

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

 На правах рукописи

Мельников Станислав Сергеевич

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

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание
ученой степени доктора химических наук

Научный консультант:
д-р хим. наук, профессор
Заболоцкий Виктор Иванович

Краснодар - 2026

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Символ	Размерность в СИ	Описание
Греческие буквы		
A	-	Отношение внутри- и внешнедиффузионных предельных токов
α	м	Характеристическая длина
B	-	Число гидратации соли
β	м/В	Энтропийный фактор
β_c, β_a	-	Безразмерные коэффициенты электродиффузии катионов и анионов
Γ	-	Безразмерный коэффициент обессоливания
γ_i	-	Коэффициент активности иона i -го сорта
δ	м	Толщина пограничного слоя
ε	-	Относительная диэлектрическая проницаемость среды
ε_0	Ф/м	Диэлектрическая постоянная вакуума, $8,854 \cdot 10^{-12}$
η_b	В	Перенапряжение биполярной области
$\eta^{\text{dif}}, \eta^{\text{int}}$	-	Дифференциальный и интегральный выходы по току
κ_m^{AC}	См/м	Удельная электропроводность мембраны на переменном токе
$\lambda^{\text{AEL}}, \lambda^{\text{CEL}}$	м	Толщина области пространственного заряда в анионообменном слое и в катионообменном слое
v	моль/(м ³ ·с)	Скорость реакции диссоциации воды
v^{cat}	моль/(м ³ ·с)	Скорость реакции диссоциации воды с учётом каталитического характера реакции
v^{eef}	моль/(м ³ ·с)	Скорость реакции диссоциации воды в случае ускорения реакции электрическим полем
τ	с	Время
χ	с ⁻¹	Эффективная константа скорости каталитической диссоциации воды в электромембранной системе при поляризации током
$\Delta\varphi$	В	скачок потенциала в электромембранной системе
$\Delta\varphi_0$	В	Термодинамический потенциал диссоциации воды
$\Delta\varphi_{\text{Don}}$	В	Доннановский скачок потенциала на межфазной границе катионообменник/анионообменник
ψ	-	Безразмерный электрический потенциал
Ω	-	Параметр отношения коэффициентов диффузии ионов
ω	рад/с	Циклическая частота
Латинские буквы		
$A^-, \text{АН}$	моль/м ³	Заряженная и незаряженная форма фиксированной группы в катионообменном слое
$B, \text{ВН}^+$	моль/м ³	Незаряженная и заряженная форма фиксированной группы в анионообменном слое
c	моль/м ³	Концентрация электролита

C_l, C_r	моль/м ³	Концентрация электролита у поверхности мембраны справа и слева от неё
C_l^0, C_r^0	моль/м ³	Концентрация электролита справа и слева от мембраны за пределами пограничного слоя
C_f^c, C_f^a	моль/м ³	Концентрация фиксированных групп в катионообменном и анионообменном слоях
C_H^l	моль/м ³	концентрация протонов в растворе контактирующем с катионообменным слоем (слева от бислойной мембраны)
C_{OH}^r	моль/м ³	концентрация гидроксил ионов в растворе контактирующем с анионообменным слоем (справа от бислойной мембраны)
C_0^{acid}, C_0^{base}	моль/м ³	концентрация анионов в кислоте и катионов в щёлочи в глубине раствора
$C_\delta^{acid}, C_\delta^{base}$	моль/м ³	концентрация анионов и катионов на границе раствор/катионообменный слой и анионообменный слой/раствор
$C_H^\delta, C_{OH}^\delta, C_C^\delta, C_A^\delta$	моль/м ³	концентрация ионов водорода, гидроксила, катионов и анионов соли на межфазной границе мембрана/раствор
D_i	м ² /с	Коэффициент диффузии (индексы: C – катионы, A – анионы, H – H ⁺ , OH – OH ⁻ , sol – электролит)
d_m	м	Толщина мембраны
d_c, d_a	м	Толщина катионообменного и анионообменного слоёв бислойной мембраны
E^M, E^n	кВт-ч/кг, кВт-ч/моль	Удельные энергозатраты на перенос 1 кг/1 моль вещества
E^V	кВт-ч/л	Удельные энергозатраты на переработку 1 литра раствора
$E_m, E(0)$	В/м	Напряженность электрического поля на биполярной границе при $\epsilon = 0$ в отсутствии внешней поляризации
F	Кл/моль	Постоянная Фарадея, 96485
f_1, f_2	-	Объёмные доли гелевой фазы и электронейтрального раствора
g	-	Пористость сепаратора
h	м	Межмембранное расстояние (толщина сепаратора)
I_1	-	Модифицированная функция Бесселя 1-го порядка
i	А/м ²	Плотность тока
i_{lim}	А/м ²	Предельная плотность тока
i_{lim}^m	А/м ²	Внутридиффузионная предельная плотность тока
i_{lim}^d	А/м ²	Внешнедиффузионная предельная плотность тока
i_H, i_{OH}, i_C, i_A	А/м ²	Парциальные токи по ионам водорода, гидроксила, катионам и анионам соли
i_w, i_s	А/м ²	Суммарный ток по продуктам реакции диссоциации воды и ионам соли
i_r	А/м ²	Ток рекомбинации ионов водорода и гидроксила в молекулу воды
j	-	Мнимая единица

j_m^d	моль/(м ² ·с)	Диффузионный поток соли через мембрану
j_i^k	моль/(м ² ·с)	Поток i -го иона в k -ом слое в многослойной электромембранной системе
j_s, j_w	моль/(м ² ·с)	Потоки электролита и растворителя
K_i	-	Константа равновесия i -той реакции
K_w	(моль/м ³) ²	Ионное произведение воды
$K_{1,2}$	-	Константа ионного обмена (константа Никольского)
k_d		Константа скорости реакции диссоциации воды
k_r		Константа скорости реакции рекомбинации воды
k_d^E		Константа скорости реакции диссоциации молекул воды в электрическом поле с напряженностью E
k_d^0		Константа скорости реакции диссоциации молекул воды в отсутствие поля
$k_2^*(E)$	моль/(м ³ ·с)	Эффективная константа скорости лимитирующей стадии реакции диссоциации воды
k_Σ	с ⁻¹	Эффективная константа скорости каталитической диссоциации воды в отсутствие внешнего электрического поля
k_d^{CEL}, k_r^{CEL}		Константы скоростей прямой и обратной реакций в ходе процесса переноса протона с/на ионогенную группу с участием фиксированных групп катионообменного слоя
k_d^{AEL}, k_r^{AEL}		Константы скоростей прямой и обратной реакций в ходе процесса переноса протона с/на ионогенную группу с участием фиксированных групп анионообменного слоя
k_1, k_2, k_3, k_4		Константы скорости прямых реакций
$k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}, k_{-4}$		Константы скорости обратных реакций
k_{20}, k_{40}		Константы скорости лимитирующей стадии реакции переноса протона с/на ионогенную группу в ионообменной мембране в отсутствии электрического тока
l_b	м	Бьерумовская длина
M_r	г/моль	Молярная масса
N_A	моль ⁻¹	Число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$
n	-	Число элементарных ячеек в электродиализаторе
n_s^*	-	Мольная доля растворенного вещества в растворе
P_m	м/с	Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости
P_n, P_M	моль/(м ² ·с), кг/(м ² ·с)	Удельный поток вещества в электродиализном процессе
$P_{1,2}$	-	Коэффициент избирательной проницаемости мембраны
$P_{1,2}^{\text{lim}}$	-	Предельный коэффициент избирательной проницаемости
$P_{1,2}^0$	-	Квазиравновесного коэффициента избирательной проницаемости
Q_v	м ³ /с	Скорость потока раствора через камеру ячейки/электродиализатор

R	Дж/(моль·К)	Универсальная газовая постоянная, 8,314
R_{ec}	Ом·м ²	Сопротивление элементарной ячейки электродиализатора
R_{ohm}	Ом	Омическое сопротивление мембраны
R_b, R_0, R_∞	Ом·м ²	Сопротивление биполярной области, монополярных слоёв и полное сопротивление биполярной мембраны
R_{Ohm}^c, R_{Ohm}^a	Ом	Омическое сопротивление катионообменного и анионообменного слоёв
r	-	Отношение максимальных диффузионных потоков ионов через диффузионный слой и мембрану
S	м ²	Площадь мембраны
T	К	Температура
$T_{1,2}$	-	Коэффициент разделения
T_j	-	Эффективное число переноса
t_{co}^c, t_{co}^a	-	Числа переноса ко-ионов в катионообменном и анионообменном слоях
U_m	В	Скачок потенциала на ионообменной мембране
U_δ	В	Скачок потенциала в диффузионном слое
U_{Ohm}^c, U_{Ohm}^a	В	Омическая компонента скачка потенциала в катионообменном и анионообменном слоях
V	м/с	Линейная скорость раствора
$W(z^k)$	-	W-функция Ламберта от аргумента z^k , где k – номер рассматриваемого случая
w	м	Ширина канала мембраны
X_n	-	Граница катионообменного слоя/раствор, граница анионообменного слоя/раствор, граница катионообменник/анионообменник ($n = l, r, b$)
z_i	-	Заряд иона

Сокращения

АОМ	Анионообменная мембрана
АОС	Анионообменный слой
БПМ	Биполярная мембрана
КДВ	Каталитическая диссоциация воды
КОМ	Катионообменная мембрана
КОС	Катионообменный слой
ПФСК	Полимер перфторсульфоновой кислоты (мембрана типа Nafion)
СПС	Сульфированный полистирол
СПЭЭК	Сульфированный поли(эфир эфир)кетон
ЭДК	Электродиализатор-концентратор
ЭДС	Электродиализатор-синтезатор
CR	Степень конверсии

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	12
1 Бислойные и многослойные композитные ионообменные мембраны.	
Получение, особенности и применение	25
1.1 Способы получения бислойных и многослойных ионообменных мембран	28
1.1.1 Биполярные мембраны	31
1.1.2 Бислойные ионообменные мембраны для разделения ионов.....	36
1.1.3 Многослойные ионообменные мембраны	41
1.2 Реакция диссоциации воды в системах с бислойными мембранами.....	45
1.2.1 Катализаторы реакции диссоциации воды в биполярных мембранах	49
1.3 Области применения бислойных мембран	53
1.3.1 Получение кислот и оснований с помощью биполярного электродиализа	53
1.3.2 Применение в биотехнологии и пищевой индустрии	55
1.3.3 Производство и хранение электроэнергии	57
1.3.4 Удаление углекислого и сернистого газов	59
1.3.5 Некоторые другие применения биполярного электродиализа	60
1.3.6 Разделение ионов.....	62
1.3.7 Электродиализ в водно-органических средах	63
1.4 Заключение по обзору литературы	64
2 Объекты и методы исследования	67
2.1 Получение бислойных мембран с тонким катионообменным слоем	69
2.1.1 Получение бислойных мембран с тонким анионообменным слоем на катионообменной мембране-подложке	70
2.1.2 Получение бислойных мембран, содержащих катализатор реакции диссоциации воды в виде микродисперсии	71

2.1.4 Электроосаждение гидроксидов хрома (III) и железа (III) на биполярную границу бислойной мембраны	72
2.2 Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран	73
2.2.1 Электрохимическая ячейка	73
2.2.2 Измерение вольтамперных характеристик	75
2.2.3 Измерение чисел переноса ионов	77
2.2.4 Измерение спектров электрохимического импеданса	78
2.2.5 Метод вращающегося мембранного диска	82
2.2.6 Расчёт парциальных по перенапряжению реакции диссоциации воды вольтамперных характеристик бислойных мембран	84
2.3 Лабораторный электродиализный стенд	85
2.3.1 Основные массообменные характеристики электродиализного процесса	89
2.3.2 Измерение вольтамперных характеристик мембран в составе мембранного пакета лабораторного электродиализатора	90
3 Бислойные и многослойные ионообменные мембраны. Физико-химические и электрохимические свойства	93
3.1 Строение плёнки перфторсульфокислотного катионообменника, полученной методом полива	93
3.2 Влияние толщины и химической природы тонкого катионообменного слоя на электрохимические свойства бислойных мембран	96
3.2.1 Влияние толщины катионообменного слоя	96
3.2.2 Влияние химической природы катионообменного слоя	100
3.3 Влияние каталитических добавок на скорость реакции диссоциации воды в бислойной мембране	103
3.3.1 Химическая природа катализатора	106

3.4 Электрохимические свойства бислойных мембран в умеренно концентрированных растворах	108
3.5 Природа предельного тока в бислойных мембранах	111
3.6 Кинетические параметры реакции диссоциации воды в системах с бислойными и биполярными мембранами.....	119
3.7 Выводы по третьей главе. Дальнейшее применение бислойных мембран	123
4 Модельное описание переноса ионов в электромембранной системе с бислойной мембраной	125
4.1 Математическая модель четырёхслойной электромембранной системы с двумя прилегающими диффузионными слоями. Численное решение	133
4.1.1 Влияние электрического поля на скорость реакции диссоциации воды.....	137
4.1.2 Результаты расчётов для симметричной бислойной мембраны в растворе соли.....	141
4.1.3 Влияние параметров модели на форму и характеристические точки вольтамперной характеристики.....	153
4.1.4 Верификация «симметричной» модели по экспериментальным данным для мембран МБ-1, МБ-2 и МБ-3.....	156
4.1.5 Результаты расчётов для асимметричной бислойной мембраны в растворе соли. Асимметрия заряда монополярных слоёв	159
4.1.6 Результаты расчётов для асимметричной бислойной мембраны в растворе соли. Асимметрия толщины монополярных слоёв ..	165
4.1.7 Результаты расчётов для симметричной бислойной мембраны в системе «кислота-щёлочь».....	166
4.2 Математическая модель бислойной мембраны с учётом «замедленного» протекания реакции диссоциации воды. Аналитическое уравнение вольтамперной характеристики.....	171

4.2.1 Скачок потенциала в системе.....	172
4.2.2 Связь парциального тока по продуктам диссоциации воды и общего тока в системе	182
4.2.3 Верификация аналитического решения по экспериментальным данным	184
5 Применение бислойных мембран в допредельном токовом режиме – разделение ионов	190
5.1 Разделение противоионов на бислойных мембранах.....	201
5.1.1 Низкие плотности тока (условие квазиравновесия ($i \ll i_{lim}$))	202
5.1.2 Высокие плотности тока (условия предельного тока ($i = i_{lim}$))...	207
5.2 Разделение ко-ионов на бислойных мембранах	210
5.2.1 Разделение смеси сульфата и нитрата натрия на бислойной мембране серии ВМ-а.....	210
5.2.2 Удаление нитрат-ионов из модельных растворов молочной сыворожки и природных вод	220
5.2.3 Разделение гидроксил ионов и анионов карбоновых кислот	223
6 Применение бислойных мембран в «смешанном» токовом режиме.....	226
6.1 Реакционное разделение смеси сильного и слабого электролита.....	226
6.1.1 Разделение смеси с использованием мембранной пары катионообменная мембрана/бислойная мембрана	231
6.1.2 Толщина реакционного слоя	236
6.2 Электродиализное обессоливание с одновременной корректировкой рН.....	242
6.2.1 Кинетическая модель электродиализного обессоливания с одновременной корректировкой рН	244
6.2.3 Результаты корректировки рН раствора NaCl с одновременным обессоливанием в циркуляционном режиме.....	255
6.2.4 Декарбонизация умягченной водопроводной воды.....	257

6.2.5 Расчёт малогабаритного электродиализатора для процесса обессоливания с одновременной корректировкой pH	265
7 Применение бислойных мембран в сверхпредельном токовом режиме. Биполярный электродиализ	270
7.1 Получение гидроксида лития из хлорида лития в присутствии неводных растворителей (диметилацетамида и изобутилового спирта).....	271
7.1.1 Принципиальная схема и описание работы установки	271
7.1.2 Результаты испытаний электромембранной установки регенерации (ЭМУР) технологического раствора	276
7.2 Выделение нафтенных кислот из мылонафта натрия	279
7.2.1 Результаты лабораторных испытаний электромембранной технологии выделения нафтенных кислот из мылонафта натрия	284
7.2.2 Результаты испытаний пилотной установки	291
7.3 Двухстадийная схема электродиализной переработки стоков.....	299
7.3.1 Концентрирование минеральных солей, кислот и натриевой щёлочи. Особенности переноса ионов и молекул воды	302
7.3.2 Результаты испытаний двухстадийной схемы получения минеральных кислот	311
Заключение	314
Список литературных источников	319
Приложение А. Акт опытно-промышленных испытаний электродиализного комплекса ЭМУР-4	366
Приложение Б. Акт опытно-промышленных испытаний электромембранного комплекса для извлечения нафтенных кислот из нефтепродуктов.....	371

Приложение В. Акт испытаний электродиализной установки для рекуперации азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия.....	376
--	-----

ВВЕДЕНИЕ

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

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

процессы переноса ионов в системе с многослойной мембраной определяются её ориентацией в электрическом и концентрационном полях.

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

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

ионов и обобщение свойств бислойных мембран независимо от способа их получения и функционального назначения.

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

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

Исследования, выполненные в области мембранной электрохимии, показали, что многие процессы переноса через ионообменные мембраны контролируются явлениями, определяющимися строением и свойствами тонкого поверхностного слоя. В.К. Варенцов, М.В. Певницкая, Э.М. Балавадзе, О.В. Бобрешова и П.И. Кулинцов были в числе первых, кто исследовал влияние морфологии поверхности ионообменной мембраны на её электрохимические характеристики, в частности на величину предельной плотности тока.

Значительный успех в изготовлении, изучении и практическом использовании мембран со специально сформированным поверхностным слоем был достигнут в Японии в 70-80-х годах. В работах Т. Sata, Y. Tanaka и др. было показано, что нанесение на поверхность мембраны тонкой

ионпроводящей пленки с небольшим зарядом матрицы, противоположным заряду функциональных групп мембраны-подложки, или изменение гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности, позволяют повысить селективность переноса в отношении определенного сорта ионов.

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

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

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

Если электрохимия монополярных (изотропных) ионообменных мембран получила достаточно глубокое развитие в прошедшие десятилетия,

то электрохимия многослойных (в том числе бислойных) мембран находится в начальной стадии своего развития. Вместе с тем такие мембраны представляют наибольший практический интерес и существенно расширяют области применения электромембранных процессов. Отставание фундаментальных исследований в этой области, в частности отсутствие глубоких знаний о механизмах переноса ионов солей, молекул воды, химических реакциях, протекающих на межфазных границах и внутри ионполимерных слоёв, безусловно сдерживают практическое использование электромембранных процессов с этими новыми материалами.

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

Задачи:

- 1 Выявить фундаментальные взаимосвязи между структурными характеристиками формирующих мембрану слоев, природой их функциональных групп и электрохимическими характеристиками.
- 2 С использованием математического моделирования, на основании системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона, оценить влияние кинетических параметров реакции каталитической диссоциации воды, строения и свойств ионообменных слоёв бислойной мембраны на электродиффузионный перенос ионов.
- 3 Провести экспериментальные и теоретические исследования и установить закономерности и механизмы переноса ионов в электромембранных системах с бислойными мембранами в сложных многокомпонентных растворах в допредельных, сверхпредельных и

смешанных токовых режимах для выявления оптимальных условий эксплуатации и направленной корректировки состава жидких сред.

- 4 Разработать новые технические и технологические решения процессов биполярного электролиза, обеспечивающие эффективную безреагентную регенерацию водно-органических растворов, внедрение которых в промышленность вносит значительный вклад в импортозамещение и ресурсосбережение страны.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Методология и методы, использованные в диссертационной работе.

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

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

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

Предельный ток в системе с бислойной мембраной, у которой модифицирующий слой и подложка имеют различные заряды матриц, определяется электродиффузией коионов в модифицирующем слое, а не в прилегающем обедненном диффузионном слое раствора.

В электромембранной системе с бислойной мембраной продукты каталитической реакции диссоциации воды, образующиеся близко к межфазной границе катионообменник/анионообменник, рекомбинируют в

молекулы воды, и поток H^+/OH^- ионов в системе определяется интенсивностью протекания реакции диссоциации воды на внешних границах области реакции.

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

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

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

Личный вклад автора заключается в определении цели и задач исследования, постановке и реализации экспериментов, обработке полученных результатов, интерпретации полученных данных и формулировке выводов. Все эксперименты по получению бислойных мембран с различным составом модифицирующего слоя, исследованию электрохимических характеристик бислойных мембран и изучению массообменных характеристик электродиализаторов, постановке и решению четырёхслойной краевой задачи выполнены лично автором.

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

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

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

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

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

международным участием «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты)» (Россия 2014, 2017).

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

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

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

1 Бислойные и многослойные композитные ионообменные мембраны. Получение, особенности и применение

Фундаментальные исследования ионообменных мембран и их применение начались более полувека назад, и, благодаря непрерывным исследованиям и усовершенствованиям, электромембранные процессы и технологии применяются во всё большем числе областей. Непрерывно продолжающиеся исследования привели к созданию материалов с улучшенными характеристиками и значительно расширили область применения ионообменных мембран: для процессов очистки, концентрирования и разделения веществ [1,2], а также в процессах синтеза [3–6]. Новыми векторами развития электромембранных технологий являются переработка амфолитсодержащих растворов [7–9] и извлечение питательных веществ из продуктов жизнедеятельности человека и животных [10,11].

Выпускаемые в настоящее время ионообменные мембраны либо слишком дороги, либо созданы для процессов переработки сильных электролитов, а их характеристики не соответствуют новым требованиям. Решением этих проблем может быть создание анизотропных ионообменных мембран путем нанесения на поверхность мембраны-подложки модифицирующих слоев, то есть созданием двухслойных или многослойных композитных ионообменных мембран.

Анизотропные мембраны наиболее широко используются в области баромембранных процессов и мембранного газоразделения, где селективные и транспортные свойства мембран определяются тонким «активным» слоем на поверхности пористой подложки [12,13]. Такие мембраны анизотропны в направлении, перпендикулярном поверхности мембраны (направление совпадает с направлением потока вещества через мембрану).

В области мембранной электрохимии одними из первых упоминаний анизотропных мембран являются работы Frilette (биполярная мембрана) [14] и

Leitz (катионно-анионная мембрана) [15]. В обеих работах описывается ионообменная мембрана, состоящая из катионообменного и анионообменного слоев, отличие состоит в том, что толщина анионного слоя бислойной мембраны в работе [15] составляет от половины до четверти толщины катионного слоя. Такая мембрана способна осуществлять процесс обессоливания хлорида натрия с одновременным подщелачиванием или подкислением раствора. Здесь следует отметить, что идея объединения двух процессов в одном электромембранном аппарате была предложена еще ранее Kollsman'ом [16].

