворов солей одноосновной кислоты типа KCl. То

есть в случае KH_2PO_4 системе требуется гораздо больше времени для достижения квазистационарного состояния по сравнению со случаем, когда в растворе имеется KCl . Расчет с помощью разработанной модели показывает, что скорость развертки должна быть не более 10^{-4} мА/см²с, что на порядок меньше соответствующего значения для KCl . Установлено, что основной причиной является то, что в случае KH_2PO_4 протекание тока вызывает гораздо более значительные изменения состава мембраны (вследствие стремления мембраны к переходу в форму двухзарядных противоионов) по сравнению со случаем KCl .

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Westheimer, F. H. Why nature chose phosphates / F. H. Westheimer // *Science*. – 1987. – Vol. 235. – № 4793. – P. 1173–1178.
2. Cordell, D. Life's Bottleneck: Sustaining the World's Phosphorus for a Food Secure Future / D. Cordell, S. White // *Annual review of environment and resources*. – 2014. – Vol. 39. – 161–188.
3. Mayer, B. K. Total Value of Phosphorus Recovery / B. K. Mayer, L. A. Baker, T. H. Boyer, P. Drechsel, M. Gifford, M. A. Hanjra, P. Parameswaran, J. Stoltzfus, P. Westerhoff, B. E. Rittmann // *Environmental Science & Technology*. – 2016. – Vol. 50. – № 13. – P. 6606–6620.
4. Wurtsbaugh, W. A. Nutrients, eutrophication and harmful algal blooms along the freshwater to marine continuum / W. A. Wurtsbaugh, H. W. Paerl, W. K. Dodds // *WIREs Water*. – Vol. 6. – № 5. – № art. e1373.
5. Zheng, Y. Recovery of phosphorus from wastewater: A review based on current phosphorous removal technologies / Y. Zheng, Y. Wan, Y. Zhang, J. Huang, Y. Yang, D. C. W. Tsang, H. Wang, H. Chen, B. Gao // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2023. – Vol. 53. – № 11. – P. 1148–1172.
6. Desmidt, E. Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review / E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, Y. Zhang, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, W. Verstraete, K. Rabaey, B. Meesschaert // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 45. – № 4. – P. 336–384.
7. Larsen, T. A. State of the art of urine treatment technologies: A critical review / T. A. Larsen, M. E. Riechmann, K. M. Udert // *Water Research X*. – 2021. – Vol. 13. – № art. 100114.
8. Proskynitopoulou, V. Nutrient recovery from digestate: Pilot test experiments / V. Proskynitopoulou, I. Garagounis, A. Vourros, P. Dimopoulos Toursidis, S. Lorentzou, A. Zouboulis, K. Panopoulos // *Journal of Environmental Management*. – 2024. – Vol. 353. – № art. 120166.
9. Jiang, J. Potential nutrient recovery from source-separated urine through

hybrid membrane bioreactor and membrane capacitive deionisation / J. Jiang, P. Dorji, U. Badeti, W. Sohn, S. Freguia, S. Phuntsho, I. El Saliby, H. K. Shon // *Desalination*. – 2023. – Vol. 566. – № art. 116924.

10. McCartney, S. N. Donnan dialysis for phosphate recovery from diverted urine / S. N. McCartney, H. Fan, N. S. Watanabe, Y. Huang, N. Y. Yip // *Water Research*. – 2022. – Vol. 226. – № art. 119302.

11. Li, Y. Determining obstructive or promoting effects of anions and DOM on phosphate transport combining with Donnan dialysis and selective electrodialysis / Y. Li, Z.-L. Ye, N. Pismenskaya, X. Pan, Y. Huang, S. Mareev, A. Gorobchenko // *Desalination*. – 2024. – Vol. 586. – № art. 117786.

12. He, Y. Emerging electro-driven technologies for phosphorus enrichment and recovery from wastewater: A review / Y. He, A. Gong, A. Osabutey, T. Gao, N. Haleem, X. Yang, P. Liang // *Water Research*. – 2023. – Vol. 246. – № art. 120699.

13. Gurreri, L. Electrodialysis Applications in Wastewater Treatment for Environmental Protection and Resources Recovery: A Systematic Review on Progress and Perspectives / L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – № 7. – № art. 146.

14. Rotta, E. H. 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. – P. 293–300.

15. Wang, C. Effective electrosorption and recovery of phosphorus by capacitive deionization with a covalent organic framework-membrane coating electrode / C. Wang, R. Li, Y. Xu, Z. Ma, Y. Qiu, C. Wang, L.-F. Ren, J. Shao // *Desalination*. – 2024. – Vol. 570. – № art. 117088.

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

17. Zhang, Y. Phosphate Separation and Recovery from Wastewater by Novel Electrodialysis / Y. Zhang, E. Desmidt, A. Van Looveren, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van der Bruggen // *Environmental Science & Technology*. – 2013. – Vol. 47. – № 11. – P. 5888–5895.

18. 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, G. Wu, Z. Hu, X. Zhan // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 334. – P. 134–142.
19. Li, Y. Recovery of triethylamine and phosphoric acid from wastewater using a novel hybrid process of bipolar membrane electrodialysis and resin adsorption / Y. Li, Z. Peng, Y. Sun, J. Yao, Y. Liu // *Desalination*. – 2024. – Vol. 576. – № art. 117363.
20. Pärnamäe, R. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications / R. Pärnamäe, S. Mareev, V. Nikonenko, S. Melnikov, N. Sheldeshov, V. Zabolotskii, H. V. M. Hamelers, M. Tedesco // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 617. – № art. 118538.
21. Xu, L. Selective Recovery of Phosphorus from Synthetic Urine Using Flow-Electrode Capacitive Deionization (FCDI)-Based Technology / L. Xu, C. Yu, S. Tian, Y. Mao, Y. Zong, X. Zhang, B. Zhang, C. Zhang, D. Wu // *ACS ES&T Water*. – 2021. – Vol. 1. – № 1. – P. 175–184.
22. Bazinet, L. Electrodialytic Processes: Market Overview, Membrane Phenomena, Recent Developments and Sustainable Strategies / L. Bazinet, T. R. Geoffroy // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – № 9. – № art. 221.
23. Апель, П. Ю. Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах / П. Ю. Апель, С. Велизаров, А. В. Волков, Т. В. Елисеева, В. В. Никоненко, А. В. Паршина, Н. Д. Письменская, К. И. Попов, А. Б. Ярославцев // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2022. – Т. 12. – № 2. – С. 81–106.
24. Shi, L. Nutrient recovery from pig manure digestate using electrodialysis reversal: Membrane fouling and feasibility of long-term operation / L. Shi, S. Xie, Z. Hu, G. Wu, L. Morrison, P. Croot, H. Hu, X. Zhan // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 573. – P. 560–569.
25. Meng, J. Membrane fouling during nutrient recovery from digestate using electrodialysis: Impacts of the molecular size of dissolved organic matter / J. Meng, L. Shi, S. Wang, Z. Hu, A. Terada, X. Zhan // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – Vol. 685. – № art. 121974.

26. Rybalkina, O. Effect of Pulsed Electric Field on the Electrodialysis Performance of Phosphate-Containing Solutions / O. Rybalkina, K. Solonchenko, D. Chuprynina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – № 11. – № art. 1107.
27. 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, A. M. Bernardes, V. Pérez-Herranz // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Vol. 238. – № art. 116421.
28. 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. – № art. 120449.
29. Martí-Calatayud, M. C. On the selective transport of mixtures of organic and inorganic anions through anion-exchange membranes: A case study about the separation of nitrates and citric acid by electrodialysis / M. C. Martí-Calatayud, M. Ruiz-García, V. Pérez-Herranz // *Separation and Purification Technology*. – 2025. – Vol. 354. – № 4. – № art. 128951.
30. Pismenskaya, N. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes / N. Pismenskaya, V. Nikonenko, B. Auclair, G. Pourcelly // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 189. – № 1. – P. 129–140.
31. Martí-Calatayud, M. C. Tracking homogeneous reactions during electrodialysis of organic acids via EIS / M. C. Martí-Calatayud, E. Evdochenko, J. Bär, M. García-Gabaldón, M. Wessling, V. Pérez-Herranz // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 595. – № art. 117592.
32. 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, K. A. Tsygurina, E. D. Melnikova, V. V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 601. – № art. 117920.
33. 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, A. M. Bernardes, D. C. R. Espinosa, V. Pérez-Herranz // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2021. – Vol. 293. – № art. 102439.

34. Nikonenko, V. Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes / V. Nikonenko, K. Lebedev, J. A. Manzanares, G. Pourcelly // *Electrochimica Acta*. – 2003. – Vol. 48. – № 24. – P. 3639–3650.

35. Melnikova, E. D. Effect of ampholyte nature on current-voltage characteristic of anion-exchange membrane / E. D. Melnikova, N. D. Pismenskaya, L. Bazinet, S. Mikhaylin, V. V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 285. – P. 185–191.

36. Pismenskaya, N. How Chemical Nature of Fixed Groups of Anion-Exchange Membranes Affects the Performance of Electrodialysis of Phosphate-Containing Solutions? / N. Pismenskaya, O. Rybalkina, K. Solonchenko, E. Pasechnaya, V. Sarapulova, Y. Wang, C. Jiang, T. Xu, V. Nikonenko // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 10. – № art. 2288.

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

38. 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.

39. Tanaka, Y. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane / Y. Tanaka // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 350. – № 1–2. – P. 347–360.

40. Козадерова, О. А. Генерация водородных и гидроксильных ионов на межфазной границе раствора и ионообменной мембраны при высокоинтенсивных режимах электродиализа / О. А. Козадерова, В. А. Шапошник, О. А. Козадеров // *Вопросы Химии и Химической Технологии*. – 2011. – № 4. – С. 245–247.

41. 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, P. Sizat, G. Pourcelly // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 542. – P. 177–185.

42. 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, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // Petroleum Chemistry. – 2017. – Vol. 57. – P. 1207–1218.

43. Pismenskaya, N. Influence of Electroconvection on Chronopotentiograms of an Anion-Exchange Membrane in Solutions of Weak Polybasic Acid Salts / N. Pismenskaya, O. Rybalkina, I. Moroz, S. Mareev, V. Nikonenko // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – Vol. 22. – № 24. – № art. 13518.

44. Krol, J. J. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation / J. J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann // Journal of Membrane Science. – 1999. – Vol. 162. – № 1–2. – P. 145–154.

45. Lee, H.-J. Determination of the limiting current density in electro dialysis desalination as an empirical function of linear velocity / H.-J. Lee, H. Strathmann, S.-H. Moon // Desalination. – 2006. – Vol. 190. – № 1–3. – P. 43–50.

46. Cerva, M. La. Determination of limiting current density and current efficiency in electro dialysis units / M. La Cerva, L. Gurreri, M. Tedesco, A. Cipollina, M. Ciofalo, A. Tamburini, G. Micale // Desalination. – 2018. – Vol. 445. – P. 138–148.

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

48. Chandra, A. Physicochemical interactions of organic acids influencing microstructure and permselectivity of anion exchange membrane / A. Chandra, E. Bhuvanesh, S. Chattopadhyay // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – Vol. 560. – P. 260–269.

49. Chandra, A. Chain length and acidity of carboxylic acids influencing adsorption/desorption mechanism and kinetics over anion exchange membrane / A. Chandra, S. Chattopadhyay // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and

Engineering Aspects. – 2020. – Vol. 589. – № art. 124395.

50. Barros, K. S. Chronopotentiometry of an anion-exchange membrane for treating a synthesized free-cyanide effluent from brass electrodeposition with EDTA as chelating agent / K. S. Barros, D. C. R. Espinosa // Separation and Purification Technology. – 2018. – Vol. 201. – P. 244–255.

51. Scarazzato, T. Evaluation of the transport properties of copper ions through a heterogeneous ion-exchange membrane in etidronic acid solutions by chronopotentiometry / T. Scarazzato, Z. Panossian, M. García-Gabaldón, E. M. Ortega, J. A. S. Tenório, V. Pérez-Herranz, D. C. R. Espinosa // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 535. – P. 268–278.

52. Barros, K. S. Evaluation of mass transfer behaviour of sulfamethoxazole species at ion-exchange membranes by chronopotentiometry for electro-dialytic processes / K. S. Barros, A. Giacobbo, G. D. Agnol, S. Velizarov, V. Pérez-Herranz, A. M. Bernardes // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2023. – Vol. 931. – № art. 117214.

53. Ye, Z.-L. Fractionating various nutrient ions for resource recovery from swine wastewater using simultaneous anionic and cationic selective-electrodialysis / Z.-L. Ye, K. Ghyselbrecht, A. Monballiu, L. Pinoy, B. Meesschaert // Water Research. – 2019. – Vol. 160. – P. 424–434.

54. Kedwell, K. C. Selective electro-dialysis for simultaneous but separate phosphate and ammonium recovery / K. C. Kedwell, M. K. Jørgensen, C. A. Quist-Jensen, T. D. Pham, B. Van der Bruggen, M. L. Christensen // Environmental Technology. – 2021. – Vol. 42. – № 14. – P. 2177–2186.

55. Nikonenko, V. Modelling of Ion Transport in Electromembrane Systems: Impacts of Membrane Bulk and Surface Heterogeneity / V. Nikonenko, A. Nebavsky, S. Mareev, A. Kovalenko, M. Urtenov, G. Pourcelly // Applied Sciences. – 2018. – Vol. 9. – № 1. – № art. 25.

56. Mareev, S. Ion and Water Transport in Ion-Exchange Membranes for Power Generation Systems: Guidelines for Modeling / S. Mareev, A. Gorobchenko, D. Ivanov, D. Anokhin, V. Nikonenko // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Vol.

24. – № 1. – № art. 34.

57. Fan, H. The solution-diffusion model for water transport in reverse osmosis: What went wrong? / H. Fan, M. Heiranian, M. Elimelech // *Desalination*. – 2024. – Vol. 580. – № art. 117575.

58. Wijmans, J. G. The solution-diffusion model: a review / J. G. Wijmans, R.W. Baker // *Journal of Membrane Science*. – 1995. – Vol. 107. – № 1–21. – P. 1–21.

59. Yaroshchuk, A. E. Phenomenological theory of reverse osmosis in macroscopically homogeneous membranes and its specification for the capillary space-charge model / A. E. Yaroshchuk, S. S. Dukhin // *Journal of Membrane Science*. – 1993. – Vol. 79. – № 2–3. – P. 133–158.

60. Teorell, T. An Attempt to Formulate a Quantitative Theory of Membrane Permeability / T. Teorell // *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*. – 1935. – Vol. 33. – № 2. – P. 282–285.