В дальнейшем идея создания мембраны, способной одновременно сочетать два механизма (обессоливание и изменение pH раствора), получила развитие в работах Антонова и соавт. [17] и Шендрика и соавт. [18,19]. Бифункциональные мембраны в работах [17–19] получали путём осаждения микродисперсии ионита на поверхность мембраны-подложки под действием электрического поля. В данном случае частицы ионита, аналогично работе [15] имели заряд противоположный заряду ионполимерной матрицы мембраны-подложки.

Мембраны, способные одновременно обессоливать и изменять pH раствора, авторы [17] называли «полубиполярными». К недостаткам полученных полубиполярных мембран можно отнести полное отсутствие механической устойчивости и разрушение электроосажденного слоя при выключении электрического поля. Также к подобным «полубиполярным» мембранам относятся мембраны, на поверхность которых осаждаются поверхностно-активные вещества (белки, пептиды, аминокислоты и др.). Такое осаждение приводит к инверсии поверхностного заряда мембраны [20–23], что создает бислойную структуру со слоями, имеющими противоположные заряды.

Получение механически устойчивых «полубиполярных» мембран возможно, если модифицирующий слой выполнить из ионно-полимерной

пленки, что было успешно продемонстрировано авторами работ [24–26]. Авторы этих работ использовали термин «асимметричные биполярные мембраны» для описания полученных анизотропных мембран. В этих исследованиях для создания модифицирующего слоя использовали методику полива мембраны-подложки раствором, содержащим ионполимер в летучем растворителе. Существуют и другие методы, позволяющие создавать тонкие слои на поверхности мембраны-подложки: послойное осаждение из раствора [27,28], электростатическое удержание [29,30], графтинг (привитие ионогенных групп к изначально нейтральной матрице) [31–33], создание химических связей [34–36], электроформование [37].

Нанесение тонких слоев/пленок на поверхность мембраны-подложки имеет наибольшее значение для придания мембране специфической селективности, как правило, к однозарядным ионам. Результаты изучения таких бислойных и многослойных мембран представлены в большом количестве работ и обобщены в обзорах [38,39]. В центре внимания таких работ, как правило, находится коэффициент избирательной проницаемости/селективности, а другие электрохимические характеристики мембран не изучаются. В то же время в ряде работ исследователи обращали внимание на снижение величины предельного тока на модифицированной мембране по сравнению с исходной [28,40,41].

В случае, когда заряд матрицы модифицирующего слоя противоположен заряду матрицы мембраны-подложки в месте контакта этих слоев образуется область пространственного заряда, в которой напряженность электрического поля может достигать значения порядка 10^8 - 10^9 В/м. В научной литературе, посвященной изучению биполярных мембран эту область, обычно называют «биполярной границей» или «биполярной областью». По существу, можно сделать вывод, что почти все описанные в литературе мембраны с модификацией поверхности являются асимметричными биполярными мембранами.

Обычные биполярные мембраны представляют собой двухслойные композиты, в которых слои (катионообменные и анионообменные) обладают ионоселективными свойствами. Такие мембраны могут производить протоны и ионы гидроксила из молекул воды под действием наложенного электрического тока. Такие свойства позволяют создать ряд уникальных электромембранных процессов с использованием биполярных мембран, например, регулирование pH растворов без добавления химических веществ и образования побочных продуктов или отходов, превращение растворов солей в кислоты и основания, разделение ионов, а также проводить непрерывную электрохимическую регенерацию ионообменников при производстве сверхчистой воды [42]. Подробнее строение и свойства биполярных мембран будут рассмотрены в пункте 1.1.1.

Поскольку процессы разделения ионов, а также процессы с использованием биполярных мембран являются одними из основных направлений совершенствования электромембранных технологий, то в рамках настоящей работы будут рассмотрены процессы переноса в системах где мембрана-подложка и модифицирующий слой имеют разный заряд ионогенных групп, при этом под определение «бислойные мембраны» будут подпадать как биполярные и асимметричные биполярные мембраны, так и мембраны со специфической селективностью к определенным ионам.

1.1 Способы получения бислойных и многослойных ионообменных мембран

Существует несколько различных путей получения бислойных мембран. Не рассматривая конкретные методы, можно выделить два основных направления:

- 1) «Отравление» ионообменных мембран в процессе электродиализа растворов, содержащих поверхностно-активные вещества, жиры, белки,

переходные металлы и т.п. [43]. Указанные вещества могут содержать заряженные группы, например, аминогруппы, карбоксильные группы. В результате такого осаждения, в зависимости от природы мембраны и осаждаемого вещества может наблюдаться ускорение реакции диссоциации воды [44] или развитие электроконвекции [45]. В случае катионообменного поверхностно-активного вещества осажденного на анионообменную мембрану реакция диссоциации воды может протекать с заметной скоростью при толщине осажденного слоя всего в 10 микрометров [20]. Известны биполярные мембраны с применением поверхностно-активных веществ [46,47]. Формирование бислойных мембран в результате «отравления» является крайне нежелательным процессом, поскольку приводит к существенному снижению характеристик электродиализных аппаратов.

2) Целенаправленное нанесение ионполимеров на поверхность ионообменных мембран. В данном случае тип и природа наносимого модификатора зависят от задачи, для которой будет предназначена мембрана. Наибольшее распространение данный метод получил для получения так называемых зарядселективных мембран. Для получения таких мембран на поверхность мембраны-подложки как правило наносится ионполимер имеющий заряд ионогенных групп противоположный заряду ионогенных групп мембраны-подложки [39,48,49]. Реже встречаются работы, когда заряды матриц модифицирующего слоя и мембраны-подложки совпадают [50–52]. Для модификации катионообменных мембран в основном используют такие ионполимеры как полиэтиленмин, полианилин [53], полипиррол [54], полиаллиламин [55], хитозан и его производные [34]. Число работ, посвященных модификации анионообменных мембран несколько меньше. Для придания мембранам селективности к однозарядным ионам используются полианилин [56], сульфированный восстановленный оксид графена [57], полидопамин [58], сульфированный политетрафторэтилен [59]. Также широко применяется нанесение модифицирующих слоёв из сополимеров

диметилдиаллиламмоний хлорида для увеличения химической стабильности анионообменных мембран [60,61] или создания мембран устойчивых к осадкообразованию [62].

К целенаправленному модифицированию относится и нанесение чередующихся сверхтонких катионообменных и анионообменных слоёв на поверхность мембраны-подложки. В литературе такая методика получила название послойной или layer-by-layer модификации [63]. Нанесение нескольких чередующихся слоёв позволяет не только изменять селективность мембраны подложки к одно- или двухзарядным ионам, но также не приводит к существенному снижению предельного тока в электромембранной системе [64]. При данном типе модификации в качестве катионообменного модификатора как правило используется сульфированный полистирол [28,64–68]. В качестве анионообменного модификатора используются несколько ионполимеров – полиэтиленимин [64,69], полиаллиламин (в протонированной форме) [70], модифицированный хитозан [67]. В работах [37,71] была продемонстрирована технология послойного нанесения полиэлектролитов на границу раздела катионообменник/анионообменник биполярной мембраны. Было обнаружено, что мембраны с двумя межфазными бислоями обладают наибольшей эффективностью по сравнению с мембранами с большим числом бислоев [71], несмотря на увеличение эффективной площади контакта между катионообменными и анионообменными слоями с ростом числа бислоёв. Также с увеличением количества бислоёв наблюдалось увеличение предельной плотности тока на биполярной мембране. Сами слои, получаемые методом последовательного полива, не обязательно должны быть сверхтонкими. В этом случае возможно получение биполярных мембран по технологии послойного полива [72]. Для этого требуется чтобы все материалы, образующие биполярную мембрану были растворимы в одном растворителе.

Схематичное изображение бислойных мембран полученных при различных модификациях поверхности представлено на рисунке 1 [39].

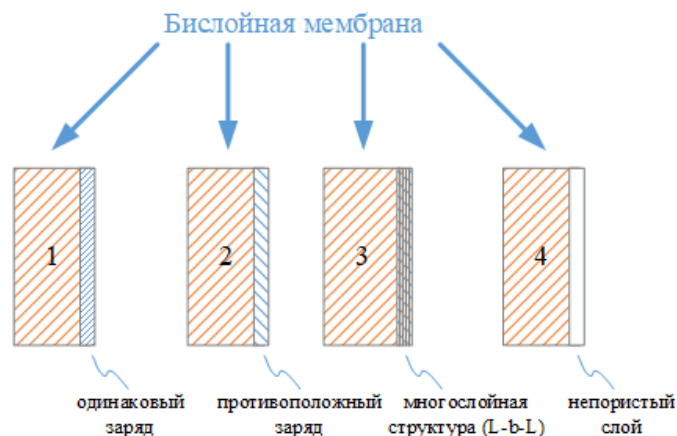


Рисунок 1 – Схематичное представление типов модифицирующих слоёв при поверхностной модификации ионообменных мембран.

1 – сильно сшитый ионполимер с тем же типом ионогенных групп, что и у мембраны-подложки, 2 – модифицирующий слой с зарядом ионообменной матрицы противоположным заряду матрицы мембраны-подложки,

3 – послойное модифицирование ионполимерами с разными зарядами ионполимерных матриц (L-b-L), 4 – модифицирующий слой, выполненный из (практически)непористого слабозаряженного слоя. Размеры слоёв даны не в масштабе. Адаптировано из [39]

1.1.1 Биполярные мембраны

Бислойные мембраны, полученные путём нанесения на мембрану-подложку тонкого слоя ионполимера с зарядом фиксированных групп противоположным заряду фиксированных групп мембраны-подложки принципиально похожи по своему строению на биполярные мембраны.

Биполярные мембраны – это особый класс ионообменных мембран, представляющие собой соединенные вместе катионообменную и анионообменную мембраны [14]. Отдельные слои биполярной мембраны принято называть монополярными слоями, а область их контакта – биполярной границей.

Основной функцией биполярных мембран является протекание многостадийного химического процесса, который в литературе принято называть «реакцией диссоциации воды». В случае биполярных мембран

основными переносчиками заряда являются продукты диссоциации воды – ионы водорода и гидроксила, а перенос ионов соли, находящихся во внешнем растворе является нежелательным процессом. Благодаря совмещению функций протекания реакции диссоциации воды и разделения продуктов реакции с помощью биполярных мембран возможно осуществление таких процессов как конверсия солей в соответствующие кислоты и основания.

Схематично процессы протекающие в биполярной мембране показаны на рисунке 2 [6].

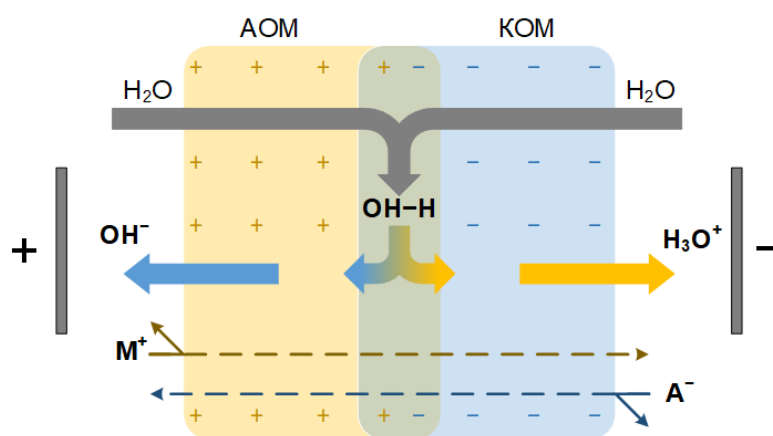


Рисунок 2 – Схематичное представление принципа работы биполярной мембраны. Адаптировано из [6]

Исследованию различных аспектов функционирования биполярных мембран посвящены многочисленные обзоры и диссертационные работы [1,6,73–80].

Катионообменные материалы, используемые для коммерческих биполярных мембран, обычно содержат сульфокислотные группы, в редких случаях фосфокислотные группы (мембрана МБ-3, ОАО «Щекиноазот»). Известны также экспериментальные образцы с карбоксильными группами [81]. В качестве матрицы преимущественно используются сшитые полимеры полистирольного ряда. Однако известны также катионообменные слои на основе поли(п-фениленоксида) [82], альгината натрия [83],

модифицированного хитозана [84], поливинилхлорида [85] и полиэфиркетона [86].

Анионообменные слои большинства коммерческих биполярных выполнены из полимеров с четвертичными аммониевыми группами [87] на полистирольной матрице. Другие возможные анионообменные группы включают третичные и вторичные амины [88] и различные диамины [89]. В качестве основы вместо полистирола можно использовать полисульфон [89], поливинилиденфторид [90] и различные сополимеры [91].

Узким местом известных анионообменных мембран/слоёв является низкая химическая стабильность: четвертичные аммониевые группы достаточно легко деградируют в концентрированных растворах щелочей [60,92]. В нескольких исследованиях были предприняты попытки улучшить химическую стабильность анионообменных мембран. Вауер и соавт. получили анионообменный слой биполярной мембраны, демонстрирующий низкое электрическое сопротивление и удовлетворительную стабильность в щелочных растворах при $\text{pH} > 13$, с гидроксидом 1-бензил-1-зониа-4-аза-бицикло[2,2,2]-октана [93].

Hossain и соавт. показали многообещающие результаты с солями имидазола (N-метилимидазол) [94]. Wang и соавт. представили анионообменные материалы, состоящие из кватернизованных групп гуанидина в матрице поли(эфирсульфона) [95]. Анионообменные материалы с чрезвычайно высокой щелочной стойкостью, приготовленные с использованием солей фосфония, были представлены Noonan и соавт. [96] и Gu и соавт. [97]. Бондарев и соавт. [61] представили новый плёнообразующий сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и этилметакрилата обладающий высокой щелочной стабильностью.

Существуют различные способы изготовления биполярных мембран (рис. 3), такие как: объединение слоев горячим [98] или холодным прессованием/ламинированием [99,100]; ламинирование с добавлением

связующего для усиления сцепления между слоями [85]; полив [101,102]; экструзия [75,103]; модификация противоположных сторон монополярной мембраны с помощью химической [104] или радиационной прививки [105,106]; электроформование [107].

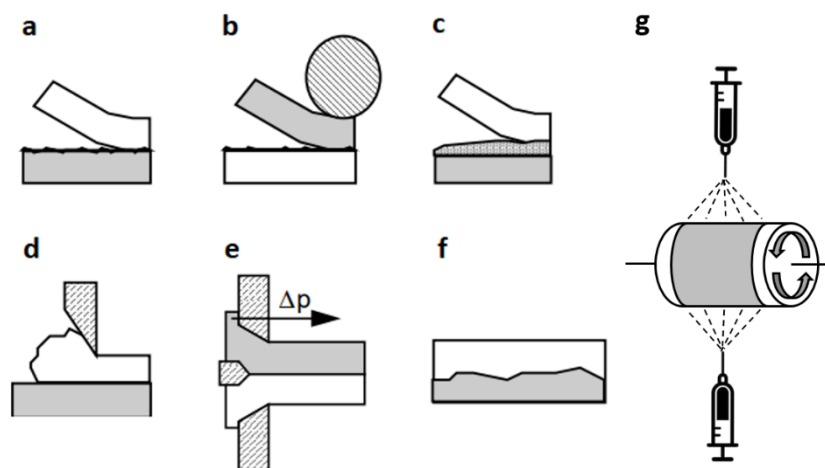


Рисунок 3 – Методы изготовления биполярных мембран: слабое ламинирование (a), горячее прессование/валяцевание (b), склеивание (c), полив (d), экструзия (e), модификация поверхности базовой мембраны (f), электроформование (g). Адаптировано из [6,75]

Самым простым и старейшим методом изготовления биполярных мембран является горячее прессование [98]. В настоящее время таким способом на ОАО «Щекиноазот» изготавливается гетерогенная биполярная мембрана МБ-2.

Биполярные мембраны, полученные прививкой ионогенных групп к изначально незаряженному полимеру, могут иметь преимущество перед другими типами мембран, поскольку такие мембраны обычно имеют меньшую толщину, что обеспечивает облегченную диффузию воды в область биполярного контакта. Однако введение катализатора в такие мембраны проблематично и может быть достигнуто только за счет сорбции и диффузии катализаторов в образующуюся мембрану [104].

Wilhelm и соавт. [108], а также Xu [109] указывали на высокое значение скорости диффузии молекул воды из раствора к биполярной границе. В

частности, согласно численным экспериментам увеличение скорости диффузии приводит к снижению рабочего напряжения на мембране. Увеличить скорость диффузии воды к биполярной границе можно переходя от классических биполярных к асимметричным биполярным мембранам изменяя толщину монополярных слоёв. Так в работе Thiele и соавт. [110] было показано, что уменьшение толщины анионообменного слоя приводит к снижению рабочего потенциала (и, как следствие, энергозатрат) в электролизной ячейке нулевого зазора с биполярной мембраной. Oener и соавт. [111] показали схожие результаты только при уменьшении толщины катионообменного слоя.

Строение биполярной области сильно зависит от способа изготовления мембраны. Можно выделить три основных типа межфазной границы (рис. 4).

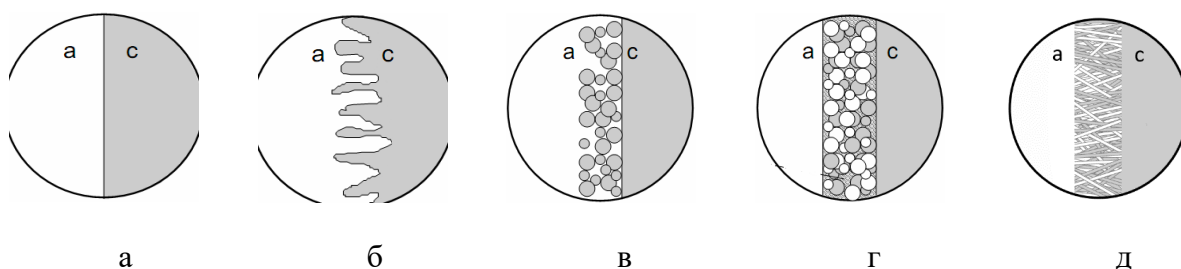


Рисунок 4 – Схематичное представление строения биполярной области: гладкий резкий контакт (а), «гофрированный» контакт (б), гетерогенный контакт (в-д). а – анионообменный слой, с – катионообменный слой.

Адаптировано из [75,112]

Гладкая поверхность (рис. 4а) характерна для гомогенных биполярных мембран (например, Neosepta BP-1, Fumasep FBM). «Гофрированная» граница (рис. 4б) формируется путем механической обработки поверхности одной из мембран [113] для увеличения площади контакта катионообменного и анионообменного слоёв и, таким образом, увеличения адгезии. Гетерогенное строение границы раздела (рис. 4в) характерно для биполярных мембран, полученных горячим прессованием [114]. В этом типе биполярной границы присутствуют как катионообменник, так и анионообменник. Гетерогенная

граница раздела образуется и при введении на межфазную границу мелкодисперсного катализатора [115] (рис. 4г). Другой вид гетерогенной границы получается при использовании электроформования, где в области соединения случайно распределены анионные и катионные полимерные нановолокна [107] (рис. 4д). Последний тип биполярной границы обладает рядом преимуществ: во-первых поверхность межфазного контакта в данном типе биполярной границы является максимальной, что улучшает работу биполярной мембраны при высоких плотностях тока; во-вторых, переплетенные волокна обеспечивают превосходную адгезию между монополярными слоями [107].

Smith, Simons и Weidenhaun показали, что ширина биполярной области не превышает 1 нм для гомогенных биполярных мембран [116]. Mauro [117] показал, что для высокой скорости диссоциации воды толщина этой области (2λ) должна быть меньше длины Дебая для области пространственного заряда. Когда граница раздела «размыта» (т.е. катионообменные и анионообменные слои взаимопроникают друг в друга), напряженность электрического поля уменьшается и, как следствие, снижается скорость диссоциации воды.

1.1.2 Бислойные ионообменные мембраны для разделения ионов

Как правило ионообменные материалы имеют более выраженную селективность к двух- и многозарядным ионам [118]. Для увеличения селективности к однозарядным ионам известны работы по изменению конфигурации мембранного пакета [119] или использованию нанофильтрационных мембран в мембранном пакете электродиализатора [120]. Однако, подавляющее большинство работ в этой области посвящено изменению свойств ионообменных мембран путём модификации их поверхности [38].

Среди различных методов модификации поверхности, создание тонкого противоположно заряженного поверхностного слоя на ионообменной мембране может улучшить селективность мембраны к однозарядным ионам, не приводя при этом к значительному увеличению электрического сопротивления.

Использование катионообменных мембран, на поверхность которых нанесён тонкий положительно заряженный слой, является ключевым техническим компонентом, который позволяет производить хлорид натрия из морской воды методом электродиализного концентрирования [121]. Например, в установках по концентрированию хлорида натрия из морской воды может использоваться Na^+ -селективная мембрана CMS (Astom Corp., Япония), которая состоит из отрицательно заряженной полистирол-дивинилбензольной матрицы и положительно заряженного полиэтиленiminaового поверхностного слоя.

Для бислойных мембран этого типа фиксированные группы в слое модификатора на поверхности имеют тот же знак заряда, что и противоионы для мембраны-подложки (в случае мембраны CMS – положительный). Возникающее при этом электрическое поле сильнее взаимодействует с ионами, имеющими больший заряд – таким образом возникает электростатическое отталкивание многозарядных ионов от поверхности мембраны, благодаря чему их концентрация внутри модифицирующего слоя существенно ниже концентрации однозарядных ионов (стоит учитывать, что для заряженного модифицирующего слоя разделяемые ионы являются ко-ионами). Благодаря электростатическому отталкиванию многозарядных ионов при поляризации мембраны электрическим полем их концентрация внутри мембраны-подложки также будет ниже.

Нанесение заряженных полимеров на поверхность мембраны может осуществляться либо путем простой адсорбции, либо электроосаждением. В общем, слои, полученные путем электроосаждения, обладают более

выраженным задерживающим действием по отношению к многозарядным ионам. Однако заряженный слой на поверхности ионообменной мембраны, сформированный этими двумя методами, не обладает стабильностью при продолжительном непрерывном процессе электродиализа [49].

Для создания устойчивого при длительной эксплуатации поверхностного слоя, ковалентные связи между модифицирующим слоем и мембраной-подложкой являются предпочтительными. Эти химические связи можно создать с помощью плазменного или радиационно-индуцированного осаждения поверхностного слоя [38,122], а также использование бифункциональных ионных полимеров [62,123].

Sata и соавт. [124] удалось ковалентно связать полиэтиленимин с поверхностью катионообменной мембраны полистирол-дивинилбензольного типа посредством образования кислотно-амидной связи между группами SO_2Cl группами мембраны-подложки и аминогруппами полиэтиленимина. Связь кислота-амид оказалась достаточно устойчивой к гидролизу. Полученная мембрана успешно использовалась в процессе электродиализного концентрирования хлорида натрия из морской воды в морской воде. В работе [125] использовался тот же протокол для связывания полиэлектролита (сополимера акриламида и диаллилдиметиламмонийхлорида) с фиксированными положительными зарядами на поверхности катионообменной мембраны.