61. Meyer, K. H. La perméabilité des membranes I. Théorie de la perméabilité ionique / K. H. Meyer, J. F. Sievers // *Helvetica Chimica Acta*. – 1936. – Vol. 19. – № 1. – P. 649–664.

62. Tanaka, Y. Chapter 4 Theory of Teorell, Meyer and Sievers (TMS Theory) / Y. Tanaka // *Membrane Science and Technology*. – 2007. – Vol. 12. – P. 59–66.

63. 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.

64. Choy, T. C. *Effective Medium Theory: Principles and Applications* / T. C. Choy. – Oxford University Press, 2015.

65. Mafé, S. On the introduction of the pore wall charge in the space-charge model for microporous membranes / S. Mafé, J. A. Manzanares, J. Pellicer // *Journal of Membrane Science*. – 1990. – Vol. 51. – № 1–2. – P. 161–168.

66. Hsu, W. Y. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes / W. Y. Hsu, T. D. Gierke // *Journal of Membrane Science*. – 1983. – Vol. 13. – № 3. – P. 307–326.

67. Filippov, A. N. A Cell Model of an Ion-Exchange Membrane. Capillary-

Osmosis and Reverse-Osmosis Coefficients / A. N. Filippov // Colloid Journal. – 2022. – Vol. 84. – P. 332–343.

68. Narębska, A. Ions and water transport across charged nafion membranes. Irreversible thermodynamics approach / A. Narębska, S. Koter, W. Kujawski // Desalination. – 1984. – Vol. 51. – № 1. – P. 3–17.

69. Никоненко, В. В. Гл. 7. Моделирование явлений переноса в системах с ионообменными мембранами / В. В. Никоненко, Н. Д. Письменская, G. Pourcelly, C. Larchet // Мембраны и Мембранные Технологии. – Научный мир, Москва, 2013. – С. 317–401.

70. Galama, A. H. On the origin of the membrane potential arising across densely charged ion exchange membranes: How well does the teorell-meyer-sievers theory work? / A. H. Galama, J. W. Post, H. V. M. Hamelers, V. V. Nikonenko, P. M. Biesheuvel // Journal of Membrane Science and Research. – 2016. – Vol. 2. – № 3. – P. 128–140.

71. Helfferich, F. Ion Exchange / F. Helfferich. – McGraw-Hil, New York, 1962. – 624 p.

72. Newman, J. S. Electrochemical Systems, 4th ed. / J. S. Newman, N. P. Balsara. – John Wiley & Sons, 2021. – 608 p.

73. Mareev, S. A. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: Modeling and experiment / S. A. Mareev, D. Y. Butylskii, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko // Journal of Membrane Science. – 2016. – Vol. 500. – P. 171–179.

74. Uzdenova, A. 1D Mathematical Modelling of Non-Stationary Ion Transfer in the Diffusion Layer Adjacent to an Ion-Exchange Membrane in Galvanostatic Mode / A. Uzdenova, A. Kovalenko, M. Urtenov, V. Nikonenko // Membranes. – 2018. – Vol. 8. – № 3. – № art. 84.

75. Skolotneva, E. High Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes for Ammonium Chloride: Experiment and Modeling / E. Skolotneva, K. Tsygurina, S. Mareev, E. Melnikova, N. Pismenskaya, V. Nikonenko // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Vol. 23. – № 10. – № art. 5782.

76. Wills, G. B. Membrane selectivity / G. B. Wills, E. N. Lightfoot // *AIChE Journal*. – 1961. – Vol.7. – № 2. – P. 273–276.
77. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.
78. Murphy, W. D. A numerical study of the equilibrium and nonequilibrium diffuse double layer in electrochemical cells / W. D. Murphy, J. A. Manzanares, S. Mafe, H. Reiss // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – Vol. 96. – № 24. – P. 9983–9991.
79. Rubinstein, I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Physical review E*. – 2000. – Vol. 62. – P. 2238–2251.
80. Strathmann, H. Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes / H. Strathmann, J. J. Krol, H.-J. Rapp, G. Eigenberger // *Journal of Membrane Science*. – 1997. – Vol. 125. – № 1. – P. 123–142.
81. Dykstra, J. E. Theory of transport and recovery in microbial electrosynthesis of acetate from CO₂ / J. E. Dykstra, A. ter Heijne, S. Puig, P. M. Biesheuvel // *Electrochimica Acta*. – 2021. – Vol. 379. – № art. 138029.
82. Ачох, А. Р. Электрохимические свойства и селективность двухслойных ионообменных мембран в тернарных растворах сильных электролитов / А.Р. Ачох, В.И. Заболоцкий, К. А. Лебедев, М. В. Шарафан, А. Б. Ярославцев // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2021. – Т. 11. – № 1. – С. 58–78.
83. Golubenko, D. V. Effect of current density, concentration of ternary electrolyte and type of cations on the monovalent ion selectivity of surface-sulfonated graft anion-exchange membranes: modelling and experiment / D. V. Golubenko, A. B. Yaroslavtsev // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 635. – № art. 119466.
84. Sonin, A. A. A hydrodynamic theory of desalination by electrodialysis / A. A. Sonin, R. F. Probstein // *Desalination*. – 1968. – Vol. 5. – № 3. – P. 293–329.
85. Zabolotskii, V. I. Convective-diffusion model of electrodialytic desalination. Distribution of the concentration and current density / V. I. Zabolotskii, N. P. Gnusin, V. V. Nikonenko, M. K. Urtenov // *Soviet electrochemistry*. – 1985. – Vol. 21. – № 3. – P. 269–275.

86. Campione, A. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications / A. Campione, L. Gurreri, M. Ciofalo, G. Micale, A. Tamburini, A. Cipollina // *Desalination*. – 2018. – Vol. 434. – P. 121–160.
87. Poiseuille, J. L. Recherches experimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de tres-petits diametres / J. L. Poiseuille. – Imprimerie Royale, 1844. – 111 p.
88. Hagen, G. Ueber die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren / G. Hagen // *Annals of Physics*. – 1839. – Vol. 122. – P. 423–442.
89. Tedesco, M. Nernst-Planck transport theory for (reverse) electrodialysis: I. Effect of co-ion transport through the membranes / M. Tedesco, H. V. M. Hamelers, P. M. Biesheuvel // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 510. – P. 370–381.
90. Tedesco, M. Nernst-Planck transport theory for (reverse) electrodialysis: II. Effect of water transport through ion-exchange membranes / M. Tedesco, H. V. M. Hamelers, P. M. Biesheuvel // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 531. – P. 172–182.
91. Jeong, H. Numerical analysis of transport phenomena in reverse electrodialysis for system design and optimization / H. Jeong, H. Jung, D. Kim // *Energy*. – 2014. – Vol. 68. – P. 229–237.
92. Zourmand, Z. Mass transfer modeling of desalination through an electrodialysis cell / Z. Zourmand, F. Faridirad, N. Kasiri, T. Mohammadi // *Desalination*. – 2015. – Vol. 359. – P. 41–51.
93. Gnusin, N. P. Convective-diffusion model of electroalytic desalination. Limiting current and diffusion layer / N. P. Gnusin, V. I. Zabolotskii, V. V. Nikonenko, M. K. Urtenov // *Soviet electrochemistry*. – 1986. – Vol. 23. – P. 273–278.
94. Nikonenko, V. V. Analysis of electrodialysis water desalination costs by convective-diffusion model / V. V. Nikonenko, A. G. Istoshin, M. K. Urtenov, V. I. Zabolotsky, C. Larchet, J. Benzaria // *Desalination*. – 1999. – Vol. 126. – P. 207–211.
95. Заболоцкий, В. И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, Н. П. Гнусин //

Успехи Химии. – 1988. – Т. 57. – С. 1403–1413.

96. Заболоцкий, В. И. Исследование влияния природы ионогенных групп мембран на процесс диссоциации воды и перенос ионов электролита методом вращающегося мембранного диска / В. И. Заболоцкий, М. В. Шарафан, Н. В. Шельдешов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – С. 1213–1220.

97. Koutecký, J. Fundamental equation for the electrolytic current when depending on the formation rate of the depolariser jointly with diffusion and its polarographic verification / J. Koutecký, R. Brdička // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1947. – Vol. 12. – P. 337–355.

98. Zabolotskii, V. I. Ion-transfer across a membrane in the presence of a preceding slow homogeneous chemical reaction in the diffusion layer / V. I. Zabolotskii, K. A. Lebedev, N. V. Shel'deshov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – Vol. 53. – P. 966–979.

99. Гнусин, Н. П. Численный расчет запредельного электродиффузионного переноса в диффузионном слое в зависимости от констант скоростей диссоциации и рекомбинации воды / Н. П. Гнусин // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – С. 942–948.

100. Воронков, Д. А. Математическое моделирование процессов переноса многокомпонентных смесей вв электромембранных системах с учетом диссоциации нейтрального компонента / Д. А. Воронков, Е. Н. Коржов // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2004. – №. 1. – С. 38–45.

101. Nikonenko, V. Mathematical Modeling of the Effect of Water Splitting on Ion Transfer in the Depleted Diffusion Layer Near an Ion-Exchange Membrane / V. Nikonenko, M. Urtenov, S. Mareev, G. Pourcelly // Membranes. – 2020. – Vol. 10. – № 2. – № art. 22.

102. Mareev, S. A. A comprehensive mathematical model of water splitting in bipolar membranes: Impact of the spatial distribution of fixed charges and catalyst at bipolar junction / S. A. Mareev, E. Evdochenko, M. Wessling, O. A. Kozaderova, S. I. Niftaliev, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko // Journal of Membrane Science. – 2020. – Vol. 603. – № art. 118010.

103. Козадерова, О. А. Перенос ионов при электродиализе нитрата аммония / О. А. Козадерова, С. И. Нифталиев, К. Б. Ким // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 54. – № 4. – С. 416–422.
104. Kovalenko, A. V. Mathematical modeling of electro dialysis of a dilute solution with accounting for water dissociation-recombination reactions / A. V. Kovalenko, V. V. Nikonenko, N. O. Chubyr, M. K. Urtenov // *Desalination*. – 2023. – Vol. 550. – № art. 116398.
105. Rosenberg, N. W. Limiting currents in membrane cells / N. W. Rosenberg, C. E. Tirrell // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1957. – Vol. 49. – P. 780–784
106. Strnad, J. Overlimiting mechanisms of heterogeneous cation- and anion-exchange membranes: A side-by-side comparison / J. Strnad, M. Kincl, J. Beneš, M. Svoboda, L. Vobecká, Z. Slouka // *Desalination*. – 2024. – Vol. 571. – № art. 117093.
107. 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, G. Y. Lopatkova, P. Sistas, G. Pourcelly, K. Larshe // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2007. – Vol. 43– P. 307–327.
108. Volgin, V. M. Natural-convective instability of electrochemical systems: A review / V. M. Volgin, A. D. Davydov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2006. – Vol. 42. – № 6. – P. 567–608
109. Landau, L. D. *Hydrodynamics, VI* / L. D. Landau, E. M. Lifshitz. – Fizmatlit, Moscow, 2001.
110. Belloň, T. Overlimiting convection at a heterogeneous cation-exchange membrane studied by particle image velocimetry / T. Belloň, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 643. – № art. 120048.
111. Nikonenko, V. V. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electro dialysis / V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, E. I. Belova, P. Sistas, P. Huguet, G. Pourcelly, C. Larchet // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 160. – P. 101–123.
112. Pismenskiy, A. Mathematical modelling of gravitational convection in electro dialysis processes / A. Pismenskiy, V. Nikonenko, M. Urtenov, G. Pourcelly //

Desalination. – 2006. – Vol. 192. – № 1–3. – P. 374–379.

113. Pismensky, A. V. Model and experimental studies of gravitational convection in an electromembrane cell / A. V. Pismensky, M. K. Urtenov, V. V. Nikonenko, P. Sistas, N. D. Pismenskaya, A. V. Kovalenko // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – Vol. 48. – P. 756–766.

114. Ganchenko, N. Modes of thermogravitational convection and thermoelectrokinetic instability under joule heating in electrolyte between electric membranes / N. Ganchenko, E. Demekhin // *Microgravity Science and Technology*. – 2020. – Vol. 32. – P. 119–127.

115. Гребень, В. П. Влияние природы ионита на физико-химические свойства биполярных ионообменных мембран / В. П. Гребень, Н. Я. Пивоваров, Н. Я. Коварский, Г. З. Нефедова // *Журнал физической химии*. – 1978. – Т. 52. – С. 2641–2645.

116. 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. – P. 801–808.

117. Umnov, V. V. Current-voltage curve for the space charge region of a bipolar membrane / V. V. Umnov, N. V. Shel'Deshov, V. I. Zabolotskii // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 1999. – Vol. 35. – P. 871–878.

118. Mafe, S. Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane / S. Mafe, P. Ramirez, A. Alcaraz, S. Spain // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 294. – P. 406–412.

119. Danielsson, C. O. A model for the enhanced water dissociation on monopolar membranes / C. O. Danielsson, A. Dahlkild, A. Velin, M. Behm // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – P. 2983–2991.

120. Melnikov, S. Catalysis of water splitting reaction in asymmetric bipolar membranes with different chemical composition of cation-exchange layer / S. Melnikov, V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, A. Achoh, D. Bondarev // *Desalination and Water Treatment*. – 2018. – Vol. 124. – P. 30–36.

121. Onsager, L. Deviations from Ohm's law in weak electrolytes / L. Onsager //

Journal of Chemical Physics. – 1934. – Vol. 2. – P. 599–615.

122. Ganchenko, G. S. Modes of electrokinetic instability for imperfect electric membranes / G. S. Ganchenko, E. N. Kalaydin, J. Schiffbauer, E. A. Demekhin // Physical review E. – 2016. – Vol. 94. – № 6. – № art. 063106.

123. Nikonenko, V. V. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review) / V. V. Nikonenko, S. A. Mareev, N. D. Pis'menskaya, A. M. Uzdenova, A. V. Kovalenko, M. K. Urtenov, G. Pourcelly // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – Vol. 53. – P. 1122–1144

124. Mani, A. Electroconvection near electrochemical interfaces: experiments, modeling, and computation / A. Mani, K. M. Wang // Annual Review of Fluid Mechanics. – 2020. – Vol. 52. – P. 509–529.

125. Левич, В. Г. Теория неравновесного двойного слоя / В. Г. Левич // Доклады Академии Наук СССР. – 1949. – Т. 67. – № 2. – С. 309.

126. Духин, С. С. Электрофорез / С. С. Духин, Б. В. Дерягин. – М: Наука, 1976. – 328 с.