Le и соавт. [126] описали легкий прививки полианилинподобного тонкого слоя на поверхность коммерческих катионообменных мембран Selemion CMV. Кватернизированная полианилиноподобная пленка оказалась очень эффективной для уменьшения переноса ионов Ni^{2+} по сравнению с ионами H^+ .

Хитозан с привитыми четвертичными аммониевыми основаниями использовался в качестве катионного полиэлектролитного материала для модификации как гомогенных, так и гетерогенных катионообменных мембран

методом электроосаждения [127]. Композитная мембрана показала значительно сниженную проницаемость многовалентных катионов (Zn^{2+} , Al^{3+}) в бинарных и трёхкомпонентных смесях с ионами H^+ при электродиализе [127].

Wang и соавт. [34] осуществили фотоиндуцированную иммобилизацию азид-функционализированного хитозана на поверхности катионообменной мембраны с целью очистки сточных вод от ионов Zn^{2+} . Проведенные на основе этих модифицированных мембран эксперименты по электродиализному разделению пар ионов $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ и $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ показали, что первичные и вторичные аминогруппы в поверхностном слое оказывают наибольшее влияние на селективность разделения одновалентных и многовалентных катионов металлов. В то же время, четвертичные аминогруппы оказываются более эффективными при разделении ионов водорода и катионов металлов [34].

Тап и соавт. [128] провели систематическое исследование влияния различных окислителей и методов модификации (одностадийная или двухстадийная) на процесс полимеризации анилина в/на мембране Neosepta CMX. Результаты этого исследования показали, что для эффективного снижения переноса двухвалентного Zn^{2+} по сравнению с H^+ требуется лишь очень тонкий, но однородный слой полианилина на поверхности мембраны CMX [128]. С другой стороны, полианилин, который распределен исключительно внутри матрицы мембраны, не обладает эффективностью в блокировании транспорта Zn^{2+} . Полимеризацию анилина на поверхности ионообменной мембраны или в ее матрице также можно осуществить электрохимически [129]. Модифицированная таким образом катионообменная мембрана показала очень хороший блокирующий эффект в отношении двухвалентного Zn^{2+} в смеси ионов Zn^{2+} и H^+ [129].

Фалина и соавт. [130] показали возможность модификации гетерогенной (МК-40) и гомогенной (МФ-4СК) мембран градиентнораспределенным слоем

полианилина прямо в электродиализном аппарате. Специфическая селективность полученных мембран исследовалась в растворах содержащих хлорид кальция и натрия, и хлорид кальция и соляную кислоту. В результате нанесения слоя полианилина на поверхность и, частично, в объём гетерогенной мембраны МК-40 существенных изменений в селективности в орбоих системах выявлено не было. В случае гомогенной мембраны МФ-4СК нанесение полианилина незначительно увеличивает перенос натрия в паре $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ и значительно (в 7-10 раз) увеличивает перенос ионов водорода в паре $\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$.

Первые работы, посвященные приданию специфической селективности анионообменным мембранам, также как и в случае катионообменных мембран были выполнены Sata и его коллегами. Они показали, что адсорбция анионных полиэлектролитов, таких как поли(стиролсульфокислота) или продукты поликонденсации нафталинсульфоната натрия и формальдегида на поверхности сильноосновных анионообменных мембран, может уменьшить число переноса ионов SO_4^{2-} по сравнению с Cl^- через мембрану. Это происходит, в частности, из-за более сильного электростатического отталкивания между анионным поверхностным слоем и ионами SO_4^{2-} [48].

Vaselbehagh и соавт. [58] использовали полимеризацию дофамина на обеих поверхностях анионообменной мембраны (AMX, Astom). Поскольку изоэлектрическая точка амфотерного полидофамина находится при pH около 4, поверхностные слои полидофамина имеют суммарный отрицательный заряд при нейтральном pH в растворах солей. Модифицированные анионообменные мембраны показали значительно улучшенную специфическую селективность по одновалентным анионам (Cl^- , F^- , NO_3^-) по сравнению Этот метод модификации поверхности является простым, а толщину поверхностного слоя можно легко контролировать, меняя условия полимеризации: концентрацию дофамина и время [58]. Однако увеличение электрического сопротивления мембран было значительным.

В более поздних работах в качестве модифицирующего слоя были предложены наноллисты сульфированного оксида графена и сульфированного восстановленного оксида графена. Эти наноллисты были адсорбированы на поверхность анионообменной мембраны, чтобы придать мембране селективность по однозарядным анионам [57].

1.1.3 Многослойные ионообменные мембраны

Другим направлением модификации ионообменных мембран с целью придания им специфической селективности к однозарядным ионам является нанесение нескольких тонких слоёв ионполимеров в которых заряды фиксированных групп чередуются. В литературе такой метод модификации получил название «слой-за-слоем» (прямой перевод термина Layer-by-Layer) или метод L-b-L. Данный метод является эффективным при модификации поверхности с целью повышения специфической селективности мембран, особенно между ионами с одинаковым зарядом. В целом, нанесение многослойной структуры способствует переносу ионов с меньшим зарядом [63].

Усиление селективности к однозарядным ионам, обеспечиваемое многослойными пленками, можно объяснить двумя взаимодействующими эффектами: более сильным действием Доннановского исключения в отношении многозарядных ионов (это достигается благодаря многократному прохождению ионов через заряженные слои) и гидрофобизацией поверхности мембраны.

Эффект многократного применения Доннановского исключения был подтвержден результатами прямого численного моделирования на основе предложенной модели (электролит)_n(полиэлектролит)_n (E_nPE_n), предложенной Femmer и соавт. [131].

Bruening и соавт. [55] провели исследование переноса ионов под давлением через полиэлектролитные многослойные мембраны, которые были нанесены методом LbL. Полиэлектролитные многослойные мембраны состояли из поли(4-стиролсульфоната натрия)/поли(аллиламингидрохлорида) (PSS/PAH), а подложкой служил пористый оксид алюминия. В экспериментах по диффузионному диализу эти мембраны проявили чрезвычайно высокую селективность в отношении ионов K^+ (более 350) в смешанном растворе содержащем ионы K^+ и Mg^{2+} . Та же самая мембрана, использованная в электродиализе, также показала высокие значения селективности по отношению к ионам K^+ в растворе содержащем по 0,01 М ионов калия и магния (более 100 при плотности тока около 4 мА/см²). Отличие полиэлектролитных многослойных мембран от обычных ионообменных мембран заключается в том, что они способны переносить как катионы, так и анионы.

Abdu и соавт. [64] исследовали изменение селективности по ионам Na^+ и Ca^{2+} в катиообменных мембранах с гиперразветвленными многослойными пленками поли(этиленмин)/поли(4-стиролсульфонат натрия) на поверхности. Величина коэффициента избирательной проницаемости модифицированных мембран увеличивалась с увеличением числа бислоев. Даже при всего шести бислоях модифицированные мембраны достигли селективности по одновалентным ионам, сравнимой с селективностью коммерческой мембраны Selemion CSO, при этом значительное увеличение электрического сопротивления мембраны не наблюдалось.

White и соавт. [28] провели модификацию поверхности катиообменных мембран Nafion с использованием 5,5 бислоев PSS/PAH [(PSS/PAH)₅PAH]. Эксперименты по электродиализу с использованием модифицированных мембран показали высокую селективность в отношении однозарядных ионов в диапазоне от 22 до более 1000. Эксперименты по электродиализу проводились со смесью 0,01 М KNO_3 +0,01 М $Mg(NO_3)_2$, плотность тока

варьировалась от 0,32 до 2,54 мА/см², а предельная плотность тока составляла около 0,6 мА/см². В другом исследовании такие же мембраны проявили очень высокую селективность в отношении однозарядных ионов в парах Li⁺/Co²⁺ и K⁺/La³⁺ (значения коэффициента избирательной проницаемости более 5000) при их электродиализном разделении [66]. Работы [28,66] являются одними из немногих, в которых селективность мембран изучалась в неравновесных условиях (при поляризации мембран током) и где отмечается существенная роль реакции диссоциации воды на многослойных мембранах. Авторы также отмечают недостаточную стабильность многослойных структур PSS/ПАН при электродиализе, что требует дальнейших исследований. Также высокая селективность по одновалентным катионам была продемонстрирована при нанесении многослойных структур на алифатические полиамидные катиообменные мембраны [132].

Нанесение многослойных структур также может быть использовано для модификации анионообменных мембран [65,133]. В работе Mulyati и соавт. [65] была использована полиэлектролитная пара PSS/ПАН для создания многослойной структуры на поверхности коммерческой анионообменной мембраны AMX (Astom, Япония). При увеличении числа бислоев до 15, коэффициент избирательной проницаемости для пары SO₄²⁻/Cl⁻ уменьшился с 1,3 для немодифицированной мембраны AMX до постоянного значения около 0,55.

Работы по нанесению многослойных пленок на поверхность как катионообменных, так и анионообменных мембран, демонстрируют универсальность этого метода для увеличения специфической селективности. Во всех случаях числа переноса двухвалентных ионов (Ca²⁺ и SO₄²⁻) уменьшаются с увеличением количества бислоев. Моделирование, предполагающее идеально слоистые и четко определенные полиэлектролитные слои внутри модифицирующей пленки, показывает, что

для значительного увеличения селективности к одновалентным ионам достаточно всего менее пяти бислоёв полиэлектролита [131].

Стабильность многослойных пленок при электродиализе можно улучшить двумя способами. Первый способ основан на использовании электроосаждения полиэлектролитов во внешнем электрическом поле [65,134], вместо электростатического осаждения (адсорбции). При этом поликатионы или полианионы направляются к поверхности ионообменной мембраны путем электромиграции, в отличие от обычного электростатического осаждения, при котором полиэлектролиты перемещаются на поверхность мембраны путем диффузии/конвекции. Многослойные пленки, полученные методом электроосаждения бислоев PSS/НАСС, обладают более компактной структурой, и анионообменные мембраны, модифицированные такими пленками, проявляют значительно более высокий коэффициент избирательной проницаемости для пары $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, достигающий значения 2,90. Это превосходит результаты, полученные при использовании метода электростатического осаждения, и сравнимо с коммерческой мембраной ACS (Astom, Япония) [65]. Кроме того, при проведении электроосаждения с использованием переменного, а не постоянного напряжения, полученная пленка $[(\text{PSS}/\text{НАСС})_7\text{PSS}]$ может придать конечным композитным анионообменным мембранам еще более высокую селективность к однозарядным анионам [134].

Второй способ повышения стабильности многослойных пленок заключается в создании химических связей между полиэлектролитами внутри модифицирующей плёнки и между поверхностью мембраны-подложки и модифицирующим слоем [135,136]. Сшитые композитные анионообменные мембраны показали стабильность характеристик, включая выраженную специфическую селективность к однозарядным ионам, даже после непрерывного электродиализа в течение 80 часов, в то время как анионообменные мембраны с исходными несшитым модифицирующим слоем

полностью потеряли селективность по однозарядным анионам всего через 30 часов [135]. В работе [136] в качестве сшивающего агента использовали эпихлоргидрин для повышения стабильности мультислойной полиэтиленимин/полиакриловая кислота на поверхности катионообменной мембраны.

1.2 Реакция диссоциации воды в системах с бислойными мембранами

Из-за формы вольтамперной характеристики для описания биполярных мембран часто используют аналогию с полупроводниковыми диодами [117,137,138] (рис. 5): при прямом направлении протекания тока мембрана имеет низкое сопротивление, благодаря накоплению ионов на биполярной границе; при обратной поляризации биполярная мембрана сначала имеет высокое сопротивление, после чего происходит быстрый рост тока с ростом напряжением (рис. 5б).

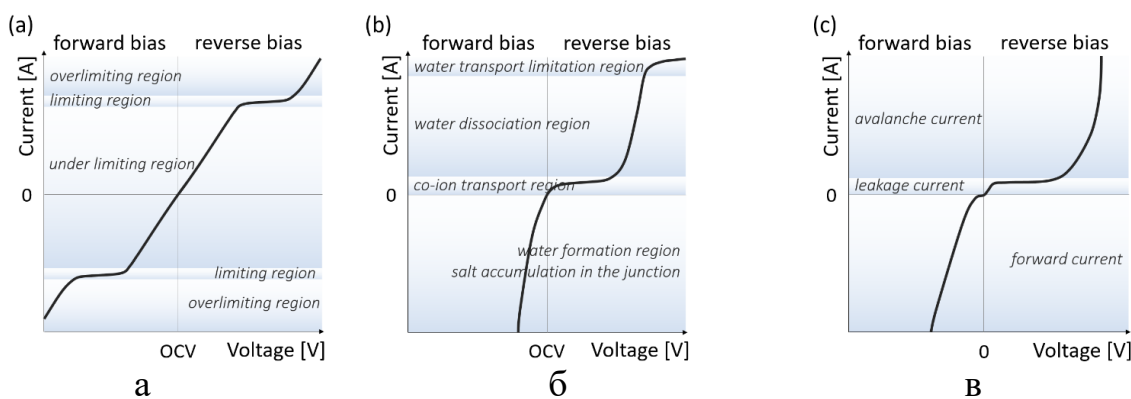


Рисунок 5 – Качественное сравнение вольтамперных характеристик ионообменной мембраны (а), биполярной мембраны (б), диода (в).

Взято из [6]

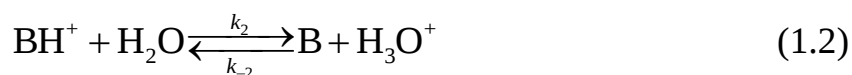
Быстрое увеличение тока при обратной поляризации мембраны связано с генерацией ионов H^+ и OH^- на биполярной границе [14,139,140]

Тот факт, что диссоциация воды происходит только когда скачок потенциала на биполярной мембране становится выше определенного значения, предполагает, что скорость диссоциации воды зависит от напряженности электрического поля локализованной у биполярной границы [141]. По этой причине второй эффект Вина является одним из механизмов, используемых для описания диссоциации воды [140,142–144]. Второй эффект Вина предполагает, что в электрических полях высокой напряженности степень диссоциации и подвижность ионов электролитов возрастают, т. е. закон Ома становится недействительным. Когда это явление применяется к биполярным мембранам, второй эффект Вина предполагает существование резкого перехода от катионообменника к анионообменнику и формирование тонкой области пространственного заряда, где вода диссоциирует, как слабый электролит. Однако второй эффект Вина предполагает, что приложенное электрическое поле является единственной причиной диссоциации воды, что не объясняет экспериментально наблюдаемой зависимости скорости диссоциации воды от химической природы веществ, находящихся на границе раздела монополярных слоёв. Более того, он не учитывает дополнительные эффекты, которые могут возникнуть при высокой напряженности электрического поля [20,145,146].

Механизм протонирования/депротонирования предполагает возможность образования ионов H^+ и OH^- в реакциях переноса протона между водой и фиксированными группами мембраны [79,146–148]. В соответствии со вторым эффектом Вина, скорость диссоциации воды должна быть одинаковой как для катионообменного, так и для анионообменного слоя, поскольку напряженность электрического поля на межфазной границе для обоих слоев будет схожей. Механизм протонирования-депротонирования учитывает, что скорость диссоциации воды связана с каталитической активностью фиксированных групп. Эта теория находит подтверждение в исследованиях каталитической активности различных ионогенных групп

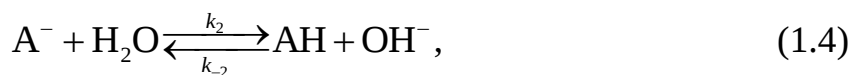
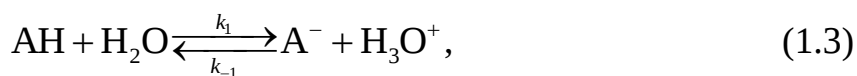
[79,149–151], а также в наблюдениях, согласно которым скорость диссоциации воды выше для анионообменного слоя/мембраны [152–158] и повышается после введения катализатора на биполярную границу [37,102,104,159].

В результате механизм диссоциации воды в биполярной мембране можно описать как двухстадийную реакцию протонирования/депротонирования [158]. В случае слабого основания (В) реакции можно записать в виде:



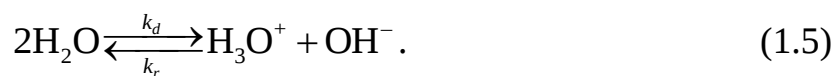
где ВН^+ – заряженная фиксированная группа в анионообменном слое (каталитический центр), В – незаряженная (депротонированная) фиксированная группа, k_1, k_2 – константы скорости прямых реакций, k_{-1}, k_{-2} – константы скорости обратных реакций.

В случае слабой кислоты (АН), реакции на биполярной границе записываются в виде:



где А^- – заряженная форма фиксированной группы в катионообменном слое (каталитический центр), АН – незаряженная (протонированная) фиксированная группа в катионообменном слое.

Реакции (1.1), (1.2) и (1.3), (1.4) вместе дают уравнение автопротолиза воды:



где k_d – константа скорости реакции диссоциации воды и k_r – константа скорости реакции рекомбинации воды. Обратные реакции второй стадии механизма протонирования/депротонирования ионогенных групп (ур-я (1.2) и (1.4)) являются скоростью лимитирующими, так как основные группы (В) имеют тенденцию оставаться в протонированной форме (поскольку стадия протонирования намного быстрее, чем стадия депротонирования), а кислотные группы (АН) наоборот остаются в депротонированной форме [160]. Обобщая процессы протекающие с участием биполярной мембраны можно записать [161]:



где MX относится к некоторой соли с катионом металла М и кислотных остатком X, MOH и HX представляют соответствующее основание и кислоту.

Примечательно, что диссоциация растворителя в биполярных мембранах не ограничивается водой, но также экспериментально наблюдалась в неводных растворителях, таких как спирты (например, метанол, этанол, пропанол [161–166]). В этом случае вместо кислоты и основания (ур-е (1.6)) образуются кислота и алкоксид [161] в соответствии с общей реакцией:



где ROH – некоторый спирт, MOR и HX – соответствующий алкоксид и кислота.

На текущий момент известны лишь немногие работы, посвященные исследованию процесса диссоциации органических веществ с использованием биполярной мембраны, и в основном они ограничены применением низкомолекулярных спиртов. Несмотря на то, что исследования диссоциации спирта с помощью биполярного электролиза находятся лишь в начальной фазе (существует всего несколько опубликованных работ на эту тему [161–166]), можно предположить, что механизм протонирования-депротонирования в биполярных мембранах не ограничивается использованием спиртов. Вероятно, он может быть адаптирован для других протонных растворителей, что открывает новые перспективы для применения технологии биполярного электролиза в будущем.

1.2.1 Катализаторы реакции диссоциации воды в биполярных мембранах

Исследование биполярных мембран, характеризующихся различным химическим составом катионообменного слоя, позволило установить, что величина скачка потенциала на биполярной мембране зависит от константы диссоциации K_a фиксированных групп (сульфоновых, карбоксильных, фосфоновых). При этом было обнаружено, что меньшие значения константы диссоциации соответствуют меньшей разности потенциалов [167].

Так, в числе групп, которые проявляют каталитическую активность в реакции диссоциации воды, можно выделить фенольные, фосфоновые и карбоксильные группы в катионообменном слое, а также первичные, вторичные и третичные аминогруппы, пиридиновые или имидазольные группы в анионообменном слое [85,106,158]. Несмотря на то, что слабые ионогенные группы способствуют ускорению диссоциации воды, для создания биполярных мембран с высокими выходами по току H^+ и OH^- ионов, монополярные слои этих мембран должны содержать сильные ионогенные

группы, в частности, соли сульфоновой кислоты, а также группы солей четвертичного аммония или четвертичного пиридина [85,113]. В таблице 1 ниже представлены реакции, предложенные в [147] в контексте механизмов протонирования-депротонирования с участием различных ионогенных групп в мембране.

Таблица 1 – Реакции переноса протона с участием ионогенных групп мембраны [147]

Фиксированная группа	Реакции протонирования/депротонирования	Константа равновесия, моль/л
$-\text{PO}_3\text{H}_2$	$-\text{PO}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-1}=10^{10} \div 10^{11} \text{ л/мол}\cdot\text{с}}{k_1=2\cdot 10^6 \div 2\cdot 10^7 \text{ с}^{-1}} -\text{PO}_3\text{H}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$2\cdot 10^{-4}$
	$-\text{PO}_3\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-2}=10^8 \div 10^{10} \text{ л/мол}\cdot\text{с}}{k_2=5\cdot 10^{-3} \div 5\cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}} -\text{PO}_3\text{H}_2 + \text{OH}^-$	$5\cdot 10^{-11}$
$-\text{PO}_3\text{H}^-$	$-\text{PO}_3\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-1}=10^{10} \div 10^{11} \text{ л/мол}\cdot\text{с}}{k_1=10^3 \div 10^4 \text{ с}^{-1}} -\text{PO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	10^{-7}
	$-\text{PO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-2}=10^8 \div 10^{10} \text{ л/мол}\cdot\text{с}}{k_2=10^1 \div 10^3 \text{ с}^{-1}} -\text{PO}_3\text{H}^- + \text{OH}^-$	10^{-7}
$-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-1}=3\cdot 10^{10} \text{ л/мол}\cdot\text{с}}{k_1=10^9 \text{ с}^{-1}} -\text{SO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$3\cdot 10^{-3}$
	$-\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-2}=10^{10} \text{ л/мол}\cdot\text{с}}{k_2=3\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}} -\text{SO}_3\text{H} + \text{OH}^-$	$3\cdot 10^{-13}$
	$\equiv \text{N} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-1}=3\cdot 10^{10} \text{ л/мол}\cdot\text{с}}{k_1=3\cdot 10^6 \text{ с}^{-1}} \equiv \text{NH}^+ + \text{OH}^-$	10^{-4}
	$\equiv \text{NH}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-2}=10^{10} \text{ л/мол}\cdot\text{с}}{k_2=10^0 \text{ с}^{-1}} \equiv \text{N} + \text{H}_3\text{O}^+$	10^{-10}
$=\text{NH}, -\text{NH}_2$	$=\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-1}=3\cdot 10^{10} \text{ л/мол}\cdot\text{с}}{k_1=3\cdot 10^7 \text{ с}^{-1}} =\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	10^{-3}
	$=\text{NH}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-2}=10^{10} \text{ л/мол}\cdot\text{с}}{k_2=10^{-1} \text{ с}^{-1}} =\text{NH} + \text{H}_3\text{O}^+$	10^{-11}

Для ускорения реакции диссоциации воды в биполярных мембранах с сильными ионогенными группами в биполярную область вводят катализаторы реакции диссоциации воды (как органические [72,115,168–171], так и неорганические [85,100,113,172–175]).