127. Графов, Б. М. Теория прохождения постоянного тока через раствор бинарного электролита / Б. М. Графов, А. А. Черненко // Доклады Академии Наук СССР. – 1962. – Т. 146. – № 1. – С. 135–138.

128. Smyrl, W. H. Double layer structure at the limiting current / W. H. Smyrl, J. Newman // Transactions of the Faraday Society. – 1967. – Vol. 63. – P. 207–216.

129. Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation exchange membranes / I. Rubinstein, L. Shtilman // Journal of the Chemical Society. – 1979. – Vol. 75. – № art. 231.

130. Rubinstein, I. Extended space charge in concentration polarization / I. Rubinstein, B. Zaltzman // Advances in Colloid and Interface Science. – 2010. – Vol. 159. – № 2. – P. 117–129.

131. Urtenov, M. K. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells / M. K. Urtenov, A. M. Uzdenova, A. V. Kovalenko, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, V. I. Vasil'eva, P. Sistat, G. Pourcelly // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 447. – P. 190–202.

132. 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. – № art. 110804.
133. Uzdenova, A. 2D Mathematical Modelling of Overlimiting Transfer Enhanced by Electroconvection in Flow-Through Electrodialysis Membrane Cells in Galvanodynamic Mode / A. Uzdenova // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – № 3. – № art. 39.
134. Demekhin, E. A. Three-dimensional coherent structures of electrokinetic instability / E. A. Demekhin, N. V. Nikitin, V. S. Shelistov // *Physical review E*. – 2014. – Vol. 90. – № art. 013031.
135. Pham, S. V. Helical vortex formation in three-dimensional electrochemical systems with ion-selective membranes / S. V. Pham, H. Kwon, B. Kim, J. K. White, G. Lim, J. Han // *Physical Review E*. – 2016. – Vol. 93. – № art. 033114.
136. Stockmeier, F. Direct 3D observation and unraveling of electroconvection phenomena during concentration polarization at ion-exchange membranes / F. Stockmeier, M. Schatz, M. Habermann, J. Linkhorst, A. Mani, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 640. – № art. 119846.
137. Ganchenko, G. S. Electrokinetic and Electroconvective Effects in Ternary Electrolyte Near Ion-Selective Microsphere / G. S. Ganchenko, M. S. Alekseev, I. A. Moroz, S. A. Mareev, V. S. Shelistov, E. A. Demekhin // *Membranes*. – 2023. – Vol. 13. – № 5. – № art. 503.
138. 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. – P. 74–82.
139. Chang, H.-C. Nanoscale electrokinetics and microvortices: How microhydrodynamics affects nanofluidic ion flux / H.-C. Chang, G. Yossifon, E. A. Demekhin // *Annual review of fluid mechanics*. – 2012. – Vol. 44. – P. 401–426.
140. Zabolotsky, V. I. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes / V. I. Zabolotsky, L. Novak, A. V. Kovalenko, V. V. Nikonenko, M. H. Urtenov, K. A. Lebedev, A. Y. But // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – P. 779–789.

141. Levich, V. G. Physicochemical hydrodynamics / V. G. Levich. – Prentice-Hall, Englewood Cliffs N.J., 1962.
142. Amatore, C. The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection / C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, J. S. Warkocz // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2001. – Vol. 500. – № 1–2. – P. 62–70.
143. 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, V. V. Gil, V. V. Nikonenko, K. G. Sabbatovskii, N. D. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 624. – № art. 119036.
144. Mikhaylin, S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control / S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2016. – Vol. 229. – P. 34–56.
145. Dammak, L. A review on ion-exchange membrane fouling during the electrodialysis process in the food industry, part 1: types, effects, characterization methods, fouling mechanisms and interactions / L. Dammak, J. Fouilloux, M. Bdiri, C. Larchet, E. Renard, L. Baklouti, V. Sarapulova, A. Kozmai, N. Pismenskaya // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – № art. 789.
146. Hansima, M. A. C. K. Fouling of ion exchange membranes used in the electrodialysis reversal advanced water treatment: A review / M. A. C. K. Hansima, M. Makehelwala, K. B. S. N. Jinadasa, Y. Wei, K. G. N. Nanayakkara, A. C. Herath, R. Weerasooriya // *Chemosphere*. – 2021. – Vol. 263. – № art. 127951.
147. Andreeva, M. A. Mitigation of membrane scaling in electrodialysis by electroconvection enhancement, pH adjustment and pulsed electric field application / M. A. Andreeva, V. V. Gil, N. D. Pismenskaya, L. Dammak, N. A. Kononenko, C. Larchet, D. Grande, V. V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 549. – P. 129–140.
148. Asraf-Snir, M. Scaling of cation exchange membranes by gypsum during Donnan exchange and electrodialysis / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 567. – P. 28–38.

149. Cooke, B. A. Concentration polarization in electro dialysis-I. The electrometric measurement of interfacial concentration / B. A. Cooke // *Electrochimica Acta*. – 1961. – Vol. 3. – P. 307–317.

150. Zhao, D. Electrodialysis reversal for industrial reverse osmosis brine treatment / D. Zhao, L. Y. Lee, S. L. Ong, P. Chowdhury, K. B. Siah, H. Y. Ng // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – Vol. 213. – P. 339–347.

151. Protasov, K. V. Composite sulfonated cation-exchange membranes modified with polyaniline and applied to salt solution concentration by electro dialysis / K. V. Protasov, S. A. Shkirskaya, N. P. Berezina, V. I. Zabolotskii // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2010. – Vol. 46. – P. 1131–1140.

152. Melnikov, S. S. Study of electro dialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electro dialysis // S. S. Melnikov, O. A. Mugtamov, V. I. Zabolotsky // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Vol. 235. – № art. 116198.

153. Kozaderova, O. A. Electrochemical characteristics of thin heterogeneous ion exchange membranes / O. A. Kozaderova, K. B. Kim, C. S. Gadzhiyeva, S. I. Niftaliev // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 604. – № art. 118081.

154. Dufton, G. How electro dialysis configuration influences acid whey deacidification and membrane scaling / G. Dufton, S. Mikhaylin, S. Gaaloul, L. Bazinet // *Journal Dairy Science*. – 2018. – Vol. 101. – № 9. – P. 7833–7850.

155. Titorova, V. D. How bulk and surface properties of sulfonated cation-exchange membranes response to their exposure to electric current during electro dialysis of a Ca^{2+} containing solution // V. D. Titorova, I. A. Moroz, S. A. Mareev, N. D. Pismenskaya, K. G. Sabbatovskii, Y. Wang, T. Xu, V. V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 644. – № art. 120149.

156. 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.

157. Kozmai, A. Electrochemical impedance spectroscopy of anion-exchange

membrane AMX-Sb Fouled by red wine components / A. Kozmai, V. Sarapulova, M. Sharafan, K. Melkonian, T. Rusinova, Y. Kozmai, N. Pismenskaya, L. Dammak, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2020. – Vol. 11. – № art. 2.

158. Merino-Garcia, I. New insights into the definition of membrane cleaning strategies to diminish the fouling impact in ion exchange membrane separation processes / I. Merino-Garcia, S. Velizarov // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – Vol. 277. – № art. 119445.

159. Zhang, Y. F. Fracsis: Ion fractionation and metathesis by a NF-ED integrated system to improve water recovery / Y. F. Zhang, L. Liu, J. Du, R. Fu, B. Van der Bruggen, Y. Zhang // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 523. – P. 385–393.