В классе органических катализаторов наибольшую долю занимают полимеры [84,171,176], содержащие каталитически активные

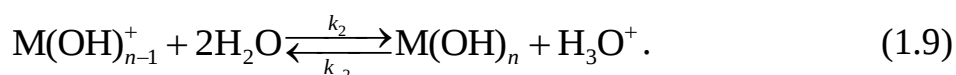
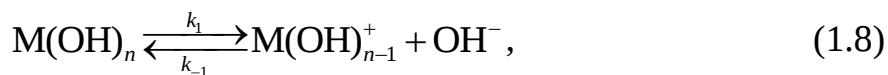
функциональные группы, такие как пиридиновые [71,177], amino [71], карбоксильные [178], сульфоновые [71,179] и аммониевые [71,180] группы.

Дендримеры, такие как PAMAM [181,182] и Boltorn H20 [26,168,178], представляют собой новый класс полимерных катализаторов. Дендримеры имеют сильно разветвленную, обычно сферическую структуру, поэтому отличаются гораздо более высоким содержанием каталитически активных групп на моль вещества по сравнению с другими каталитически активными ионполимерами. Однако из-за их структуры и относительно большого размера может быть трудно локализовать дендримеры в области пространственного заряда. Следовательно, каталитическая активность этих материалов зависит от их размера, концентрации и локализации на биполярной границе.

Наиболее часто используемые неорганические катализаторы включают оксиды/гидроксиды [159,172,183–185], соли [85,100,113,172,186], комплексы [151,187] и другие соединения металлов. Oda и Yawataya продемонстрировали, что скорость диссоциации воды в электромембранных системах резко возрастает, когда в обрабатываемых электролитах присутствуют ионы металлов, таких как Ca^{2+} или Mg^{2+} [188]. Они обратили внимание на образование нерастворимых гидроксидов металлов на поверхности монополярной мембраны при диссоциации воды, в частности $\text{Mg}(\text{OH})_2$, и связанное с этим увеличение потоков H^+ и OH^- ионов.

В работе [189] был предложен обобщённый механизм участия гидроксидов металлов в реакции диссоциации воды:

$\equiv \text{N}$



В работе [190] известный ряд каталитической активности ионогенных групп, предложенный Заболоцким, Гнусиным и Шельдешовым был расширен гидроксидами Ni(II), Cu(II), Fe(III) и Cr(III) (рис. 6).

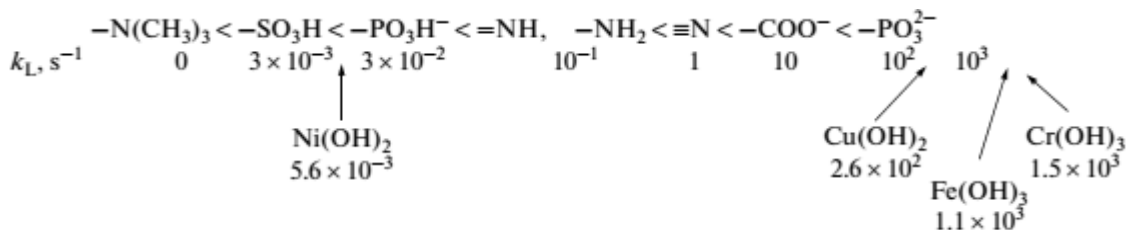


Рисунок 6 – Ряд каталитической активности в реакции диссоциации воды ионогенных групп и некоторых гидроксидов переходных металлов.
Взято из [190]

Другой класс соединений, которые проявляют каталитическую активность в реакции протонирования-депротонирования, представлен металлоорганическими каркасами. Это гибридные материалы, являющиеся координационными полимерами, решеточная структура которых формируется ионами или небольшими кластерами металлов, соединенными органическими лигандами. Металлоорганические каркасы потенциально обладают двумя различными каталитическими центрами: неорганическими в центре и органическими (например, аминогруппами) в лигандах [191]. Кроме того, их структура значительно снижает скорость вымывания ионов металлов с биполярной границы.

Среди недавно предложенных каталитических материалов особое внимание уделяется материалам на основе графена/углерода [37,102,192–196]. McDonald и Freund смогли уменьшить рабочее напряжение на биполярной мембране на 75 % по сравнению с контрольной мембраной, вводя оксид графена на межфазную границу [102]. Они также обнаружили, что условия осаждения пленки оксида графена влияют на её активность, что позволяет более точно настраивать характеристики мембраны. Manohar, Das и Shahi функционализировали оксид графена фосфоновыми и четвертичными

аммониевыми группами (рис. 7) и получили биполярную мембрану с высокой селективностью и низким рабочим напряжением [194].

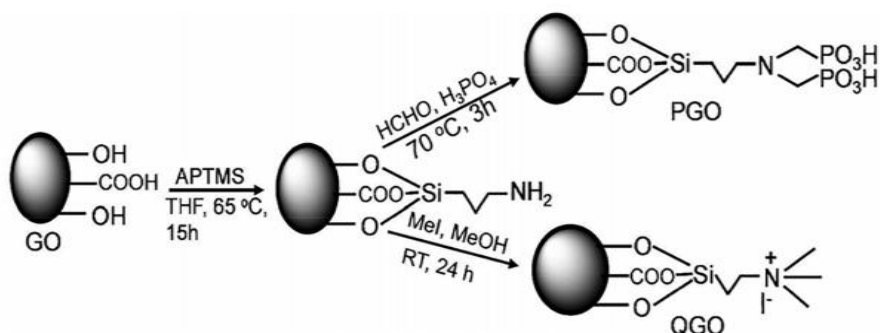


Рисунок 7 – Схема функционализации оксида графена фосфоновыми и четвертичными аммониевыми группами. Взято из [194]

Li и соавт. [196] использовали углеродные нанотрубки для иммобилизации ионов железа в на биполярной границе.

Также есть несколько исследований, сообщающих о каталитической активности других соединений, таких как ионные жидкости [197] и диоксид кремния [159].

1.3 Области применения бислойных мембран

1.3.1 Получение кислот и оснований с помощью биполярного электролиза

Основной сферой применения биполярного электролиза является (ре)генерация кислот и оснований из растворов их соответствующих солей. В частности, большую часть рынка занимает производство неорганических кислот и оснований из таких солей, как NaCl [198], NaNO₃ [199], Na₂SO₄ [200], Na₃PO₄ [201] и NH₄F [202], NH₄NO₃ [203]. Биполярный электролиз может быть интегрирован в существующие промышленные процессы в качестве дополнительной стадии обработки для повторного использования кислот и

оснований, как, например, при регенерации борной кислоты из сточных вод атомных электростанций [204]. Биполярный электродиализ также может использоваться для обработки кислых отработанных растворов, содержащих соли металлов (например, из травильных растворов гальванических производств [205]).

Биполярный электродиализ также используется для получения органических кислот и оснований. Например, муравьиная кислота [206], уксусная кислота [207], пропионовая кислота [208], янтарная кислота [209], лимонная кислота [210], молочная кислота [211], яблочная кислота [212], винная кислота [213], глюконовая кислота [214], лактобионовая кислота [4], витамин С [215], аминокислоты [216,217], салициловая кислота [218] и нафтеновые кислоты [219]. Однако производство органических кислот в промышленных масштабах имеет более ограниченное применение по сравнению с неорганическими кислотами [220].

Исследования производства оснований при помощи биполярного электродиализа относительно ограничены. Однако некоторые примеры включают производство гидроксида аммония [221] и органических оснований, таких как моноэтаноламин [222]. В связи с существенным ростом спроса на гидроксид лития следует ожидать роста числа работ связанных с получением гидроксидов щелочных металлов и в частности лития. Исследуются возможности замены традиционного хлорно-щелочного процесса на биполярный электродиализ для производства гидроксида натрия [223–226]. Известны работы по получению высококонцентрированного гидроксида лития [227–229]. Тем не менее, высокая стоимость биполярных мембран и операционные затраты на биполярный электродиализ, в сочетании с низкой чистотой получаемой щёлочи при высоких концентрациях исходного раствора, делают биполярный электродиализ менее экономически привлекательным по сравнению с традиционными процессами.

1.3.2 Применение в биотехнологии и пищевой индустрии

Биполярный электродиализ является эффективным методом для извлечения органических кислот из ферментационных бульонов [230,231]. После ферментации растворы органических веществ требуют предварительной обработки с целью удаления многовалентных катионов. Кроме того, биполярные мембраны могут быть использованы в других ферментативных процессах, таких как ферментативный гидролиз [232] или иммобилизация ферментов на биполярной границе, создавая так называемый ферментативный топливный элемент [31].

Некоторые авторы предложили сочетать биполярный электродиализ с биохимическими процессами для объединения биологических реакций с процессом разделения ионов. Например, биполярный электродиализ был сочетан с экзоэлектрогенами для получения органических кислот [212]. Такая комбинация может значительно снизить энергопотребление процесса за счет использования электричества, производимого экзоэлектрогенами в результате биоразложения субстрата. В работе отмечано снижение энергопотребления до 90 % по сравнению с традиционными методами биполярного электродиализа [212].

Биполярные мембраны также применялись в микробных топливных элементах для извлечения тяжелых металлов. Kim и соавт. [233] сравнивали производительность микробного топливного элемента с монополярными и биполярными мембранами для извлечения шестивалентного хрома. Ячейка с биполярной мембраной показала более высокую эффективность удаления ионов хрома и большую генерацию биоэлектричества.

Rozendal и соавт. [234] сравнивали четыре различных конфигурации биокатализируемого электролиза для получения водорода из сточных вод, включая ячейки с катионообменной мембраной, анионообменной мембраной, биполярной мембраной и мозаичной мембраной. Конфигурация с биполярной

мембраной показала наилучшие характеристики с точки зрения стабильности рН в катодном отделении и имела самые высокие значения чисел переноса H^+ и OH^- ионов. Однако, конфигурация с биполярной мембраной демонстрировала самое низкое производство водорода.

Биполярный электродиализ также был исследован для извлечения летучих жирных кислот из гидролизата свиного навоза [10]. Применение двухступенчатой схемы работы позволило минимизировать нежелательные диффузионные потоки, и извлечь 87 % летучих жирных кислот. Помимо летучих кислот биполярный электродиализ позволяет извлекать и другие нутриенты – ионы PO_4^{3-} и NH_4^+ из свиного навоза [10,235] или азотсодержащих сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений [236].

Возможность изменять показатель рН раствора без использования химических реагентов является существенным преимуществом биполярного электродиализа при его использовании в пищевой промышленности. Например, контроль показателя рН соков и молочных продуктов с помощью биполярного электродиализа уже применяется в промышленности [237,238]. Соки, обработанные биполярным электродиализом, могут продаваться как «естественно подслащенные соки».

Другие лабораторные исследования и возможные практические применения включают экстракцию или фракционирование жиров и белков из молочных побочных продуктов [239,240], преобразование полисахаридов в олигосахариды [241] и увеличение срока годности пищевых композиций с подкислителями [242].

Традиционный электродиализ также находит широкое применение при обработке растворов содержащих органические вещества [243,244], вина [245], соков [246–248], аминокислот [249–252], растворов, содержащих моноэтаноламин [253], а также растворов содержащих ионы переходных или тяжёлых металлов [254,255] В этих условиях существенную роль играет

изменение свойств мембраны из-за образования осадков [256] и деградации матрицы мембраны [257,258].

1.3.3 Производство и хранение электроэнергии

Биполярные мембраны могут быть использованы для накопления электрической энергии в виде градиента pH. Этот принцип применяется в так называемой кислотно-щелочной проточной батарее [259].

Кислотно-щелочная проточная батарея состоит из трехкамерного биполярного электродиализатора, который работает поочередно в двух режимах: режиме генерации (фаза зарядки или фаза биполярного электродиализа) и режиме рекомбинации (фаза разрядки или обратный биполярный электродиализ). Во время фазы зарядки на электродиализатор подается внешний ток для создания градиента pH с помощью биполярных мембран. Во время фазы разряда происходит обратный процесс: в биполярной области происходит рекомбинация воды, а генерируемый ионный ток в мембранном пакете преобразуется в электрический ток на электродах и затем может быть использован внешней нагрузкой. Благодаря генерируемому градиенту pH на биполярной мембране, кислотно-щелочная проточная батарея имеет плотность энергии более чем в 3 раза выше по сравнению с проточными батареями, основанными на градиенте концентрации (которые используют только монополярные мембраны) [260].

Преимущество кислотно-щелочной проточной батареи заключается в использовании нетоксичных, дешевых и широко доступных электролитов, таких как NaCl. Потери энергии в такой батарее в основном связаны с утечкой ко-ионов, которая составляет 39-65 % общих потерь энергии, а также с низкой селективностью мембран по протонам и гидроксилам, что приводит к итоговой кулоновской эффективности в диапазоне 13-27 % [260]. Улучшение электрохимических и механических характеристик биполярных мембран,

особенно адгезии монополярных слоёв друг к другу, может значительно увеличить производительность батареи и позволить ей выдерживать высокие плотности тока без расслаивания.

Другой процесс, который недавно привлёк внимание исследователей, - это электролиз воды для производства водорода с использованием биполярных мембран. Одним из преимуществ электролиза с помощью биполярных мембран является сохранение pH-нейтральности. Протоны, образующиеся на аноде, нейтрализуются гидроксид-ионами, образующимися в биполярной мембране. Аналогичные процессы протекают в катодной камере. Например, при использовании 1 М растворов H_2SO_4 и 1 М NaOH было отмечено стабильное значение плотности тока 20 мА/см^2 во время производства H_2 с максимальной скоростью образования 11 ммоль/ч [261]. Однако эффективность процесса до сих пор остаётся относительно низкой ($\approx 55 \%$). Электролиз с использованием биполярных мембран может стать многообещающей альтернативой для производства H_2 с использованием потоков отходов, таких как кислотные и щелочные отработанные растворы металлургической промышленности.

Биполярные мембраны также могут быть использованы для поддержания кислотно-щелочных условий в электродных отсеках солнечных топливных элементов [262,263]. Vermaas и соавт. [264] сообщили о конверсии солнечной энергии в водород на уровне до $12,7 \%$ и хорошей стабильности при использовании системы с перовскитными светособирающими. White и соавт. [265] внедрили фотокислотные красители в мембранный полимер, чтобы создать световой протонный насос – устройство, которое способно преобразовывать солнечный свет непосредственно в ионный поток.

1.3.4 Удаление углекислого и сернистого газов

В области защиты окружающей среды проводятся исследования по применению биполярных мембран для улавливания CO_2 из дымовых газов [266–268], атмосферы [269] и поверхностных вод [270]. Мембранно-электродные блоки, основанные на биполярных мембранах, для электрохимического восстановления CO_2 имеют преимущества перед устройствами с монополярными мембранами, показывая более высокую эффективность [264,271,272]. Это объясняется поддержанием постоянного pH как на аноде, так и на катоде при использовании биполярных мембран.

Известно применение биполярных мембран как в режиме прямой [271], так и обратной поляризации [272]. При обратной поляризации, CO_2 реагирует с протонами, которые генерируются в биполярной области, образуя воду и CO , в катионообменном слое (обращенном к катоду), а на стороне анионообменного слоя (обращенного к аноду) образуются кислород и вода [264,273]. При прямой поляризации, анионообменный слой биполярной мембраны обращен к катоду, что поддерживает высокий уровень pH в катодной камере для восстановления CO_2 , а катионообменный слой (обращенный к аноду) предотвращает миграцию ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- к аноду, где они могли бы окисляться до CO_2 [271]. Вместо этого, карбонатные ионы соединяются с ионами водорода в области контакта катионообменного и анионообменного слоев, образуя воду и CO_2 . Чтобы избежать расслоения из-за образования газа на стыке слоев, Sassenburg подчеркивал необходимость хорошего контакта между CO_2 и катализатором восстановления [274]. Li и соавт. [275] обнаружили, что биполярные мембраны с биполярной областью, полученной методом электроформования, особенно хорошо подавляют поперечную диффузию продуктов электролиза CO_2 .

CO_2 может быть подан в ячейку для восстановления как газ [271,272], так и в виде ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- в водных растворах [264,275].

Восстановление CO_2 из газовой фазы протекает при более высоких плотностях тока, чем из жидкой фазы (фарадеевская эффективность 50 % при 200 мА/см² [272] по сравнению с 50 % при 30 мА/см² [273]).

Биполярный электродиализ может быть использован для регенерации CO_2 из (щелочных) улавливающих растворов путем транспортировки (би)карбонатов в кислую камеру, где при низком pH, вызванном их низкой растворимостью, происходит выделение CO_2 в виде газа. Этот процесс также может быть применен для извлечения CO_2 из океанов [270,276,277].

Таким же образом, биполярные мембраны могут использоваться для улавливания SO_2 из дымовых газов. Для этого газовый поток сначала десульфурится с помощью щелочного абсорбента [278,279], а полученный раствор абсорбента затем подается в установку биполярного электродиализа для получения регенерированного щелочного раствора (который может быть рециркулирован в качестве абсорбента) и кислого раствора (H_2SO_4). Из кислого раствора можно извлечь SO_2 путем нагревания, снижения давления или барботирования инертным газом. SO_2 также может быть окислен до SO_3 и использован для получения высококонцентрированной серной кислоты [280].

1.3.5 Некоторые другие применения биполярного электродиализа

Электродеионизация – это процесс, широко применяемый в качестве последнего этапа производства сверхчистой воды [281] или для очистки промышленных стоков [282,283]. Непрерывная электродеионизация с использованием биполярных мембран [284] является альтернативой традиционному процессу с использованием монополярных мембран. Основное различие между этими двумя процессами заключается в слоях ионообменной смолы. Обычный аппарат для непрерывной электродеионизации имеет один слой между противоположно заряженными монополярными мембранами, заполненный катионообменными и

анионообменными смолами, перемешанными между собой, что означает, что и катионы, и анионы удаляются из исходного раствора одновременно. При непрерывной электродеионизации с помощью биполярных мембран два слоя ионообменной смолы разделены биполярной мембраной, при этом катионообменный слой обращен к слою катионообменной смолы, а анионообменный слой – к слою анионообменной смолы. Непрерывная электродеионизация с использованием биполярных мембран предоставляет ряд преимуществ по сравнению с традиционным процессом. Она обеспечивает более эффективное удаление слабых кислот, снижает расход технической воды и избавляет от необходимости регенерации ионита с использованием химикатов.

Биполярный электродиализ также можно использовать для удаления ионных примесей [285] или извлечения ценных соединений из сточных вод. Примером промышленного применения является первая установка очистки сточных вод с «нулевым сбросом» в Китае [286]. Zaslavski и соавт. [287] исследовали электрохимическое умягчение воды с помощью биполярного электродиализа. Liu и соавт. [288] использовали биполярный электродиализ для удаления меди и никеля из иловых отложений муниципальных стоков. Wu и соавт. [289] исследовали возможность извлечения Cr (III) из водных растворов. В своей работе они использовали H_2O_2 в щелочной среде (источником OH^- ионов служила биполярная мембрана) для окисления Cr(III) до Cr(IV), а затем извлекали хром в виде Na_2CrO_4 . Среди других важных металлов наибольшее внимание привлекает литий и его извлечение из использованных батарей и производственных сточных вод [290], а также из природных источников [227,291].

1.3.6 Разделение ионов

В реальных процессах, использующих ионообменные мембраны, существует потребность в мембранах, обладающих высокой селективностью как по отношению к противоионам, так и между противоионами с разной величиной заряда (например, $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$), а также с одинаковыми зарядами ($\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$). Такие процессы, как проточные батареи, диффузионный диализ, микробные топливные элементы и биореакторы с ионообменными мембранами, требуют высокой специфической селективности ионообменных мембран между противоионами.

В проточных батареях основная функция ионообменной мембраны заключается в разделении растворов, содержащих окислительно-восстановительные пары, для предотвращения саморазряда, при этом обеспечивается перенос определенных ионов (носителей заряда) через мембрану с высокой скоростью [292]. Избирательная проницаемость ионообменных мембран между окислительно-восстановительными ионами и носителями заряда определяет энергетическую эффективность проточной батареи.

В некоторых случаях, например, в полисульфид-бромных батареях с катионообменной мембраной, единственной требуемой селективностью проницаемости является разделение противоионов и коионов. Однако чаще желательна избирательная проницаемость между катионами металлов и ионами H^+ . Хорошо известная проницаемость анионообменных мембран по ионам водорода используется во всех ванадиевых [293] и хром-бромных батареях, и позволяет добиться высокой кулоновской эффективности.

В случае биореакторов с ионообменными мембранами перенос токсичных оксианионов (ClO_4^- , NO_3^- , BrO_3^-) по сравнению с другими многовалентными анионами (SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) определяет эффективность очистки питьевой воды [294]. Использование коммерческих мембран, селективных к

одновалентным анионам, позволяет добиться селективного удаления одновалентных анионов до рекомендованных уровней. Однако высокая стоимость таких мембран является препятствием для применения этой технологии [294]. В микробных электрохимических системах селективный перенос ионов H^+ в присутствии большого избытка ионов Na^+ является еще более сложной задачей [295].

Селективный перенос ионов H^+ и OH^- через ионообменные мембраны также очень важен для ряда приложений. При диффузионном диализе для извлечения кислот желательны анионообменные мембраны с высокой селективностью H^+ /катион металла [296], тогда как при биполярном электродиализе предпочтительны анионообменные и катионообменные мембраны с высоким уровнем удержания H^+ и OH^- соответственно [297].

Использование ионообменных мембран преимущественно проницаемых для однозарядных ионов позволяет организовать особые виды электродиализа – селектродиализ (селективный электродиализ) [119]. В отличие от обычного электродиализа с моновалентселективными мембранами данная разновидность электродиализа позволяет выделять вещества в отдельный поток. В элементарной ячейке селектродиализа используется не две мембраны, а три – катионообменная, анионообменная, моновалентселективная анионообменная. За счёт такой конфигурации мембран центральная ячейка (ячейка продукта) обогащается двухзарядными ионами. Селектродиализ может быть использован для выделения соединений фосфора из сточных вод [298], мышьяка из сточных вод металлургических предприятий [299].

1.3.7 Электродиализ в водно-органических средах

Помимо уже упомянутых работ по получению органических кислот методом биполярного электродиализа, переработке растворов содержащих

органические компоненты в пищевой и биологической промышленности, выделения аминокислот электродиализ с ионообменными мембранами находит применение в растворах, которые помимо воды содержат органические растворители.

Как уже указывалось, известны работы, в которых биполярные мембраны используются для диссоциации спиртов с получением алкоголята металла и кислоты. Первой работой в этом направлении была работа Sridhar по получению метилата натрия [161]. Известны также работы по получению метилового эфира ацетоуксусной кислоты [162], метилового эфира метоксиуксусной кислоты [163], глицидола из 3-хлор-1,2-пропандиола в щелочной среде [300]. Получение эфиров проводилось из 12% раствора метанола в воде. Из-за высокого сопротивления водно-спиртовых растворов говорить о возможности промышленного применении биполярного электродиализа в области синтеза алкоголятов сильно ограничены. Однако, возможно применение данных процессов в лабораторных условиях для получения небольших партий веществ. Кроме того, добавление спирта в воду может быть использовано при конверсии органических кислот. Как было показано в работах [301–303] органические кислоты с длинной цепочкой лучше растворимы в смешанных растворителях, что позволяет увеличить степень конверсии.

1.4 Заключение по обзору литературы

Нанесение тонких слоев/пленок на поверхность мембраны подложки имеет наибольшее значение для придания мембране специфической селективности, как правило, к однозарядным ионам. Результаты изучения таких бислойных и многослойных мембран представлены в большом количестве работ и обобщены в недавних обзорах [38,39]. В центре внимания таких работ, как правило, находится коэффициент избирательной

проницаемости, а другие электрохимические характеристики мембран не изучаются. В то же время в ряде работ исследователи обращали внимание на снижение величины предельного тока на модифицированной мембране по сравнению с исходной [28,40,41]. Данный момент требует всестороннего изучения для правильного понимания процессов переноса ионов в системах с поверхностномодифицированными мембранами.

В случае, когда заряд матрицы модифицирующего слоя противоположен заряду матрицы мембраны-подложки в месте контакта этих слоев образуется область пространственного заряда. В научной литературе о биполярных мембранах эту область обычно называют «биполярной границей» или «биполярной областью». По существу, мы можем сделать вывод, что почти все описанные мембраны с модификацией поверхности являются асимметричными биполярными мембранами. Заболоцкий и соавт. [25] показали, что асимметричные биполярные мембраны могут поддерживать высокий поток соли при низких токах, в то время как их функция аналогична биполярным мембранам при высоких плотностях тока. Обычные биполярные мембраны представляют собой двухслойные композиты, в которых слои (катионообменные и анионообменные) обладают ионоселективными свойствами. Такие мембраны могут производить протоны и ионы гидроксила из молекул воды под действием наложенного электрического тока. Такие свойства позволяют создать ряд уникальных электромембранных процессов с использованием биполярных мембран, например, регулирование pH растворов без добавления химических веществ и образования побочных продуктов или отходов. Для описания процессов переноса в таких сложных электромембранных системах, с учётом протекания химических реакций требуется построение математической модели учитывающей как протекание реакций диссоциации воды, так и её рекомбинацию на биполярной границе, а также учитывающих возможную асимметричность системы.

В отличие от производства кислоты и щелочи, регулирование pH не требует биполярных мембран с высокой селективностью. Кроме того, процесс обессоливания удобно совмещать с одновременным регулированием pH. Однако поток ионов соли через биполярную мембрану очень мал [304]. Это обстоятельство ограничивает использование биполярных мембран в процессе обессоливания с одновременным регулированием pH раствора. В то же время асимметричные биполярные мембраны очень хорошо подходят для этой ниши. Требуются дальнейшие исследования для изучения потенциального использования таких мембран не только для разделения ионов, но и для объединения процессов регулирования pH и обессоливания, а также интеграции возможных реакций протонирования/депротонирования амфолитов в растворе и разделения ионов с использованием бислойной мембраны.

В настоящей работе мы попытаемся показать, что свойства мембран, полученных путем модификации поверхности (бислойные мембраны) не predetermined на этапе синтеза, а могут меняться в зависимости от условий эксплуатации.

2 Объекты и методы исследования

Объектами являлись бислойные мембраны, состоящие из толстого анионообменного слоя (АОС, AEL) (в качестве анионообменного слоя использовалась коммерческая мембрана Ralex AMH-PES (Mega a.s., Чехия)) и тонкого катионообменного слоя (КОС, CEL). Для целей исследования толщина и химическая природа катионообменного слоя были различными. Также в катионообменный слой вносились различные микродисперсные добавки, выполняющие роль катализаторов диссоциации воды. Размеры, химическая природа и способ введения данных добавок также отличался в различных экспериментах.

Условно все изученные мембраны можно разделить на две категории – мембраны с тонким катионообменным слоем на анионообменной мембране без катализатора (условное обобщенное обозначение ВМ-а) и мембраны с катализатором реакции диссоциации воды (ВМ-ас).

Отдельно были изучены электрохимические характеристики бислойной мембраны с толстым катионообменным слоем (в качестве которого использовалась коммерческая мембрана Ralex CM-PES (Mega a.s., Чехия)) и тонким анионообменным слоем (серия ВМ-с). Анионообменный слой был выполнен из сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и этилметакрилата. Толщина анионообменного слоя составляла 80 мкм.

Номенклатура и характеристики разработанных бислойных мембран представлены в таблице 2. Также в работе исследовались электрохимические свойства коммерческих биполярных мембран МБ-1, МБ-2, МБ-3 и характеристики электродиализаторов на их основе. Известные из литературных данных свойства коммерческих биполярных мембран представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Номенклатура изучаемых мембран

Серия	Название	Слой подложка	Модифицирующий слой	Толщина модифицирующего слоя, мкм	Катализатор	Масса катализатора, мг/см ² Время осаждения, мин
BM-a	BM-a-10	Ralex AMH	ПФСК	10	нет	нет
	BM-a-30			30		
	BM-a-50			50		
	BM-a-70			70		
	BM-a-SPEEK		сульфированный поли(эфир эфир) кетон	30		
	BM-a-SPS	MA-41	сульфированный полистирол	30		
	BM-a41-5		ПФСК	5		
	BM-a41-15			15		
	BM-a41-40			40		
	BM-c	Ralex CM	Сополимер ²	80		
BM-c	BM-c-A80	МК-40	ПФСК	5		
	BM-c40-5			17		
	BM-c40-17					
BM-ac	BM-ac-0.2K	Ralex AMH	ПФСК	30	КФ-1 (м/д)	0,2
	BM-ac-2K					2
	BM-ac-6K					6
	BM-ac-2dCr				Cr(OH) ₃ (м/д)	2
	BM-ac-2dFe				Fe(OH) ₃ (м/д)	2
	BM-ac-1Cr				Cr(OH) ₃ (э/о)	1 ³
	BM-ac-2Cr					2 ³
	BM-ac-10Cr					10 ³
	BM-ac-1Fe				Fe(OH) ₃ (э/о)	1 ³
	BM-ac-solFe				Fe(OH) ₃ (золь)	-

1 см. раздел 3.2; 2 см. раздел 2.1.1; 3 число показывает время осаждения; м/д – микродисперсия; э/о – электроосаждение

Таблица 3 – Биполярные мембраны исследованные в работе

Мембрана	МБ-1	МБ-2	МБ-3
Тип мембраны	гетерогенная биполярная мембрана		
Тип полимерной матрицы	полистирол, сшитый дивинилбензолом		
Инертное связующее	полиэтилен		
Армирующая ткань	полиамид (капрон)		
Толщина в набухом состоянии, мм	0,9±0,3		
Обменная ёмкость, ммоль/г-сухой:			
КОС	1,4	1,4	1,9
АОС	4,3	1,4	1,4
Ионогенные группы:			
КОС	– SO ₃ H	– SO ₃ H	– PO ₃ H ₂
АОС	≡N, =NH	– N(CH ₃) ₃	– N(CH ₃) ₃
Рабочее напряжение, В (i = 4 А/дм ² в 0,5 М NaCl)	5,8	13,5	3,8

Подробно методы получения различных мембран и катализаторов представлены ниже.

2.1 Получение бислойных мембран с тонким катионообменным слоем

В качестве анионообменного слоя (слоя подложки) использовали коммерческую гетерогенную анионообменную мембрану Ralex AMH-PES (в главе 5 использовались анионообменные мембраны МА-41). Мембраны серии ВМ-а получали поливом 5 % раствора полимера перфторсульфоновой кислоты (ПФСК) в растворителе на гетерогенную анионообменную мембрану-подложку с последующим испарением растворителя при 40 °С в течение 6 ч. Раствор для полива готовили путем смешивания 10 об.% ПФСК в изопропиловом спирте и уксусной кислоты в объемном соотношении 1:1.

Состав раствора для полива был разработан и апробирован ранее в [25,305–307].

Для изготовления мембран с тонким слоем сульфированного полиэфиркетона (СПЭЭК) использовали следующую методику: 4 г гранулированного полиэфиркетона помещали в 200 мл концентрированной серной кислоты, после чего оставляли на 120 часов при комнатной температуре и интенсивном перемешивании (гранулы полиэфиркетона полностью растворялись в серной кислоте). По истечении этого времени полученный раствор медленно выливали в ледяную воду, при этом выпадал полимер, который отфильтровывали под вакуумом и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата. Отфильтрованный полимер сушили в вакуум-эксикаторе.

Полученный полимерный порошок растворяли в безводном диметилформамиде с получением 10 масс.% раствора. Затем к полученному раствору добавляли уксусную кислоту в объемном соотношении 1:1 для

получения раствора для полива. Полученный раствор СПЭЭК наносили на поверхность мембраны подложки в количестве, достаточном для формирования катионообменного слоя толщиной 30 ± 2 мкм.

Для получения тонкого катионообменного слоя сульфированного полистирола (СПС) навеску СПС массой 8,9 г растворяли в 100 мл воды. Полученный раствор также смешивали с уксусной кислотой в объемном соотношении 1:1. Полученный раствор для полива наносили на мембрану в количестве, достаточном для получения мембраны с толщиной катионообменного слоя 30 ± 2 мкм.

Во всех опытах толщину катионообменного слоя определяли, как разницу между измеренной толщиной бислойной мембраны в набухшем состоянии и толщиной мембраны-подложки. Для измерений использовали высокоточный микрометр Mitutoyo Absolute Digimatic Quick 0–15/0,001 мм 227-201. Погрешность измерения составляла ± 2 микрометра.

2.1.1 Получение бислойных мембран с тонким анионообменным слоем на катионообменной мембране-подложке

Мембрана с катионообменной мембраной-подложкой была разработана для изучения свойств двухслойной мембраны с тонким анионообменным слоем. В качестве катионообменного слоя была выбрана коммерческая мембрана Ralex CM-Pes. На поверхности мембраны Ralex CM формировали плёнку перфторсульфокислоты (ПФСК) толщиной 30 микрометров, в соответствии с методикой, описанной выше. Далее, на сторону мембраны со слоем ПФСК, наносили 5 % раствор сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) и этилметакрилата (ЭМА) в ацетоне, в количестве необходимом для получения слоя сополимера толщиной 80 мкм и оставляли при комнатной температуре на 24 часа, до полного испарения растворителя.

Толщину анионообменного слоя определяли также, как и толщину катионообменного слоя на мембранах серии ВМ-а.

2.1.2 Получение бислойных мембран, содержащих катализатор реакции диссоциации воды в виде микродисперсии

Для получения бислойных мембран, с высокой активностью в реакции диссоциации воды, на поверхность мембраны-подложки наносили взвесь частиц катализатора в растворе для полива. Все мембраны с катализаторами имели одинаковый состав катионообменного слоя – сульфированный политетрафторэтилен толщиной 30 мкм.

В качестве катализаторов использовались как органические, так и неорганические вещества. В качестве органического катализатора был выбран фосфорнокислотный ионполимер (проводник второго рода). В качестве неорганических катализаторов – гидроксиды некоторых переходных металлов (диэлектрики).

Органический катализатор – порошок фосфорнокислотного катионита КФ-1. Средний размер частиц порошка составлял 10 ± 2 мкм, также в порошке присутствовала небольшая доля (не более 5 %) более крупных частиц с размером до 100 мкм.

Катионит КФ-1 был выбран в качестве добавки в катионообменный слой, поскольку предыдущие исследования показали его высокую активность как катализатора реакции диссоциации воды [308]. Для получения микродисперсии сферические гранулы катионита измельчались в вибрационной мельнице СВМ-04 (диаметр шариков 8 мм, число колебаний 25 с^{-1} , мощность двигателя 0,37 кВт-ч) в течение 20 минут.

Гидроксид железа (III) и хрома (III) также были выбраны как высокоэффективные катализаторы реакции диссоциации воды [159,190]. Получение микродисперсии гидроксидов переходных металлов проводилось

в несколько этапов. Вначале получали осадки гидроксида железа (III) и хрома (III) химическим осаждением из 0,5 М растворов хлоридов металлов и 1,5 М раствора гидроксида натрия.

Далее полученный осадок фильтруется и промывается дистиллированной водой до показателя $\text{pH} \approx 7$ по универсальной индикаторной бумаге. Затем осадок высушивался и измельчался в шаровой мельнице в тех же условиях, что и порошок катионита КФ-1. Полученные микродисперсные порошки катализаторов фракционировались на встряхивае Fritsch Analysette 3 для определения фракционного состава.

В случае КФ-1 варьировалось количество порошка, который наносится на поверхность мембраны. В случае гидроксидов железа и хрома их количество было постоянным и составляло 2 мг/см².

2.1.4 Электроосаждение гидроксидов хрома (III) и железа (III) на биполярную границу бислойной мембраны

Электрохимическое осаждение гидроксидов проводилось в 4-х камерной электрохимической ячейке (см. раздел 2.3.1, рис. 8). Электроосаждение осуществлялось в бислойные мембраны с толщиной катионообменного слоя 30 мкм из хлоридов соответствующих переходных металлов. Для формирования слоя катализатора вблизи биполярной границы перед осаждением мембраны выдерживались в 0,1 М растворе NaOH, для перевода анионообменного слоя мембран в OH⁻-форму. Электроосаждение осуществлялось при следующих условиях: концентрация растворов соли и щелочи, подаваемых в ячейку – 0,1 М, плотность поляризующего тока – 3 мА/см², время осаждения – 1 минута для гидроксида железа (III), и варьировалось от одной до десяти минут для гидроксидов хрома (III). Изменение времени осаждения позволило получить частицы катализатора различной степени дисперсности.

Полученные таким путём асимметричные биполярные мембраны выдерживались сутки в растворе 0.01 М хлорида натрия для созревания осадка, что в дальнейшем обеспечивало стабильность электрохимических характеристик.

2.2 Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран

Для изучения процесса диссоциации воды и переноса ионов в бислойных и биполярных мембранах можно использовать различные методы, многие из которых были впервые разработаны и применены к другим электромембранным системам. Среди этих методов наибольшее значение имеют вольтамперометрия [309], хронопотенциометрия [310], метод частотного спектра электрохимического импеданса [311] и измерение чисел переноса ионов через мембраны.

Комплексное изучение требует применения комбинации указанных методов.

2.2.1 Электрохимическая ячейка

В настоящей работе измерения проводились в четырехкамерной электрохимической ячейке (рис. 8) с активной площадью мембраны 2,27 см². Капилляры Луггина-Габера, соединенные с хлорсеребряными электродами, использовались для исследования вольт-амперных характеристик и контроля падения потенциала на мембране при измерении чисел переноса. Частотный спектр импеданса измеряли кольцевыми зондами из платинированной платиновой проволоки диаметром 0,1 мм. Большая площадь поверхности платинированных электродов предотвращает их поляризацию при протекании постоянного тока через систему. Измерительные платиновые электроды и

наконечники капилляров Луггина-Габера располагались на фиксированном расстоянии от поверхности мембраны, равном 0,2 мм. Вспомогательные мембраны по обе стороны от исследуемой мембраны предотвращают ее контакт с продуктами электродных реакций.

В большинстве экспериментов исследуемая бислойная мембрана контактировала с раствором соляной кислоты со стороны катионообменного слоя и с раствором гидроксида натрия со стороны анионообменного слоя. Такая ориентация мембраны и состав подаваемых растворов получили название «кислотно-щелочная система». Данная система благоприятствует изучению реакции диссоциации воды [311].

В других экспериментах бислойная мембрана контактировала с раствором хлорида натрия с обеих сторон. Это состояние получило название «солевая система». Эта система использовалась для изучения переноса ионов соли через бислойную мембрану.

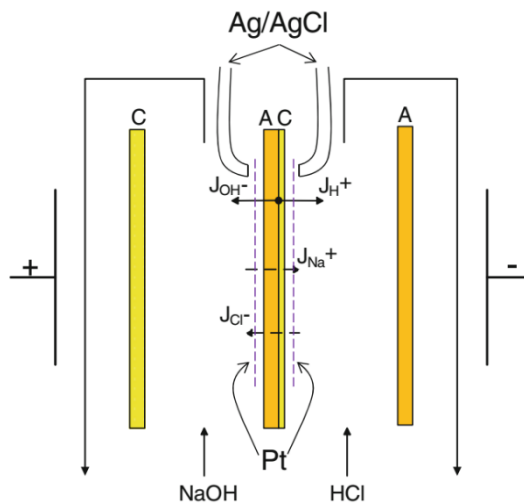


Рисунок 8 – Схема электрохимической ячейки и потоки ионов в системе.

С – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана; АС – бислойная мембрана

Скорость подачи растворов составляла 2 мл/мин. Растворы и ячейку поддерживали при постоянной температуре $25 \pm 0,1$ °С.

2.2.2 Измерение вольтамперных характеристик

Использовался динамический метод измерения вольтамперных характеристик. Исследуемые мембраны предварительно кондиционировали в течение 30-40 минут в электрохимической ячейке (рис. 8) с подачей всех растворов и без тока. После этого на ячейку подавали линейно нарастающий ток с помощью потенциостата/гальваностата Parstat 4000 и регистрировали вольтамперную характеристику.

Скорость развертки тока составляла $2 \cdot 10^{-5}$ А/с.

Метод вольтамперометрии позволяет качественно изучить процесс переноса ионов через бислойную мембрану, в тех случаях, когда нет необходимости знать падение потенциала в каждом из слоев. Вид вольтамперной характеристики определяется строением мембраны и характером процессов, происходящих в ней при поляризации электрическим током.

Вольтамперные характеристики бислойных и биполярных мембран различаются по форме при измерении в солевой системе и в кислотно-щелочной системе (рис. 9а). Вольтамперная характеристика бислойной мембраны в кислотно-щелочной системе при малых значениях поляризующего тока показывает значительное отклонение потенциала от нуля. Причиной этого является потенциал Доннана на границе катионообменного и анионообменного слоев. Этот сдвиг потенциала позволяет качественно оценить каталитическую активность мембраны в отношении реакции диссоциации воды. Чем ближе этот потенциал к равновесному значению, тем выше каталитическая активность, и наоборот.

Вольтамперную кривую бислойной мембраны с противоположнозаряженными слоями (межфазная граница катионообменник/анионообменник) можно условно разделить на несколько участков (рис. 9б) [6]. Первый участок вольтамперной кривой позволяет найти

омическое сопротивление мембранной системы (R_{Ohm}); величина первого предельного тока (i_{lim1}) характеризует плотность тока, переносимого ионами соли: чем выше селективность мембраны по отношению к продуктам диссоциации воды, тем ниже i_{lim1} . Длина второго участка отображает падение потенциала, при котором начинается интенсивная генерация ионов H^+ и OH^- (ΔU_{diss}), так называемое падение потенциала диссоциации воды; наклон третьего участка характеризует сопротивление диссоциации воды (R_{diss}): чем меньше R_{diss} , тем выше каталитическая активность по отношению к реакции расщепления воды [37,170].

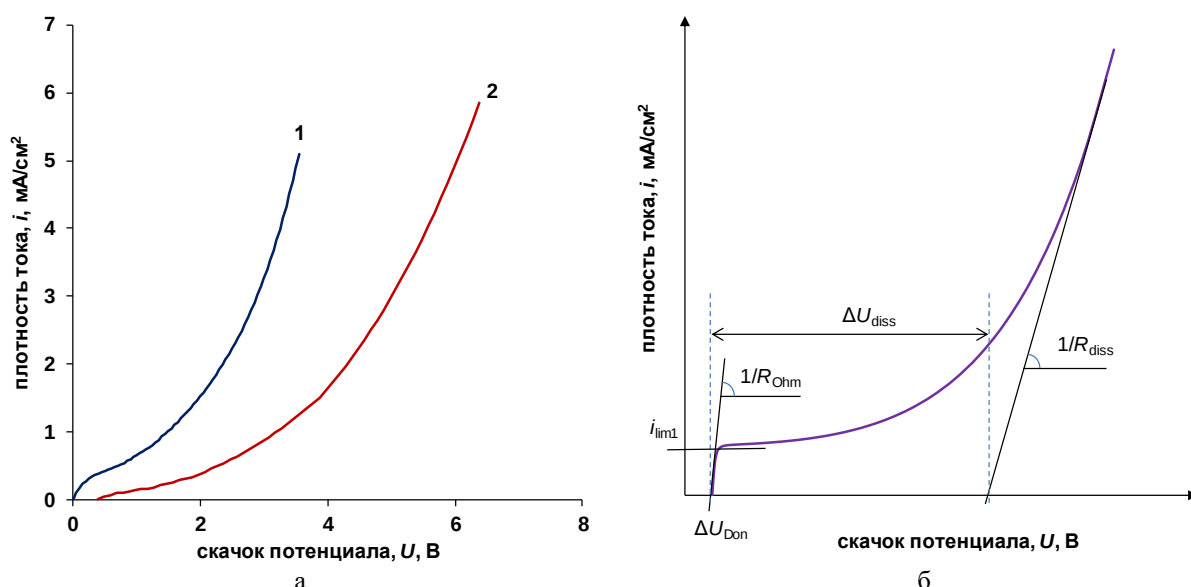


Рисунок 9 – (а) Общие вольтамперные характеристики бислойной мембраны, измеренные в «солевой» системе (1) и в системе «кислота-щёлочь» (2).

Концентрация растворов 0,01 М; (б) схематичное отображение характеристических точек на вольтамперной кривой бислойной мембраны

Полное падение потенциала на мембране представляет собой сумму нескольких составляющих: потенциалов Доннана на границах мембрана-раствор, омического падения напряжения на монополярных слоях, которое определяется структурой мембраны и типом носителя заряда; падение потенциала на биполярной границе.

2.2.3 Измерение чисел переноса ионов

Для определения чисел переноса ионов использовался модифицированный метод Гитторфа. Числа переноса определяли в системе соляная кислота/бислойная мембрана/щёлочь. Суть метода заключается в определении полного потока катионов натрия в кислоту из щелочи и полного потока анионов хлора в щелочь из кислоты.

При каждой исследуемой плотности тока мембрану выдерживали в течение одного часа при заданной плотности тока для достижения стационарного состояния. После этого отбирали пробу раствора кислоты и щелочи на выходе из ячейки. Отбор проб повторяется каждые 20 минут. После того как два последовательных измерения показывали разницу, не превышающую погрешность измерения, к ячейке подавался следующий ток.

Концентрации ионов в пробах кислот и щелочей измеряли методом ионной хроматографии.