160. Li, X. Progress and perspectives for synthesis of sustainable antifouling composite membranes containing in situ generated nanoparticles / X. Li, A. Sotto, J. Li, B. Van der Bruggen // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 524. – P. 502–528.

161. Lemay, N. Voltage spike and electroconvective vortices generation during electrodialysis 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.

162. Wiśniewski, J. A. Removal of nitrate and bromate ions from water in processes with ion-exchange membranes / J. A. Wiśniewski, M. Kabsch-Korbutowicz // *Desalination and Water Treatment*. – 2021. – Vol. 214. – P. 8–15.

163. Wang, J. Highly conductive anion exchange membrane with a stable double-sided anti-fouling structure for electrodialysis desalination of protein systems / J. Wang, M. Liu, Z. Feng, J. Liu, S. Liao, X. Li, Y. Yu // *Desalination*. – 2023. – Vol. 545. – № art. 116167.

164. Mareev, S. A. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes / S. A. Mareev, D. Y. Butylskii, N. D. Pismenskaya, C. Larchet, L. Dammak, V. V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 563. – P. 768–776.

165. 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.

166. Sarapulova, 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. Sarapulova, I. Shkorkina, S. Mareev, N. Pismenskaya, N. Kononenko, C. Larchet, L. Dammak, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – № art. 84.

167. Козадерова, О. А. Сорбционные, диффузионные характеристики и электропроводность анионообменных мембран в растворах молочной кислоты и хлорида натрия / О. А. Козадерова // *Сорбционные и Хроматографические Процессы*. – 2023. – Т. 23. – № 4. – С. 539–546.

168. Lei, Y. Electrochemical Phosphorus Removal and Recovery from Cheese Wastewater: Function of Polarity Reversal / Y. Lei, M. Soares da Costa, Z. Zhan, M. Saakes, R. D. van der Weijden, C. J. N. Buisman // *ACS ES&T Engineering*. – 2022. – Vol. 2. – № 12. – P. 2187–2195.

169. Bradford, S. A. Reuse of Concentrated Animal Feeding Operation Wastewater on Agricultural Lands / S. A. Bradford, E. Segal, W. Zheng, Q. Wang, S. R. Hutchins // *Journal of Environmental Quality*. – 2008. – Vol. 37. – № S5. – P. S-97-S-115.

170. Delgadillo-Velasco, L. Screening of commercial sorbents for the removal of phosphates from water and modeling by molecular simulation / L. Delgadillo-Velasco, V. Hernández-Montoya, N. A. Rangel-Vázquez, F. J. Cervantes, M. A. Montes-Morán, M. del R. Moreno-Virgen // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – Vol. 262. – P. 443–450.

171. Wei, X. L. A green and economical method for preparing lithium hydroxide from lithium phosphate / X. L. Wei, W. J. Gao, Y. Wang, K. Wu, T. Xu // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – Vol. 280. – № art. 119909.

172. Randall, D. G. Urine: The liquid gold of wastewater / D. G. Randall, V. Naidoo // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – № 2. – P. 2627–2635.

173. Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition / D. R. Lide. – CRC Press LLC, 2004. – 2712 p.

174. Berezina, N. P. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin // Advances in Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 139. – P. 3–28.

175. Tanaka, Y. Ion exchange membranes: fundamentals and applications. Vol. 12 / Y. Tanaka. – The Netherlands, Amsterdam: Elsevier Science, 2015. – 522 p.

176. Moya, A. A. Reaching the limiting current regime by linear sweep voltammetry in ion-exchange membrane systems / A. A. Moya, P. Sizat // Journal of Membrane Science. – 2018. – Vol. 555. – P. 134–145.

177. 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, V. V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – P. 13458–13469..

178. 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.

179. Leveque, M. A. Les Lois de la transmission de chaleur par convection / M. A. Leveque. – Dunod, 1928. – 193 p.

180. Barros, K. S. Chronopotentiometric study on the simultaneous transport of EDTA ionic species and hydroxyl ions through an anion-exchange membrane for electrodialysis applications / K. S. Barros, M. C. Martí-Calatayud, E. M. Ortega, V. Pérez-Herranz, D. C. R. Espinosa // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – Vol. 879. – № art. 114782.

181. Бутыльский, Д. Ю. Осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования электродиализатора при переработке разбавленных имитатов пластовых вод / Д. Ю. Бутыльский, В. А. Троицкий, А. С. Скударнова, М. В. Шарафан // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12. – С. 384–395.

182. Mareev, S. A. Chronopotentiometric response of an electrically

heterogeneous permselective surface: 3D modeling of transition time and experiment / S. A. Mareev, V. S. Nichka, D. Y. Butylskii, M. K. Urtenov, N. D. Pismenskaya, P. Y. Apel, V. V. Nikonenko // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – P. 13113–13119.

183. Vobecká, L. Heterogeneity of heterogeneous ion-exchange membranes investigated by chronopotentiometry and X-ray computed microtomography / L. Vobecká, M. Svoboda, J. Beneš, T. Belloň, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 559. – P. 127–137.

184. Roghmans, F. 2D patterned ion-exchange membranes induce electroconvection / F. Roghmans, E. Evdochenko, F. Stockmeier, S. Schneider, A. Smailji, R. Tiwari, A. Mikosch, E. Karatay, A. Kühne, A. Walther, A. Mani, M. Wessling // *Advanced Materials Interfaces*. – 2019. – Vol. 6. – № art. 1801309.

185. Sístat, P. Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers / P. Sístat, G. Pourcelly // *Journal of Membrane Science*. – 1977. – Vol. 123. – P. 121–131.

186. Заболоцкий, В. И. Прецизионный метод измерения чисел переноса ионов в ионообменных мембранах / В. И. Заболоцкий, Л. Ф. Ельникова, Н. В. Шельдешов, А. В. Алексеев // *Электрохимия*. – 1987. – Т. 23. – С. 1626–1629.

187. 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, S. Mareev, I. Moroz, V. Nikonenko, N. Pismenskaya // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2019. – Vol. 20. – № art. 3593.

188. Gorobchenko, A. D. How do proton-transfer reactions affect current-voltage characteristics of anion-exchange membranes in salt solutions of a polybasic acid? Modeling and experiment / A. D. Gorobchenko, S. A. Mareev, O. A. Rybalkina, K. A. Tsygurina, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – Vol. 683. – № art. 121786.

189. Gorobchenko, A. Study of non-stationary phosphorus transport with phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane by chronopotentiometry: Experiments and modeling / A. Gorobchenko, O. Yurchenko, S. Mareev, C. Zhang,

N. Pismenskaya, V. Nikonenko // Journal of Water Process Engineering. – 2024. – Vol. 64. – № art. 105711.

190. 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, N. Kononenko, M. Fomenko, V. Nikonenko // Membranes. – 2019. – Vol. 9. – № art. 170.

191. Evdochenko, E. Unraveling the effect of charge distribution in a polyelectrolyte multilayer nanofiltration membrane on its ion transport properties / E. Evdochenko, J. Kamp, R. Femmer, Y. Xu, V.V. Nikonenko, M. Wessling // Journal of Membrane Science. – 2020. – Vol. 611. – № art. 118045.

192. Danielli, F. J. Progress in surface and membrane science. Volume 7 / F. J. Danielli, D. A. Cadenhead, M. D. Rosenberg. – Academic Press, 2016.