Эффективные числа переноса рассчитывали по следующим уравнениям:

$$T_{\text{Na}^+} = \frac{F}{I} (c_{\text{Na}^+} - c_{\text{Na}^+}^0) Q_v, \quad (2.1)$$

$$T_{\text{Cl}^-} = \frac{F}{I} (c_{\text{Cl}^-} - c_{\text{Cl}^-}^0) Q_v, \quad (2.2)$$

$$T_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 1 - (T_{\text{Cl}^-} + T_{\text{Na}^+}), \quad (2.3)$$

где c_i и c_i^0 – концентрации ионов на выходе из ячейки и в исходном растворе, моль/л; Q_v – скорость протока раствора через камеру ячейки, л/с; T_j – эффективное число переноса.

Значения чисел переноса для ионов водорода и гидроксила принимаются равными, однако следует иметь в виду, что ионы водорода могут переноситься только через катионообменный слой, а ионы гидроксила – только через анионообменный слой.

Неселективный перенос ионов соли через бислойную мембрану обусловлен двумя механизмами: диффузией и миграцией. Предполагая, что электромиграционное число переноса i -го иона t_i^m и коэффициент проницаемости P_i усреднено по толщине мембраны и не зависит от плотности тока; тогда эффективное число переноса можно представить как сумму двух слагаемых [6]:

$$T_j = t_i^m + \frac{P_j \Delta c_i F}{iS}. \quad (2.4)$$

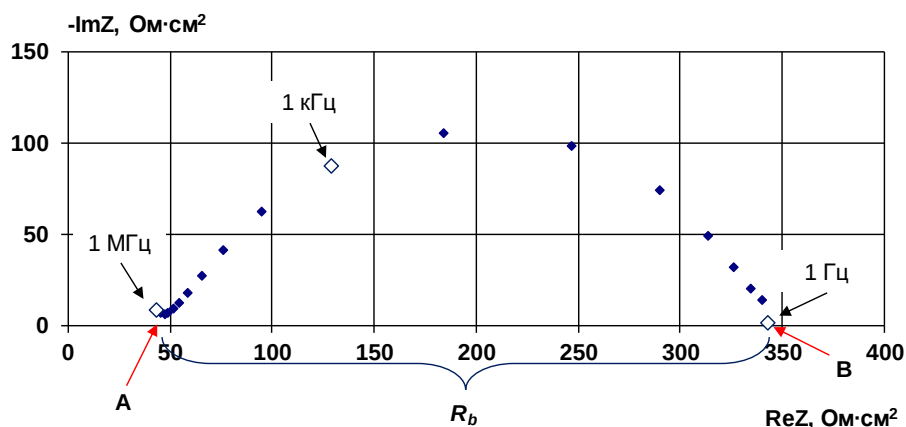
Используя зависимость T_j от обратной плотности тока i^{-1} можно определить значения электромиграционного числа переноса ионов (t_i^m) и коэффициента проницаемости (P_i).

2.2.4 Измерение спектров электрохимического импеданса

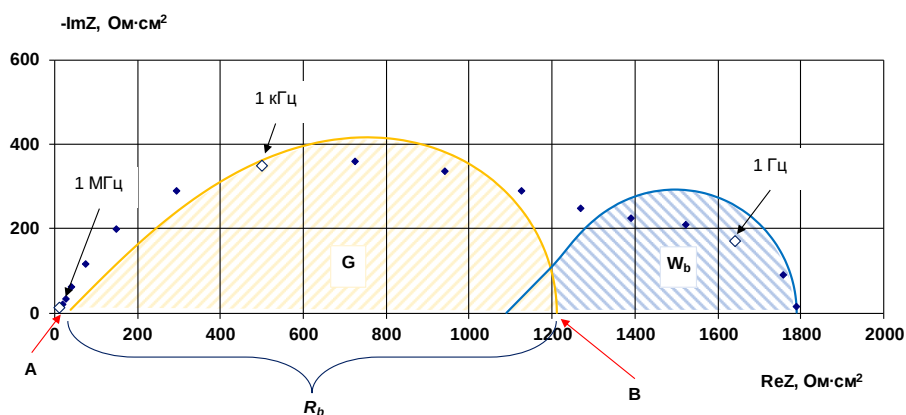
Исследования электрохимического импеданса бислойных мембран также проводились в четырёхкамерной электрохимической ячейке. Измерение частотных спектров электрохимического импеданса проводили в диапазоне частот переменного тока от $3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^6$ Гц, распределенных равномерно в логарифмическом шкале. Амплитуда сигнала переменного тока составляла 200 мВ.

Омическая составляющая полного импеданса самой ячейки (без исследуемой мембраны) равен 4 Ом·см². Относительная погрешность измерения не превышала 1 %.

В разбавленных растворах или при высокой плотности тока спектр электрохимического импеданса бислойной мембраны сводится к спектру импеданса биполярной мембраны. Пример спектра электрохимического импеданса бислойной мембраны в так называемом «режиме генерации» (или «режиме обратного тока» при использовании аналогии с p - n полупроводниками) показан на рисунке 10а.



а



б

Рисунок 10 – Спектр электрохимического импеданса биполярной мембраны при поляризации постоянным током с наложенной амплитудой переменного тока. Примеры на основе реальных спектров, полученных для мембраны ВМ-ас-2К, измеренных в 0,01 М «кислотно-щелочной» системе (а) и измеренных в 0,5 М NaCl (б)

Пределом частотного спектра на оси действительной составляющей импеданса при $\omega \rightarrow \infty$ является омическая часть полного сопротивления R_∞

(точка А). В него входят сопротивления: монополярных слоев бислойной мембраны; сопротивление внешних растворов, находящийся между поверхностью мембраны и измерительным электродом; сопротивление самих электродов и все промежуточные сопротивления, связанные с проводами и их соединениями. Вторым пределом является точка В, в которой $\omega \rightarrow 0$, а на оси действительной составляющей импеданса отсекается активное сопротивление (R_0) которое включает, кроме указанных, еще и сопротивление, вызванное протеканием замедленной химической реакцией – реакции диссоциации воды на биполярной границе. Появление этого сопротивления вызвано появлением «избытка» потенциала (перенапряжения) биполярной области и приводит к отклонению вольтамперной характеристики от линейности. Сопротивление биполярной области (R_b) можно найти как:

$$R_b = R_0 - R_\infty \quad (2.5)$$

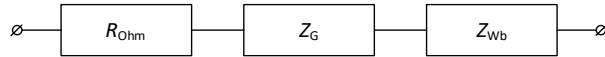
Интегрируя полученную зависимость R_b от плотности тока, можно рассчитать перенапряжение биполярной области (η_b):

$$\eta_b = \int_0^i R_b di \quad (2.6)$$

В случае низкой плотности тока, тонкого катионообменного слоя или высокой концентрации внешних растворов спектр электрохимического импеданса бислойной мембраны представляет собой комбинацию двух искаженных полукругов (рис. 10б). Анализ импеданса ионообменных мембран в электромембранных системах, осложненных протеканием химических реакций, был проведен в работах [312,313]. Первый полукруг, лежащий в области средних частот (100 кГц - 10 Гц) представляет собой импеданс Геришера (элемент G). Второй полукруг, который появляется на частотах

ниже 10 Гц, относится к диффузии ионов соли через бислойную мембрану. Эта область спектра описывается импедансом Варбурга в ограниченной области (элемент W_b).

В работе [25] показано, что спектр импеданса асимметричной биполярной мембраны (частный случай бислойной мембраны) можно качественно описать в терминах эквивалентных схем:



где R_{Ohm} – омическая составляющая сопротивления электромембранной системы, Z_G – импеданс Геришера, Z_{Wb} – импеданс Варбурга в ограниченной области.

Общий импеданс системы можно представить в виде суммы:

$$Z_T = Z_{Ohm} + Z_G + Z_{Wb} \quad (2.7)$$

где:

$$Z_{Ohm} = R_{CEL} + R_{AEL} \quad (2.8)$$

$$Z_G = \frac{R_b}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{1}{\sqrt{a}} + \frac{1}{a}} - j \sqrt{\frac{1}{\sqrt{a}} - \frac{1}{a}} \right) \quad (2.9)$$

$$Z_{Wb} = \frac{W_s}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \tanh(W_c \sqrt{j\omega}) \quad (2.10)$$

В импедансе Геришера (ур-е (2.9)): $a = (\omega / \chi)^2 + 1$ и χ – эффективная константа скорости каталитической диссоциации воды в электромембранной системе при поляризации током.

В конечном импедансе Варбурга (ур-е (2.10)): W_s – коэффициент Варбурга; $W_c = d_c / \sqrt{D_c}$ – характерная длина (d_c – толщина катионообменного слоя, D_c – коэффициент диффузии ко-иона (хлорид-иона) в катионообменном слое).

Для нахождения перенапряжения биполярной области в случае спектров, осложненных диффузией ионов соли, использовался метод подгонки спектра, рассчитанного с помощью эквивалентной схемы к экспериментальным данным. Найденные значения параметров отдельных элементов схемы использовались для моделирования отдельных составляющих импеданса (ур-я (2.9) и (2.10)). После нахождения сопротивления биполярной области (R_b) её перенапряжение может быть найдено с помощью уравнения (2.6).

2.2.5 Метод вращающегося мембранного диска

В некоторых случаях для изучения для изучения вольтамперных характеристик и эффективных чисел переноса ионов применялся метод вращающегося мембранного диска [314]. Применение этого метода для изучения электромембранных систем подробно описано в нескольких работах [315,316]. Основным преимуществом данного метода является равнодоступность поверхности мембраны в диффузионном и электрическом отношении. Установка с вращающимся мембранным диском позволяет задавать толщину диффузионного слоя около мембраны путём задания скорости вращения мембранного диска. Взаимосвязь толщины диффузионного слоя и квадратного корня из угловой скорости вращения описывается уравнением Левича [317].

Установка с вращающимся мембранным диском показана на рисунке 11. Установка состоит из двух полуячеек. Вращающийся мембранный диск представляет собой полую стеклянную трубку, на конце которой закреплена исследуемая мембрана. Внутри трубки (внутренняя камера установки) расположены один из поляризующих электродов (в данной работе катод), капилляр, соединенный с электродом сравнения, и капилляры ввода и вывода раствора. Выпускной капилляр расположен над вводным капилляром, что позволяет поддерживать постоянный уровень раствора внутри камеры. В опытах по записи вольтамперных характеристик рабочий раствор самотёком непрерывно подаётся во внутреннюю камеру для предотвращения накопления продуктов электродных реакций и изменения состава раствора вследствие поляризации системы.

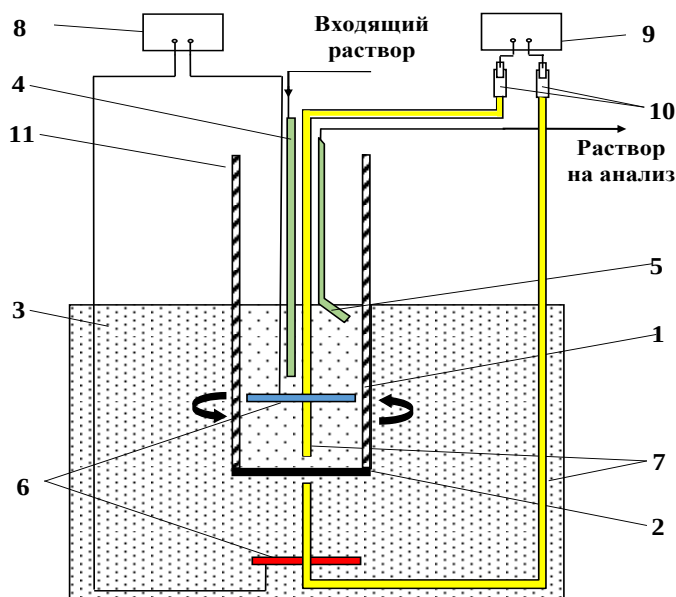


Рисунок 11 – Схема установки с вращающимся мембранным диском
 1 – катодная камера, 2 – мембрана, 3 – анодная камера, 4 – подводящий капилляр, 5 – отводящий капилляр, 6 – поляризующие электроды, 7 – капилляры Лuggина, 8 – источник тока, 9 – вольтметр, 10 – электроды сравнения, 11 – шкив. Адаптировано из [60]

Вторая полуячейка (внешняя камера установки) представляет собой двухлитровую ёмкость, в которую заливается рабочий раствор. Такой объем раствора позволяет минимизировать влияние изменения концентрации

веществ в ходе эксперимента. Периодически раствор во внешней полуячейке заменяют свежим. Необходимость замены раствора контролируется значением pH и проводимостью раствора. Кроме того, в нижней полуячейке находится второй поляризующий электрод (анод) и второй измерительный капилляр, соединенный с электродом сравнения. Оба измерительных капилляра подведены к поверхности мембраны на расстояние около 1 мм. Это расстояние выбрано для предотвращения их влияния на диффузионные слои.

Вольтамперные характеристики мембран на установке с вращающимся мембранным диском измеряли в гальваностатическом режиме со ступенчатым увеличением плотности тока. Скорость вращения мембранного диска составляла от 100 до 500 об/мин. Скорость подачи раствора в катодную камеру составляла $7,5 \pm 0,1$ мл/мин.

2.2.6 Расчёт парциальных по перенапряжению реакции диссоциации воды вольтамперных характеристик бислойных мембран

Для сравнения эффективности различных катализаторов реакции диссоциации воды между собой авторы [318] предложили использовать значение эффективной константы скорости реакции диссоциации воды в отсутствие внешнего электрического поля (k_{Σ}). k_{Σ} не зависит от тока и показывает скорость реакции диссоциации воды при термодинамическом равновесии, тогда как χ зависит от тока. Таким образом, чтобы отличать k_{Σ} от χ будем использовать названия «равновесная» и «неравновесная» эффективная константа скорости реакции диссоциации воды соответственно.

k_{Σ} можно найти, используя экспериментально полученную зависимость парциального тока по продуктам реакции диссоциации воды от величины перенапряжения биполярной области (подробный вывод уравнения можно найти в [305,318]):

$$i_{\text{H}^+, \text{OH}^-} = \frac{k_{\Sigma}}{\beta} \varepsilon \varepsilon_0 (e^{\beta E_m} - e^{\beta E(0)}) \quad (2.11)$$

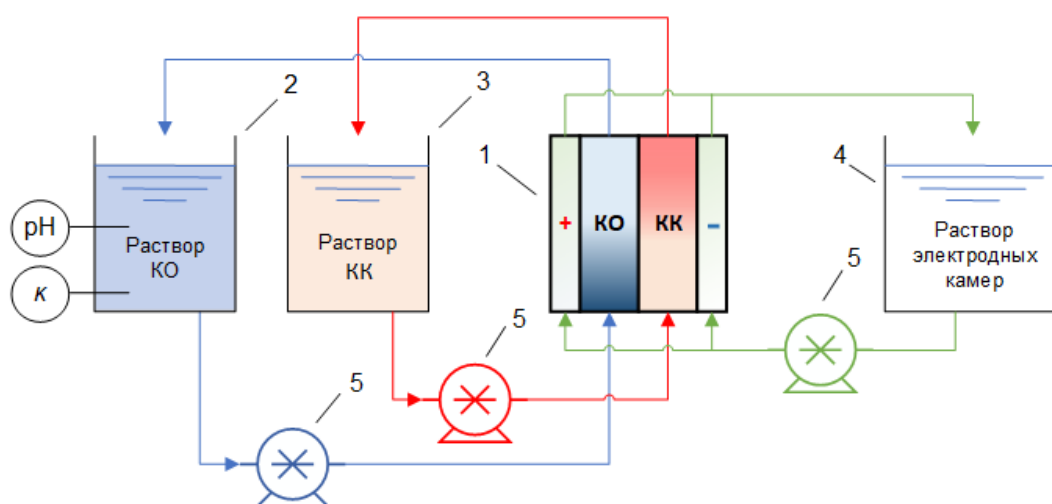
где E_m – напряженность электрического поля на биполярной границе и является функцией перенапряжения биполярной области (η_b), $E(0)$ – напряженность электрического поля на биполярной границе в отсутствии внешней поляризации [318], β – энтропийный фактор (подробнее о роли энтропийного фактора см. главу 4).

На основании полученных экспериментальных данных (зависимость $i_{\text{H}^+, \text{OH}^-} = f(\eta_b)$), эффективную константу скорости реакции диссоциации воды (k_{Σ}) можно рассчитать путем минимизации остаточной дисперсии экспериментальных точек относительно расчетной кривой (уравнение (2.11)).

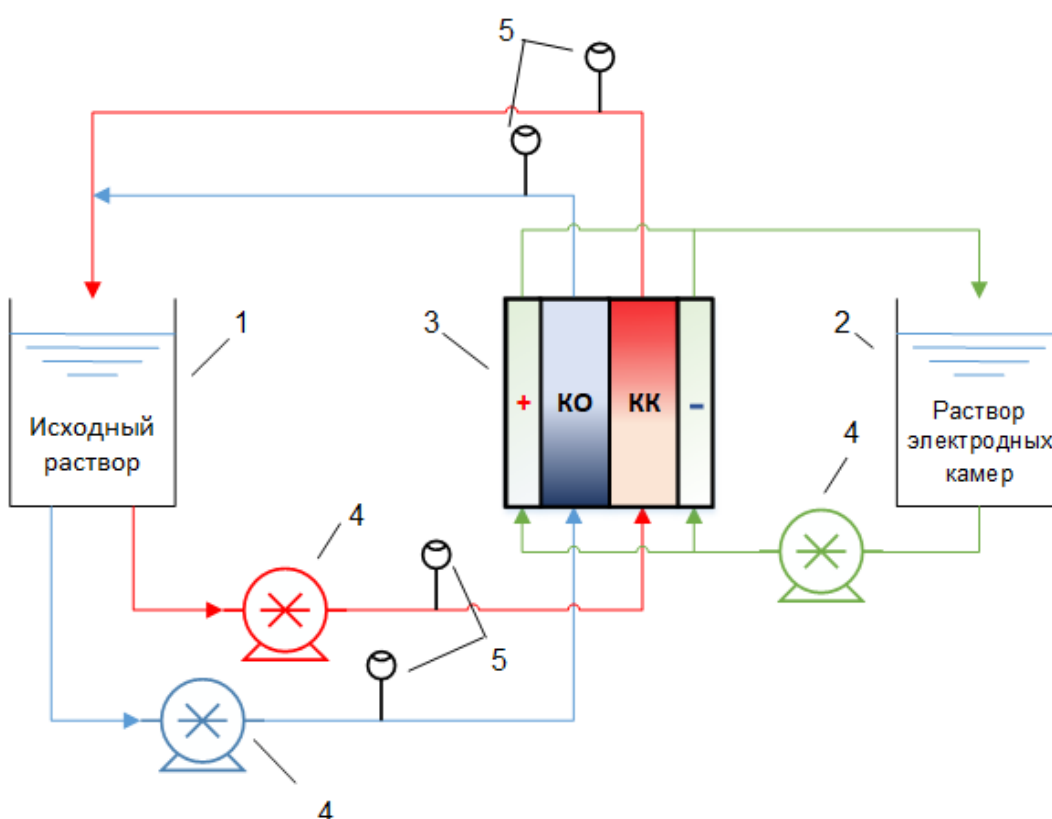
2.3 Лабораторный электродиализный стенд

В ряде процессов, описанных в главах 5-7 для исследования массообменных и технико-экономических характеристик электродиализного процесса, применялся лабораторный электродиализный стенд. Стенд позволяет проводить эксперименты как в режиме прямотока (псевдопрямотока), так и в циркуляционном режиме (рис. 12).

В режиме псевдопрямотока в тракт обессоливания и тракт концентрирования электродиализного модуля растворы подаются отдельно из независимых источников достаточно большого объёма чтобы обеспечить многочасовую работу установки (прямоток) или из одного бака (псевдопрямоток). Концентрация растворов и показатель pH в данном режиме измеряются на входе и выходе из электродиализатора. В режиме псевдопрямотока растворы после измерения смешиваются обратно в баке с исходным раствором, таким образом поддерживая постоянство состава входящего раствора.



а



б

Рисунок 12 – Принципиальная гидравлическая схема потоков растворов в режиме псевдопрямотока (а) и в циркуляционном режиме (б)

1 – ёмкость с исходным раствором, 2 – ёмкость с раствором для электродных камер, 3 – электродиализатор, 4 – насосы, 5 – оборудование измерения и контроля, КО – камера обессоливания, КК – камера концентрирования

В режиме циклической работы каждый из трактов запитывается отдельно и возврат растворов после выхода из электродиализатора происходит

в соответствующую ёмкость. В этом режиме концентрация рабочего раствора в баке тракта обессоливания медленно снижается, а в баке тракта концентрирования медленно увеличивается. В данном режиме состав растворов ёмкостях непрерывно изменяется поэтому для поддержания условия стационарности желательно чтобы за один проход раствора через электродиализатор его концентрация изменялась не более чем на 1 %. Для обеспечения возможности аналитического измерения параметров раствора требуется отбирать пробы на анализ с некоторой периодичностью.

Мембранный пакет лабораторного электродиализного модуля состоял из 5 элементарных ячеек (если не указано иного). Для отделения мембран друг от друга использовались рамки из полиэтилена высокой плотности. Толщина каждой рамки составляла 0,9 мм. Рабочая площадь каждой рамки составляла $L \times w$ см². Рабочие растворы в камеры обессоливания и концентрирования подавались параллельно в сонаправленном потоке снизу-вверх.

Пространство между мембранами заполняли сетчатым сепаратором-турбулизатором для уменьшения толщины диффузионных пограничных слоев вблизи мембран и предотвращения прогиба мембраны в камерах. Свободный объем каждой камеры составлял 85 %.

Основной режим работы – гальваностатический. Объёмная скорость подачи растворов подбиралась таким образом, чтобы соответствовать линейным скоростям прокачки раствора через промышленные электродиализаторы (5-7 см/с).

На рисунке 13 показаны размеры и состав элементарной ячейки лабораторного электродиализного модуля. В работе использовались два лабораторных электродиализатора, отличающиеся размерами. Параметры лабораторных электродиализаторов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Рабочие размеры канала и материалы из которых изготовлены лабораторные электродиализаторы LabED и LabED-mini

Электродиализатор	LabED	LabED-mini
Рабочие размеры канала:		
длина L , см	20	6
ширина w , см	5	1,5
межмембранное расстояние h , мм	0,9	0,9
Количество элементарных ячеек N , шт	5-10	5
Распределение растворов	Параллельное	
Тип элементарной ячейки	Двух- или трёхкамерная	Двухкамерная
Материалы:		
прокладки	ПЭВД	
сепараторы-турбулизаторы	Сетчатые турбулизаторы из ПЭВД с размером ячейки 4×4 мм, расположенные под углом 45° к потоку	
катод	платинированный титан	
анод	платинированный титан	
стяжные плиты	полипропилен	

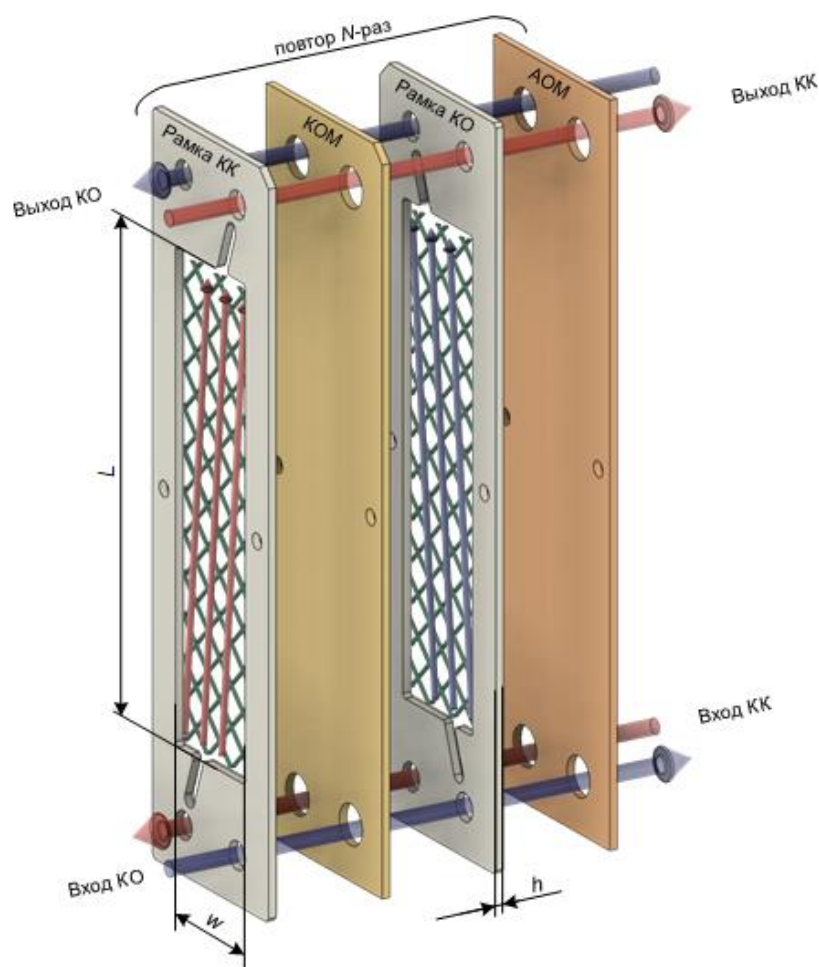


Рисунок 13 – Двухкамерная элементарная ячейка лабораторного электродиализатора. Устройство и размеры

2.3.1 Основные массообменные характеристики электродиализного процесса

Основными характеристиками электродиализного процесса являются:

Дифференциальный (мгновенный) выход по току:

$$\eta^{\text{dif}} = \frac{FV}{iSn} \frac{dc}{d\tau}. \quad (2.12)$$

Интегральный (средний) выход по току:

$$\eta^{\text{int}} = \pm \frac{FV}{iSn} \frac{(c^0 - c^\tau)}{\tau}. \quad (2.13)$$

Удельные энергозатраты на перенос 1 кг/1 моля вещества (при работе в гальваностатическом режиме):

$$E^M = \frac{iS \int_0^\tau U(\tau) d\tau}{VcM}, \quad (2.14)$$

$$E^N = \frac{iS \int_0^\tau U(\tau) d\tau}{Vc}, \quad (2.15)$$

$$E^V = \frac{iS \int_0^\tau U(\tau) d\tau}{V}, \quad (2.16)$$

Удельный поток вещества (в моль/м²·ч):

$$P_n = \frac{V}{Sn} \frac{(c^0 - c^\tau)}{\tau}, \quad (2.17)$$

В экспериментах по конверсии солей в кислоты или щёлочи важной характеристикой является степень конверсии:

$$CR = 1 - \frac{c_i^\tau}{c_i^0}. \quad (2.18)$$

Сопротивление элементарной ячейки (R_{ec}):

$$R_{ec} = \frac{U}{ni} \quad (2.19)$$

R_{ec} – сопротивление элементарной ячейки на постоянном токе, включающее концентрационную поляризацию, и чувствительное к эксплуатационным параметрам, таким как объемный расход раствора, тип межмембранной прокладки и др.

2.3.2 Измерение вольтамперных характеристик мембран в составе мембранного пакета лабораторного электродиализатора

Для получения вольтамперной характеристики мембраны в условиях электродиализа в камеры обессоливания и концентрирования в средней части электродиализного модуля вводились капилляры, соединенные с Ag/AgCl-электродами (рис. 14). Для поляризации исследуемой мембраны использовались электроды электродиализного модуля.

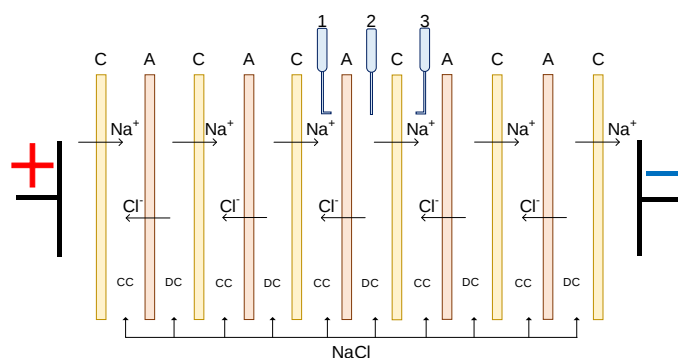


Рисунок 14 – Схема расположения капилляров в мембранном пакете с двухкамерной элементарной ячейкой

С – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана,
1-3 – электроды сравнения соединенные с капиллярами

Для исследования вольтамперных характеристик использовался режим прямотока. Такой режим работы обеспечивает стабильность состава раствора во всем диапазоне исследуемых токов и позволяет отнести полученную вольтамперную характеристику к единому составу раствора на входе в электродиализатор.

Падение потенциала, измеренное между капиллярами 1 и 2, является падением потенциала на анионообменной (или, в соответствующих экспериментах, бислойной) мембране. Падение потенциала между капиллярами 2 и 3 является падением потенциала на катионообменной мембране. Капилляры попарно подключали к вольтметру с внутренним сопротивлением 10^{19} Ом (Иономер И-130). Для получения вольтамперных характеристик каждой используемой в исследовании мембраны был проведен индивидуальный эксперимент.

Разность потенциалов между концами капилляров регистрировали при ступенчатом увеличении тока. Для уменьшения колебаний потенциала, вызванных вибрациями кончиков капилляров под действием протекающего раствора, для каждого тока фиксировали пять значений скачка потенциала, после чего находили среднее значение.

Для учета влияния омической составляющей на скачок потенциала на мембране использовалось скорректированный скачок потенциала [319]:

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi - i \left(\frac{d\Delta\varphi}{di} \right)_{i \rightarrow 0} \quad (2.20)$$

где $\left(\frac{d\Delta\varphi}{di} \right)_{i \rightarrow 0}$ – тангенс угла наклона касательной к начальному участку вольтамперной характеристики. Это эффективное сопротивление мембранной системы при малых плотностях тока, которое включает омическое сопротивление между измерительными электродами и диффузионное сопротивление обоих диффузионных слоев [319].

При необходимости величина предельного тока может быть найдена из полученной вольтамперной характеристики методом касательных.

3 Бислойные и многослойные ионообменные мембраны. Физико-химические и электрохимические свойства

В данной главе будет показано, что перенос ионов соли и продуктов реакции диссоциации воды через бислойные мембраны является сложным и зависит от множества внешних (плотность тока, природа и концентрация внешнего раствора) и внутренних (природа и структура модифицирующего слоя) факторов. Для этого в данной главе приведены физико-химические (равновесные) и электрохимические (неравновесные) свойства бислойных и многослойных мембран, в которых один из слоёв выполнен из гетерогенной ионообменной мембраны (мембрана-подложка), а гомогенный модифицирующий слой может быть выполнен из различных ионполимеров, а также содержать или не содержать частицы катализатора реакции диссоциации воды.

3.1 Строение плёнки перфторсульфокислотного катионообменника, полученной методом полива

Прежде чем обсуждать результаты работы оговоримся о принятой в данном и последующих разделах терминологии, и причинах её возникновения. Основным модифицирующим слоем, который использовался в настоящей работе является слой, полученный поливом раствора 10 % сульфированного политетрафторэтилена в изобутиловом спирте на поверхность мембраны-подложки. В ряде работ для описания такого слоя использовался термин «слой МФ-4СК» [305,320], поскольку с точки зрения химического состава модификатора он идентичен коммерческой мембране МФ-4СК. Однако ряд работ показывает, что свойства ионполимерных плёнок отличаются в зависимости не только от метода получения, но и используемого растворителя и предварительной обработки раствора [321–324].

Плѐнки полученные отливом из 10 % раствора в изопропиловом спирте толщиной 250 ± 10 мкм были исследованы методом контактной эталонной порометрии с целью установления соответствия пористо-канальной структуры данного модифицирующего слоя коммерческим мембранам МФ-4СК. Результаты представлены на рисунке 15, там же, для сравнения, приведены порограммы мембран МФ-4СК, полученных различными методами. Результаты обработки порометрических кривых приведены в таблице 5.

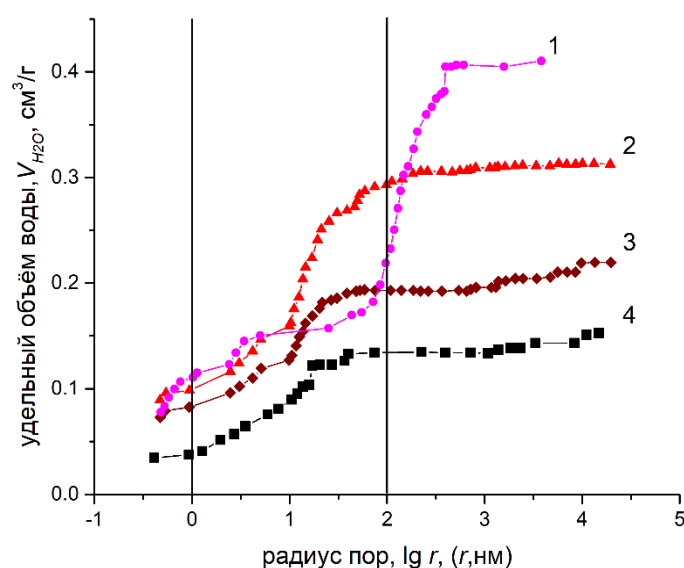


Рисунок 15 – Интегральные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор для мембран МФ-4СК и плѐнки сульфированного политетрафторѐтилена. 1 – плѐнка сульфированного политетрафторѐтилена толщиной 256 мкм, 2 – МФ-4СК, полученная методом полива, 3 – МФ-4СК, полученная методом экструзии, 4 – МФ-4СК-101. Данные для кривых 2-4 адаптированы из [325]

Таблица 5 – Характеристики пористой структуры мембран МФ-4СК и плѐнки сульфированного политетрафторѐтилена

Мембрана	V_0 , см ³ /г	$V_{\text{гель}}/V_0$	$V_{\text{макро}}/V_{\text{наб.м/б}}$	f_2 по данным электропроводности в растворе NaCl
сульфированный политетрафторѐтилен	0,43	0,38	0,23	0,29
МФ-4СК полив [325]	0,31	0,94	0,18	-
МФ-4СК экструзия [325]	0,22	0,88	0,08	-
МФ-4СК-101 [325]	0,12	0,89	0,09	0,05 [326]

Из данных, приведенных на рисунке 15, видно, что мембраны МФ-4СК, полученные разными методами, несколько отличаются по объёму воды в порах различного размера. Наибольшее значение удельного объёма воды (параметр V_0) в порах зафиксировано для мембраны, полученной методом полива, предварительно гидролизованного ионполимера в растворе диметилформамида (кривая 2). Также для неё характерна наибольшая доля гидрофильных неселективных макропор (параметр $V_{\text{макро}}/V_{\text{наб.м/б}}$), который по своей сути близок к доле электронейтрального раствора (f_2) используемого в микрогетерогенной модели [327]. При этом доля микро- и мезопор, которая характеризует селективность мембраны (параметр $V_{\text{гель}}/V_0$) даже для данной мембраны составляет достаточно большую величину 0,94. В данном случае, при получении мембраны методом полива происходит некоторое увеличение как доли мезопор с радиусами от 10 до 50 нм в фазе мембраны, так и доли макропор с радиусами от 50 до 100 нм.

Другая картина наблюдается для плёнки сульфированного политетрафторэтилена, также полученной методом полива, но из раствора изобутилового спирта. Для неё характерна резкая прибавка удельного объёма воды, приходящегося на неселективные макропоры с радиусами от примерно 100 до 300 нм (рис. 15, кривая 1), из-за чего их доля достигает 0,23. Из независимого эксперимента по изучению концентрационной зависимости электропроводности плёнки от концентрации раствора хлорида натрия установлено, что доля электронейтрального раствора составляет 0,29, что коррелирует с данными контактной эталонной порометрии. Для мембран МФ-4СК, полученных экструзией расплава ионполимера параметр f_2 обычно лежит в пределах 0,05-0,08 [326].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что селективные и транспортные свойства плёнки сульфированного политетрафторэтилена, зависящие от доли электронейтрального раствора (диффузионная проницаемость, электропроводность, селективность и др.) будут в

значительной мере отличаться от свойств мембраны МФ-4СК. Таким образом, обозначение модифицирующего слоя как «слой МФ-4СК», которое использовалось ранее в работах [25,305,320,328] является некорректным и в дальнейшем при описании данного модифицирующего слоя будет использоваться обозначение перфторсульфокислота (ПФСК).

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

3.2.1 Влияние толщины катионообменного слоя

При нанесении на анионообменную мембрану тонкого катионообменного слоя происходит формирование биполярной межфазной границы. Как показывает ряд исследований [20,24] для формирования биполярной границы, достаточно нанесения слоя антиполярного к мембране-подложке толщиной 10 микрон.

Наибольшее влияние нанесение модифицирующего слоя оказывает на электрохимические свойства мембран. Рассмотрим, как изменяются спектры электрохимического импеданса мембран с тонким катионообменным слоем различной толщины (рис. 16).

Спектр электрохимического импеданса бислойной мембраны в разбавленных растворах имеет вид, характерный для спектра биполярной мембраны [329–331]. Для всех исследованных двухслойных мембран серии ВМ-а наблюдается общая закономерность их изменения с увеличением плотности тока. Минимальное значение импеданса при нулевой плотности тока объясняется наличием ионов соли на биполярной границе. С увеличением плотности тока спектр импеданса мембраны расширяется, что связано с удалением ионов соли (носителей заряда) из биполярной области и

увеличением ее сопротивления до определенного максимума. При дальнейшем увеличении плотности тока спектр постепенно сужается, поскольку протекающая на биполярной границе реакция диссоциации воды приводит к появлению новых переносчиков заряда – ионов водорода и гидроксила.

В отсутствие катализатора реакции диссоциации воды сопротивление биполярной области может достигать нескольких сотен, а при малых плотностях тока – нескольких тысяч $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$. В этом случае вклад сопротивления монополярных областей (значения импеданса на высоких частотах) незначителен (около $50 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) даже в разбавленных растворах.

Из общих вольтамперных характеристик видно, что, несмотря на малую толщину модифицирующей пленки (рис. 17, кривые 1, 2), значение предельной плотности тока уменьшается более чем на порядок по сравнению с анионообменной мембраной-подложкой (рис. 17, кривая 5).

Увеличение плотности тока выше предельного значения приводит к образованию области пространственного заряда на границе катионообменник/анионообменник и началу реакции диссоциации воды. Появление новых носителей заряда (ионов водорода и гидроксила) на биполярной границе приводит к отклонению формы вольтамперной характеристики от линейности плато предельного тока. Последующее повышение тока возникает исключительно за счет реакции диссоциации воды [77,332]. Для биполярной мембраны, близкой к «идеальной», потенциал, при котором начинается расщепление воды, может быть близок к термодинамическому значению 0,826 В (при разнице рН между растворами, разделенными биполярной мембраной равной 14).

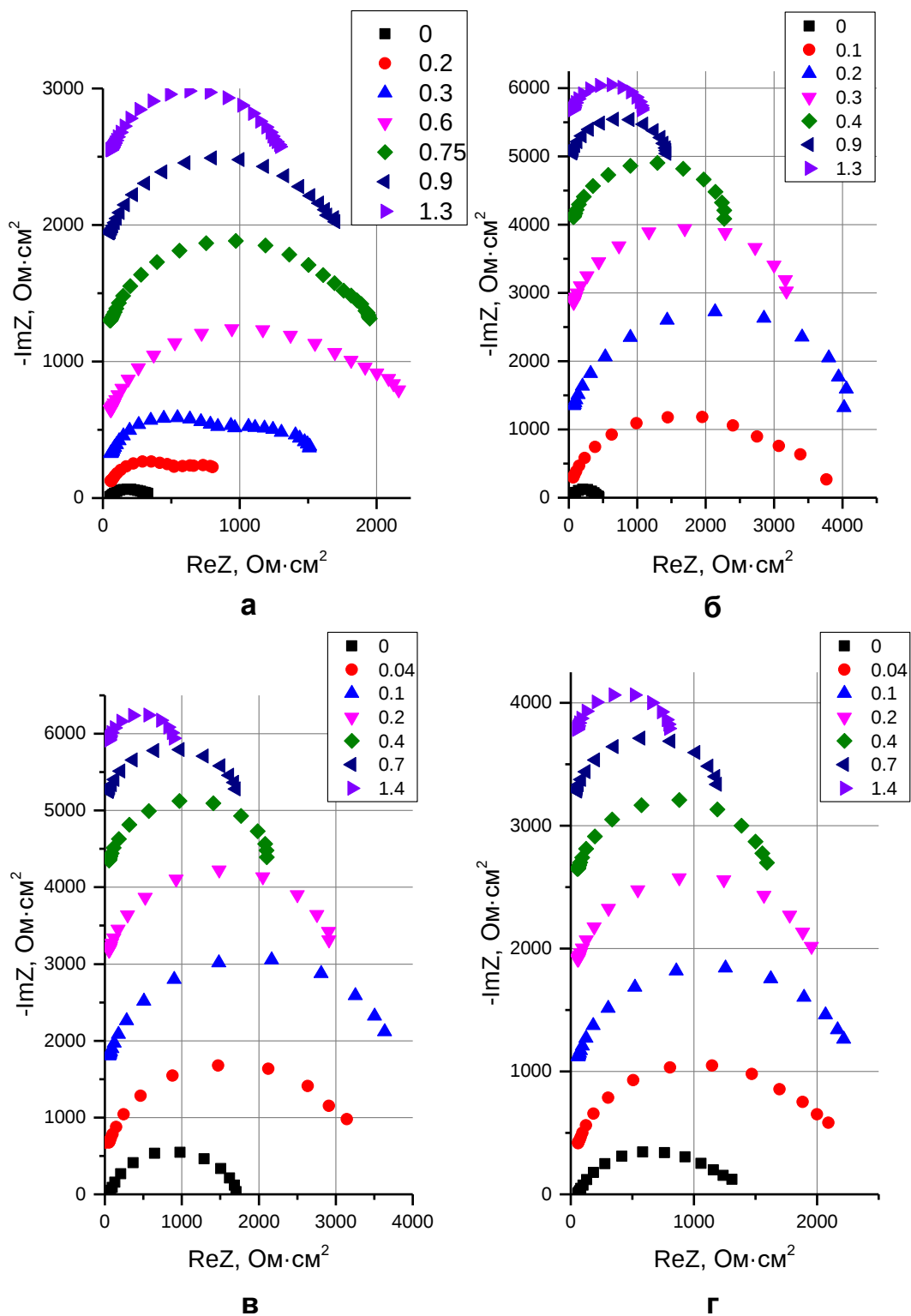


Рисунок 16 – Спектры электрохимического импеданса бислойных мембран серии ВМ-а измеренные в системе «кислота-щёлочь» (концентрация растворов 0,01 М).

Толщина катионообменного слоя, мкм: а – 10, б – 30, в – 50, г – 70.

Числа в легенде показывают плотность поляризующего тока в mA/cm^2 .

Индивидуальные спектры сдвинуты по вертикали относительно друг друга для большей наглядности

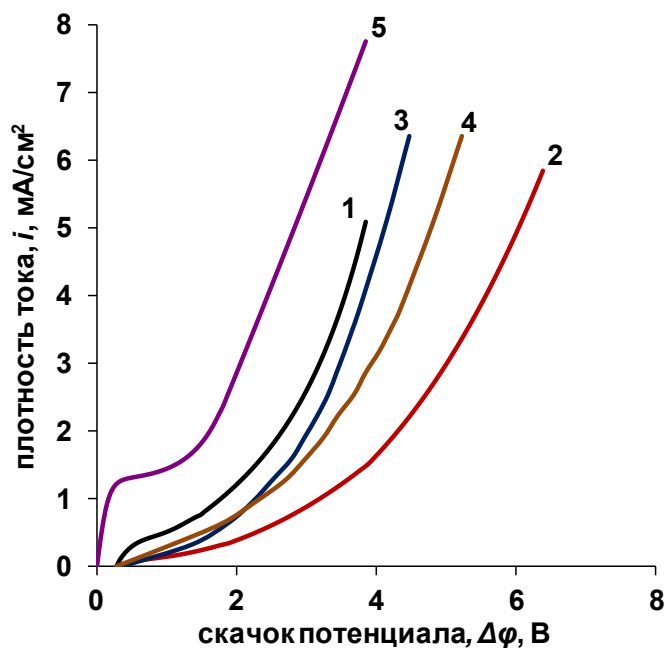


Рисунок 17 – Общие вольтамперные характеристики бислойных мембран серии ВМ-а измеренные в системе «кислота-щёлочь» (концентрация растворов 0,01 М). Толщина катионообменного слоя, мкм: 1 – 10, 2 – 30, 3 – 50, 4 – 70; 5 – мембрана-подложка Ralex АМН

Измерение чисел переноса ионов соли и ионов водорода и гидроксид-ионов через исследуемые мембраны в зависимости от толщины катионообменного слоя показывает, что с увеличением толщины катионообменного слоя число переноса хлорид-иона уменьшается (рис. 18 а). При толщине катионообменного слоя составляет 50 мкм и более, различия между величиной числа переноса хлорид-иона становятся несущественными и их значения сопоставимы со значениями, полученными для биполярной мембраны МБ-2.

Числа переноса ионов натрия во всех случаях слабо зависят как от приложенной плотности тока, так и от свойств катионообменного слоя. Во всех случаях его значение не превышает 0,1. Это объясняется тем, что числа переноса ионов натрия определяются свойствами анионообменного слоя, которые в рамках данных экспериментов остаются неизменными.