193. Uzdenova, A. Potentiodynamic and galvanodynamic regimes of mass transfer in flow-through electro dialysis membrane systems: Numerical simulation of electroconvection and current-voltage curve / A. Uzdenova, M. Urtenov // Membranes. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – № art. 49.

194. Roques, H. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux / H. Roques. – Lavoisier, Paris, 1990.

195. Pismenskaya, N. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids / N. Pismenskaya // Journal of Membrane Science. – 2001. – Vol. 181. – P. 185–197.

196. Мельникова, Е. Д. Влияние реакций протонирования-депротонирования на диффузию хлорида аммония через анионообменную мембрану / Е. Д. Мельникова, К. А. Цыгурина, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11. – № 5. – С. 360–370.

197. Ward, A. J. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electro dialysis / A. J. Ward, K. Arola, E. Thompson Brewster, C. M. Mehta, D. J. Batstone // Water Research. – 2018. – Vol. 135. – P. 57–65.

198. Zyryanova, S. How electrical heterogeneity parameters of ion-exchange membrane surface affect the mass transfer and water splitting rate in electro dialysis / S. Zyryanova, S. Mareev, V. Gil, E. Korzhova, N. Pismenskaya, V. Sarapulova, O. Rybalkina, E. Boyko, C. Larchet, L. Dammak, V. Nikonenko // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Vol. 21. – № art. 973.
199. Li, X. Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: A review / X. Li, S. Shen, Y. Xu, T. Guo, H. Dai, X. Lu // *Science of The Total Environment*. – 2021. – Vol. 767. – № art. 144346.
200. Guo, H. Membrane Scaling in Electro dialysis Fed with High-Strength Wastewater / H. Guo, Y. Kim // *Environmental Engineering Science*. – 2021. – Vol. 38. – № 9. – P. 832–840.
201. Monat, L. Circular Process for Phosphoric Acid Plant Wastewater Facilitated by Selective Electro dialysis / L. Monat, W. Zhang, A. Jarošíková, H. Haung, R. Bernstein, O. Nir // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2022. – Vol. 10. – № 35. – P. 11567–11576.
202. Shen, J. Techno-economic analysis of resource recovery of glyphosate liquor by membrane technology / J. Shen, J. Huang, H. Ruan, J. Wang, B. Van der Bruggen // *Desalination*. – 2014. – Vol. 342. – P. 118–125.
203. Parés Viader, R. Sequential electro dialytic recovery of phosphorus from low-temperature gasification ashes of chemically precipitated sewage sludge / R. Parés Viader, P.E. Jensen, L.M. Ottosen, J. Ahrenfeldt, H. Hauggaard-Nielsen // *Waste Management*. – 2017. – Vol. 60. – P. 211–218.
204. Cai, Y. Study on removal of phosphorus as struvite from synthetic wastewater using a pilot-scale electro dialysis system with magnesium anode / Y. Cai, Z. Han, X. Lin, Y. Duan, J. Du, Z. Ye, J. Zhu // *Science of The Total Environment*. – 2020. – Vol. 726. – № art. 138221.
205. Brewster, E. T. Predicting scale formation during electro dialytic nutrient recovery / E. T. Brewster, A. J. Ward, C. M. Mehta, J. Radjenovic, D. J. Batstone // *Water Research*. – 2017. – Vol. 110. – P. 202–210.
206. Liu, H. Scaling-Enhanced Scaling during Electro dialysis Desalination / H.

Liu, Q. She // ACS ES&T Engineering. – 2024. – Vol. 4. – № 5. – P. 1063–1072.

207. Davydov, D. Use of the microheterogeneous model to assess the applicability of ion-exchange membranes in the process of generating electricity from a concentration gradient / D. Davydov, E. Nosova, S. Loza, A. Achoh, A. Korzhov, M. Sharafan, S. Melnikov // Membranes. – 2021. – Vol. 11. – № art. 406.

208. Sun, Y. Phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash using electro dialysis coupled with plant extractant enhancement technology / Y. Sun, Z. Wang, J. Chen, Y. Fang, L. Wang, W. Pan, B. Zou, G. Qian, Y. Xu // Waste Management. – 2023. – Vol. 164. – P. 57–65.

209. Lemay, N. How demineralization duration by electro dialysis 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, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, L. Bazinet // Journal of Membrane Science. – 2020. – Vol. 603. – № art. 117878.

210. Nikonenko, V. V. Effect of stationary external electric fields on ion-exchange-membrane selectivity / V. V. Nikonenko, V. I. Zabolotskii, N. P. Gnusin // Soviet Electrochemistry. – 1980. – Vol. 16. – P. 472–479.

211. Ferreira, A. The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate / A. Ferreira, C. Oliveira, F. Rocha // Journal of Crystal Growth. – 2003. – Vol. 252. – № 4. – P. 599–611.

212. Li, C. Crystallization of dicalcium phosphate dihydrate with presence of glutamic acid and arginine at 37°C / C. Li, X. Ge, G. Li, J. Bai, R. Ding // Materials Science and Engineering: C. – 2014. – Vol. 41. – P. 283–291.

213. Rubinstein, I. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electro dialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, T. Pundik // Physical Review E. – 2002. – Vol. 65. – № art. 041507.

214. Leibowitz, N. Transient response of nonideal ion-selective microchannel-nanochannel devices / N. Leibowitz, J. Schiffbauer, S. Park, G. Yossifon // Physical Review E. – 2018. – Vol. 97. – № art. 043104.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Определение входных параметров разработанной нестационарной модели

Толщина ДС, $\delta \approx 2.4 \times 10^{-2}$ см, и теоретическая предельная плотность тока, $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} \approx 1.56$ мА/см², рассчитываются с использованием уравнений Левека (уравнения 29 и 27 соответственно).

Коэффициенты активности всех ионов в растворе принимаются равными единице. В поровом растворе мембраны преобладают концентрации противоионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , тогда как концентрации остальных ионов (K^+ , H^+ , PO_4^{3-} и OH^-) относительно малы. Соответственно, коэффициенты активности коионов K^+ и H^+ , а также противоионов PO_4^{3-} и OH^- в поровом растворе принимаются равными единице (как во внешнем растворе). Что касается противоионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , то из литературы известно, что большинство ИОМ предпочтительнее сорбируют двухзарядные противоионы по сравнению с однозарядными [1]. Это связано с более сильным электростатическим взаимодействием двухзарядных ионов с фиксированными группами мембраны. Поэтому коэффициенты активности противоионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в поровом растворе мембраны ($\bar{\gamma}_1$ и $\bar{\gamma}_2$ соответственно) взяты такими, чтобы соотношение эквивалентных долей этих ионов в мембране было примерно в 10 раз больше, чем во внешнем растворе при концентрации соли KH_2PO_4 0.02 М (рН = 4.7). Такое соотношение характерно для случая конкурентного переноса одно- и двухзарядных ионов через ИОМ [1, 2]. Соотношение между коэффициентами активности противоионов в растворе и в мембране следует из условия непрерывности активности и электрического потенциала на границе раздела раствор – мембрана, которое приводит к уравнению ионообменного равновесия (также называемому уравнением Никольского) [3]:

$$K_{21} = \left(\frac{c_1}{\bar{c}_1} \right)^{1/|z_1|} \left(\frac{\bar{c}_2}{c_2} \right)^{1/|z_2|} = \left(\frac{\bar{\gamma}_1}{\gamma_1} \right)^{1/|z_1|} \left(\frac{\gamma_2}{\bar{\gamma}_2} \right)^{1/|z_2|}, \quad (\text{A.1})$$

где K_{21} – константа термодинамического равновесия (в отечественной литературе иногда упоминается как константа Никольского [2]); $\bar{\gamma}_i$ и γ_i – коэффициенты активности иона i в поровом и внешнем растворе соответственно.

Однако при рассмотрении ионного обмена между фазами мембраны и раствора целесообразно выбирать в качестве единиц концентрации эквивалентные доли ионов, так как в этом случае коэффициенты активности компонентов в растворе всегда равны единице [1]. Тогда уравнение (A.1) примет вид:

$$\frac{\bar{\theta}_2^{1/|z_2|}}{\bar{\theta}_1^{1/|z_1|}} = \bar{K}_{21} \frac{\theta_2^{1/|z_2|}}{\theta_1^{1/|z_1|}}, \quad (\text{A.2})$$

где $\bar{\theta}_i = \frac{|z_i| \bar{c}_i}{|z_m| Q}$ и $\theta_i = \frac{|z_i| c_i}{|z_6| c_6}$ – эквивалентные доли иона i в поровом и внешнем

растворе соответственно; $\bar{K}_{21} = K_{21} \left(\frac{|z_m| Q}{|z_6| c_6} \right)^{1/|z_1| - 1/|z_2|}$ – коэффициент ионообменного

равновесия. Таким образом, зная значение коэффициента \bar{K}_{21} (в модели он принят равным 10 на основании оценок, приведенных в литературе [1, 2]), можно рассчитать значение константы термодинамического равновесия K_{21} . Затем, используя уравнение (A.1), нетрудно рассчитать значения коэффициентов активности анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в поровом растворе мембраны (Таблица 4).

Коэффициенты диффузии противоионов в поровом растворе мембраны \bar{D}_1 , \bar{D}_2 , \bar{D}_3 and \bar{D}_4 были рассчитаны по уравнению (A.3) [4] из независимых экспериментальных данных по измерению удельной электропроводности мембраны АМХ, κ^* , в 0.02 М растворах, содержащих соответствующие анионы: растворы KH_2PO_4 и K_2HPO_4 для анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} соответственно (экспериментальные данные предоставлены К.А. Цыгуриной); раствор Na_3PO_4 для PO_4^{3-} [5]; раствор NaOH для OH^- [6].

$$\bar{D}_i = \frac{\kappa^* RT / F^2 - z_A^2 \bar{D}_A \bar{c}_A}{z_i Q - z_i z_A \bar{c}_A}, \quad (\text{A.3})$$

где \bar{D}_A и \bar{c}_A – коэффициент диффузии и концентрация коиона в поровом растворе мембраны соответственно. Предполагается, что в условиях численного расчета членами уравнения $z_A^2 \bar{D}_A \bar{c}_A$ и $z_i z_A \bar{c}_A$ можно пренебречь, так как они малы по сравнению с $\kappa^* RT/F^2$ и $z_i Q$ соответственно.

Коэффициент диффузии коиона \bar{D}_6 рассчитан из значений удельной электропроводности, κ^* , и диффузионной проницаемости, P^* , мембраны АМХ в растворе КСl [7]. Для расчета использовались следующие уравнения [8]:

$$P^* = \bar{t}_1 \left(1 - \frac{z_A}{z_1} \right) \frac{\bar{D}_A \bar{c}_A}{c_A}, \quad (\text{A.4})$$

$$\bar{t}_A = \frac{z_A^2 \bar{D}_A \bar{c}_A}{z_1^2 \bar{D}_1 \bar{c}_1 + z_A^2 \bar{D}_A \bar{c}_A} = \frac{z_A^2 F^2 P^* c_A}{(1 - z_A / z_1) RT \bar{t}_1 \kappa^*}, \quad (\text{A.5})$$

Видно, что вторая часть уравнения (A.5) позволяет рассчитать числа переноса противоионов (\bar{t}_1) и коионов (\bar{t}_A) в мембране по значениям κ^* и P^* ; следует учитывать равенство $\bar{t}_1 + \bar{t}_A = 1$. Из уравнения (A.4) можно получить желаемое выражение для расчета коэффициента диффузии коиона:

$$\bar{D}_A = \frac{c_A P^*}{\bar{t}_1 \bar{c}_A (1 - z_A / z_1)}, \quad (\text{A.6})$$

Значение \bar{c}_A найдено в предположении, что константа Доннана, K_D , равна единице.

Значения \bar{D}_5 и \bar{D}_0 не могут быть определены с помощью указанных выше относительно простых методов, поскольку диффузия этих компонентов осложнена реакциями переноса протона между ними и молекулами воды. При этом концентрации коионов H^+ и молекул H_3PO_4 в мембране очень малы в условиях измерения ВАХ и ХП (при рН в объеме раствора 4.7 и концентрации 0.02 М), а их вклад в перенос заряда в поровом растворе мембраны пренебрежимо мал. Численные эксперименты показали, что изменение значений \bar{D}_5 и \bar{D}_0 в диапазонах от 10^{-8} до 10^{-6} см²/с не оказывает существенного влияния на расчетные значения скачка потенциала. Однако перенос коионов H^+ и молекул H_3PO_4 необходимо

учитывать в модели, поскольку эти компоненты участвуют в реакциях переноса протона. В численных расчетах значения \bar{D}_5 и \bar{D}_0 принимаются примерно равными их стократно заниженным значениям во внешнем растворе: 10^{-6} см²/с и 1.33×10^{-7} см²/с соответственно. Такой же порядок был получен для коэффициентов диффузии противоионов, определенных из данных по измерению удельной электропроводности мембраны.

Относительная диэлектрическая проницаемость набухших гомогенных ИОМ ε_r^m , согласно различным теоретическим и экспериментальным оценкам, варьируется в диапазоне от 20 до 35 [9, 10]. Численные эксперименты показали, что изменение ε_r^m в этом диапазоне не оказывает существенного влияния на скачок потенциала на АОМ. Поскольку в литературе отсутствуют конкретные оценки ε_r^m для мембран Neosepta AMX, то в данной работе оно принято равным 30, что близко к среднему значению, известному из литературы для ИОМ [9, 10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЯ А

1. Helfferich, F. Ion Exchange / F. Helfferich. – McGraw-Hil, New York, 1962. – 624 p.
2. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.
3. Scholz, F. Nikolsky's ion exchange theory versus Baucke's dissociation mechanism of the glass electrode / F. Scholz // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – Vol. 15. – P. 67–68.
4. 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, V. V. Gil, V. V. Nikonenko, K. G. Sabbatovskii, N. D. Pismenskaya // Journal of Membrane Science. – 2021. – Vol. 624. – № art. 119036.
5. Pismenskaya, N. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids / N. Pismenskaya // Journal of Membrane Science. – 2001. – Vol. 181.

– P. 185–197.

6. Pismenskaya, N. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes / N. Pismenskaya, V. Nikonenko, B. Auclair, G. Pourcelly // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 189. – № 1. – P. 129–140.

7. Мельникова, Е. Д. Влияние реакций протонирования-депротонирования на диффузию хлорида аммония через анионообменную мембрану / Е. Д. Мельникова, К. А. Цыгурина, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2021. – Т. 11. – № 5. – С. 360–370.

8. 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.

9. 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.

10. Kamcev, J. Ion activity coefficients in ion exchange polymers: applicability of manning's counterion condensation theory / J. Kamcev, D. R. Paul, B. D. Freeman // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – P. 8011–8024.