Значения предельной плотности тока, электромиграционные числа переноса ионов и потенциала диссоциации воды, полученные в системе «кислота-щёлочь» для мембран серии ВМ-а, приведены в таблице 6.

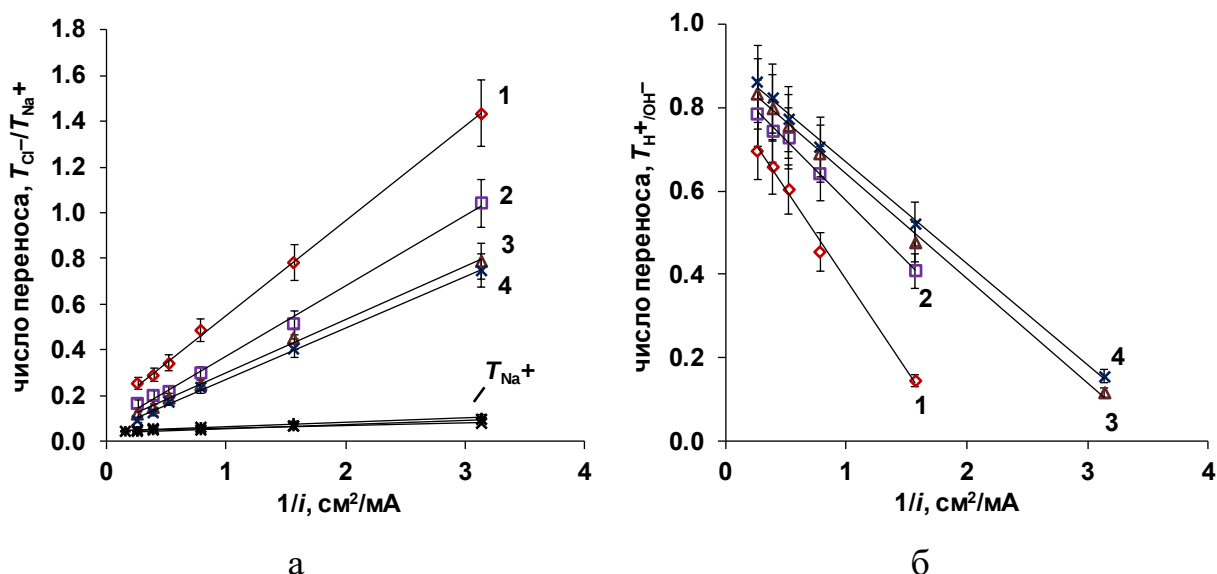


Рисунок 18 – Зависимость числа переноса ионов натрия и хлорид-ионов (а) и ионов водорода и гидроксид-ионов (б) для бислойных мембран серии ВМ-а от обратной плотности тока, измеренная в системе «кислота-щёлочь» (концентрация растворов 0,01 М). Толщина катионообменного слоя, мкм: 1 – 10, 2 – 30, 3 – 50, 4 – 70

Таблица 6 – Числа переноса, потенциал диссоциации воды и предельная плотность тока для мембран серии ВМ-а измеренные в системе «кислота-щёлочь» с концентрацией внешних растворов 0,01 М

Мембрана	ВМ-а-10	ВМ-а-30	ВМ-а-50	ВМ-а-70
Толщина КОС, мкм	10	30	50	70
$t_{Na^+}^m$	0,05±0,03	0,05±0,03	0,04±0,02	0,02±0,02
$t_{Cl^-}^m$	0,14±0,03	0,09±0,02	0,06±0,01	0,05±0,01
t_{H^+/OH^-}^m	0,81±0,05	0,86±0,04	0,89±0,03	0,91±0,03
$\Delta U_{diss}, \text{В}$	2,5	4,1	3,3	2,9
$i_{lim}, \text{mA}/\text{cm}^2$	0,38	0,05	-	-

3.2.2 Влияние химической природы катионообменного слоя

Оценим, как химическая природа катионообменного слоя влияет на транспорт ионов соли и скорость диссоциации воды. Основной вопрос – зависимость предельного тока (и, соответственно, селективности) от химической природы катионообменного слоя. В связи с этим исследования проводились в «солевой системе» с 0,02 М раствором NaCl.

Спектры электрохимического импеданса двухслойных мембран, полученные при нанесении тонкого (30 микрон) катионообменного слоя различной химической природы на мембрану-подложку Ralex АМН, показаны на рисунке 19.

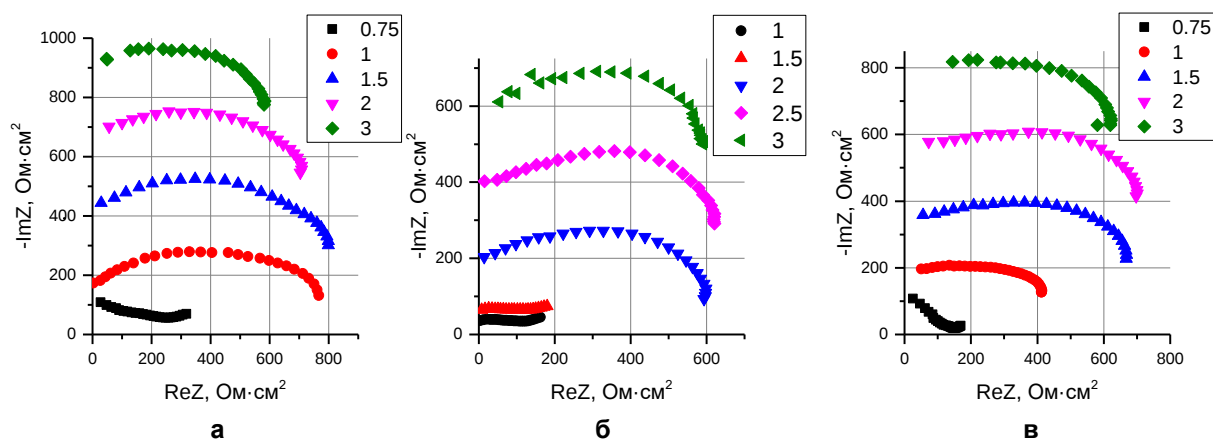


Рисунок 19 – Спектры электрохимического импеданса бислойных мембран с различной химической природой катионообменного слоя измеренные в 0,02 М NaCl. Катионообменный слой выполнен из:
а – ПФСК, б – СПС, в – СПЭЭК. Числа в легенде показывают плотность поляризующего тока в мА/см². Индивидуальные спектры сдвинуты по вертикали относительно друг друга для большей наглядности

Из-за большого потока ионов соли в солевом растворе спектры электрохимического импеданса двухслойных мембран представляют собой комбинацию двух импедансов (импеданса Геришера и конечного импеданса Варбурга), поэтому форма спектров сильно искажена. Полученные спектры анализировали методом подбора эквивалентной схемы. Полученные значения сопротивления биполярной области и монополярных слоев исследуемых мембран показаны на рисунке 20. Из рисунка видно, что резкое увеличение сопротивления биполярной области, что соответствует моменту, когда подвижные ионы (солевые ионы) удаляются из него и образуется область объемного заряда, увеличивается в следующем ряду: ПФСК<СПЭЭК<СПС. Образование области пространственного заряда при более высоких токах свидетельствует о высокой проницаемости катионообменной пленки для

ионов соли. В случае пленки СПС это может быть связано с нестабильностью катионообменного слоя из водорастворимого полиэлектролита.

Омическая часть сопротивления всех трех мембран близка друг к другу и примерно равна $50 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, как и в случае системы «кислота щёлочь».

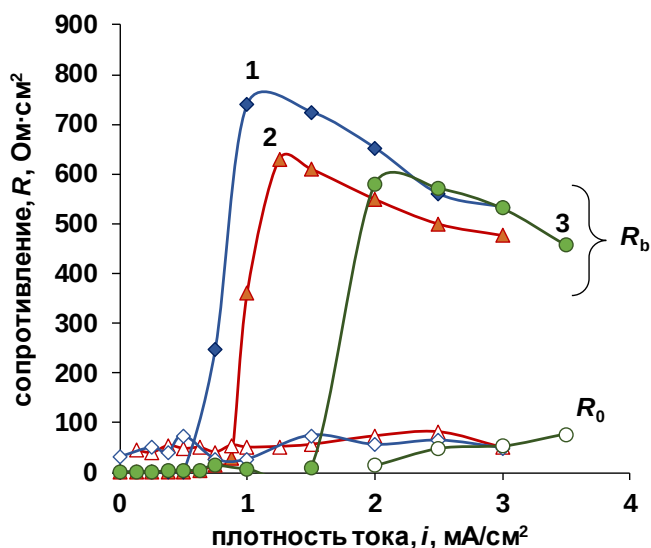


Рисунок 20 – Зависимость сопротивления биполярной области и омического компонента сопротивления бислойной мембраны от плотности тока для мембран с различной природой катионообменного слоя:
1 – ПФСК, 2 – СПЭЭК, 3 – СПС

Значения эффективной константы скорости реакции диссоциации воды, полученные методом эквивалентных схем представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Эффективные константы скорости реакции диссоциации воды (χ) для бислойных мембран с различной природой катионообменного слоя при различной плотности тока

Катионообменный слой	Плотность тока i , мА/см^2		
	2,0	2,5	3,0
ПФСК	3,9	5,0	5,4
СПЭЭК	3,4	4,2	5,1
СПС	2,1	1,7	1,9

Найденные значения эффективных констант скорости реакции диссоциации воды в сверхпредельном токовом режиме подтверждают, что

мембрана с катионообменным слоем из сульфированного политетрафторэтилена является наиболее эффективной в реакции диссоциации воды, что связано с наибольшей селективностью данного образца по сравнению с мембранами с другими катионообменными покрытиями.

3.3 Влияние каталитических добавок на скорость реакции диссоциации воды в бислойной мембране

На рисунке 21 представлены вольтамперные характеристики, а на рисунке 22 – частотные спектры электрохимического импеданса бислойных мембран серии ВМ-ас с различным содержанием фосфорнокислотного катализатора КФ-1. Из анализа вольт-амперных кривых следует, что даже небольших количеств ($0,2 \text{ мг/см}^2$) катализатора достаточно для резкого уменьшения скачка потенциала диссоциации воды по сравнению с мембраной ВМ-а-30. При высоком содержании катализатора на общих вольтамперных характеристиках можно выделить омический участок и переход в предельное состояние (рис. 21, кривая 3). Для той же мембраны на спектрах электрохимического импеданса появляется искажения в низкочастотной области из-за электродиффузии ионов соли через катионообменный слой (рис. 22 в). Можно предположить, что причиной этого является неселективный перенос ионов соли либо через частицы ионполимерного катализатора, либо через дефекты катионообменного слоя, поскольку для мембраны ВМ-а-30 (исходная мембрана в катионообменный слой которой был внесён катализатор) таких эффектов выявлено не было.

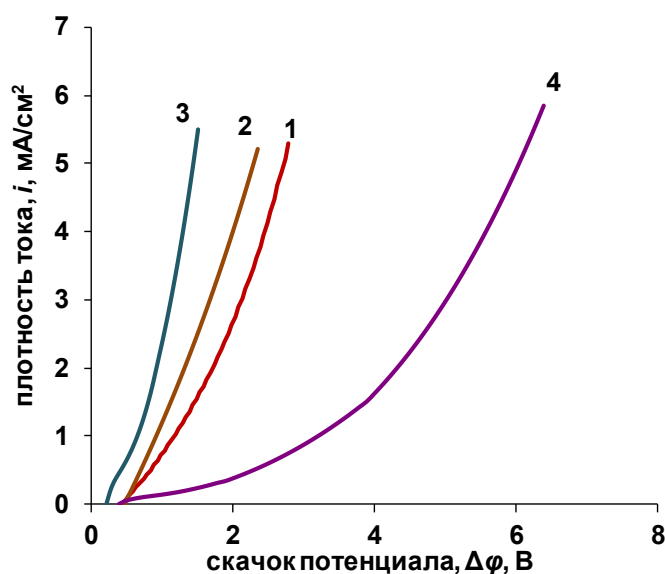


Рисунок 21 – Общие вольтамперные характеристики бислойных мембран серии ВМ-ас с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации воды измеренные в системе «кислота-щёлочь» (концентрация растворов 0,01 М). Количество катализатора, мг/см²: 1 – 0,2, 2 – 2, 3 – 6, 4 – мембрана ВМ-а-30

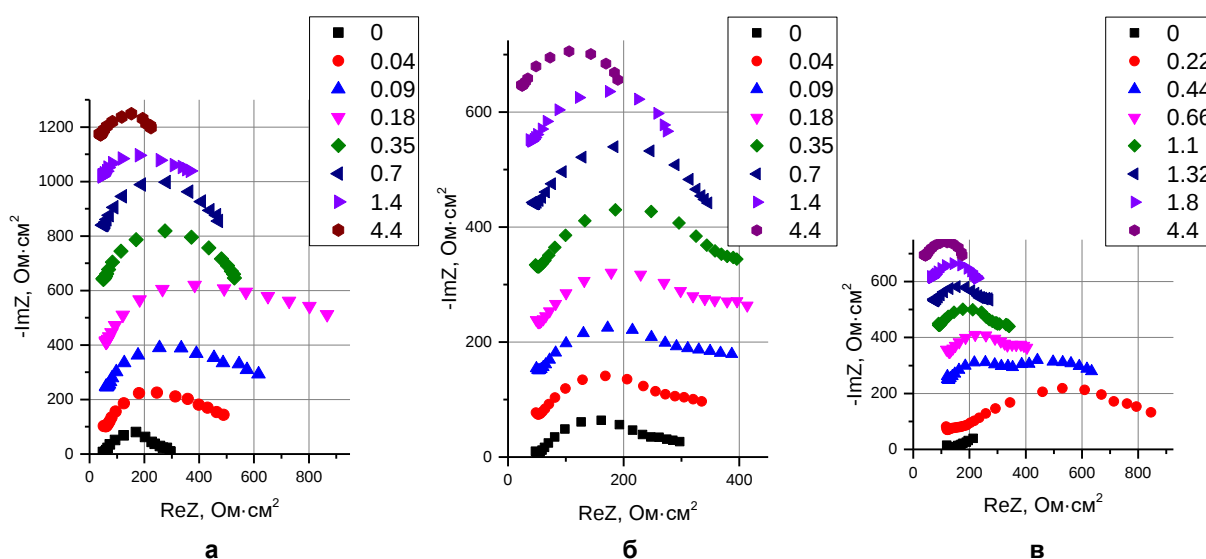


Figure 22 – Спектры электрохимического импеданса бислойных мембран серии ВМ-ас с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации воды измеренные в системе «кислота-щёлочь» (концентрация растворов 0,01 М). Количество катализатора, мг/см²: а – 0,2, б – 2, в – 6. Числа в легенде показывают плотность поляризующего тока в мА/см². Индивидуальные спектры сдвинуты по вертикали относительно друг друга для большей наглядности

Сдвиг вольтамперной характеристики в сторону меньших скачков потенциала диссоциации воды с увеличением количества катализатора, по-

видимому, связано с увеличением площади биполярного контакта между частицами катализатора и гранулами ионита на поверхности мембраны-подложки.

Измерение электрохимического импеданса мембран серии ВМ-ас показывает, что при введении катализатора импеданс биполярной области уменьшается почти на порядок по сравнению с мембранами серии ВМ-а., кроме того, для этих мембран отсутствует зависимость ширины спектра (сопротивления биполярной области) от величины наложенного на мембрану постоянного тока. При увеличении плотности тока не происходит резкого расширения спектра с последующим постепенным его сужением. В этом случае после расширения спектр сохраняет форму в широком диапазоне плотностей тока, что свидетельствует о высокой каталитической активности ионполимерных частиц и, в частности, о том, что реакция диссоциации воды происходит при приложении даже небольшого постоянного тока.

В области малых токов наблюдается отклонение формы спектра от формы характерной для импеданса Геришера. Увеличение количества катализатора до 6 мг/см^2 приводит к формированию конечного импеданса Варбурга уже при малых токах.

Изучение чисел переноса хлорид-ионов и ионов натрия показывает, что числа переноса хлорид-иона выше во всем диапазоне плотностей тока для мембран с катализатором по сравнению с мембраной ВМ-а-30. При этом, несмотря на более низкое напряжение диссоциации воды число переноса продуктов диссоциации воды для мембран с катализатором также ниже, чем для мембраны без катализатора (рис. 23).

Значения предельной плотности тока, электромиграционные числа переноса ионов и потенциала диссоциации воды, полученные в системе «кислота-щёлочь» для мембран серии ВМ-ас с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации воды, приведены в таблице 8.

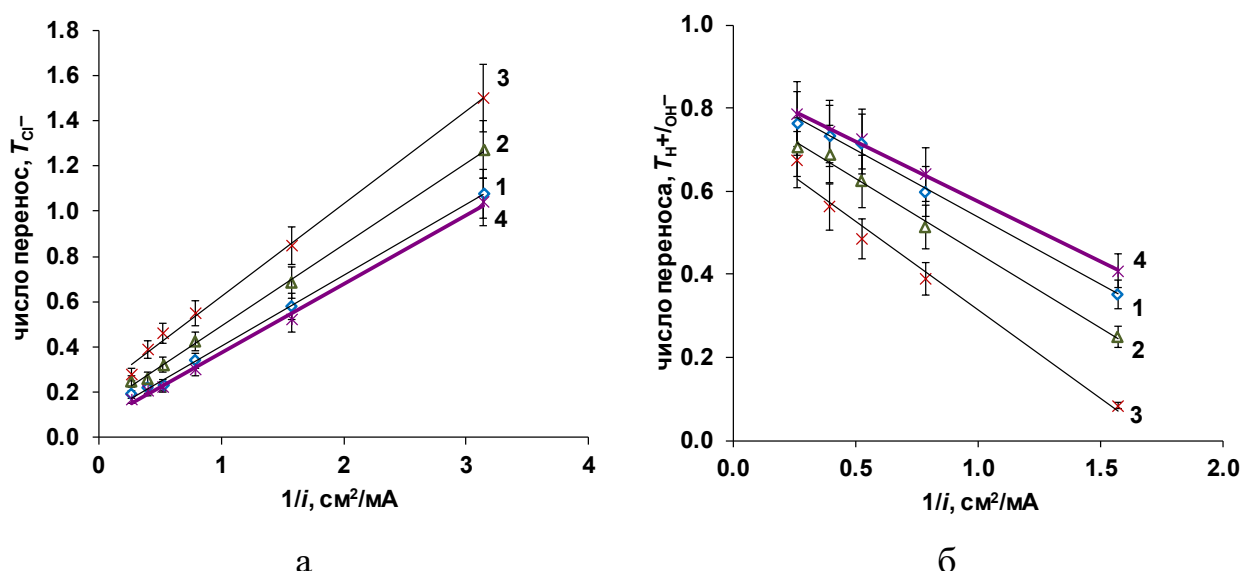


Рисунок 23 – Зависимость числа переноса ионов натрия и хлорид-ионов (а) и ионов водорода и гидроксид-ионов (б) для бислойных мембран серии ВМ-ас с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации воды от обратной плотности тока, измеренная в системе «кислота-щёлочь» (концентрация растворов 0,01 М). Количество катализатора, мг/см²:
1 – 0,2, 2 – 2, 3 – 6, 4 – мембрана ВМ-а-30

Таблица 8 – Числа переноса, потенциал диссоциации воды и предельная плотность тока для мембран серии ВМ-ас с катализатором КФ-1 измеренные в системе «кислота-щёлочь» с концентрацией внешних растворов 0,01 М

Мембрана	ВМ-ас-02К	ВМ-ас-2К	ВМ-ас-6К
Количество катализатора, мг/см²	0,2	2	6
$t_{\text{Na}^+}^m$	0,05±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01
$t_{\text{Cl}^-}^m$	0,09±0,02	0,13±0,02	0,21±0,03
$t_{\text{H}^+/\text{OH}^-}^m$	0,86±0,02	0,81±0,02	0,74±0,05
$\Delta U_{\text{diss}}, \text{В}$	1,6	0,9	0,75
$i_{\text{lim}}, \text{mA}/\text{cm}^2$	-	-	0,25

3.3.1 Химическая природа катализатора

Несмотря на высокую активность в реакции диссоциации воды, использование ионполимерного катализатора КФ-1 может быть ограничено в процессах, где от бислойных мембран требуется высокая селективность по

отношению к ионам водорода и гидроксила. Причины этого снижения будут рассмотрены ниже в разделе 3.7.

Введение гидроксидов железа (III) и хрома (III) в катионообменный слой бислойной мембраны может значительно уменьшить падение потенциала диссоциации воды (рис. 24), практически не изменяя числа переноса хлорид-ионов (рис. 25).

Рабочее напряжение на мембранах с катализаторами составляет 1,76, 2,25 и 2,56 В при плотности тока 5 мА/см² в ряду Cr(OH)₃, KF-1, Fe(OH)₃. Среди трех указанных катализаторов наилучшие характеристики проявляет гидроксид хрома (III), что совпадает с расширенным рядом каталитической активности в реакции диссоциации воды, предложенным в [190].

Увеличение дисперсности катализатора гидроксида железа (III) за счет использования золя (размер частиц – 50-500 нм) не приводит к значительным изменениям вольтамперной характеристики (рис. 24, кривая 3).

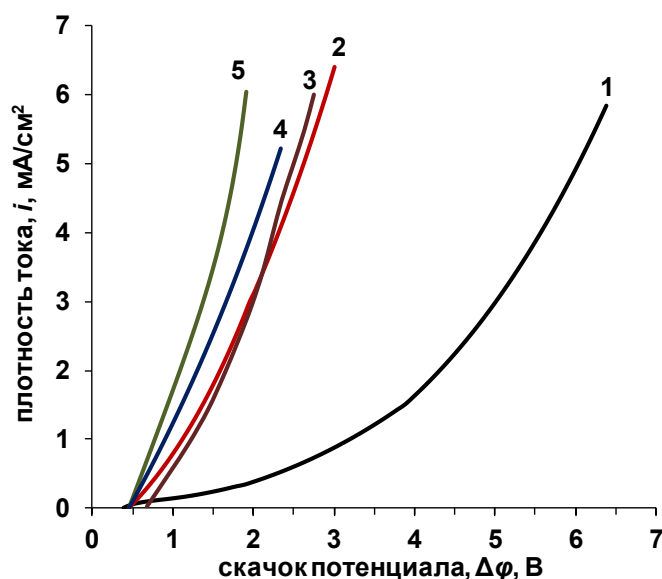


Рисунок 24 – Общие вольтамперные характеристики бислойных мембран серии ВМ-ас с различными катализаторами реакции диссоциации воды, измеренные в системе «кислота-щёлочь» (концентрация растворов 0,01 М). Мембрана: 1 – ВМ-а-30, 2 – ВМ-ас-2dFe, 3 – ВМ-ас-solFe, 4 – ВМ-ас-2K, 5 – ВМ-ас-2dCr

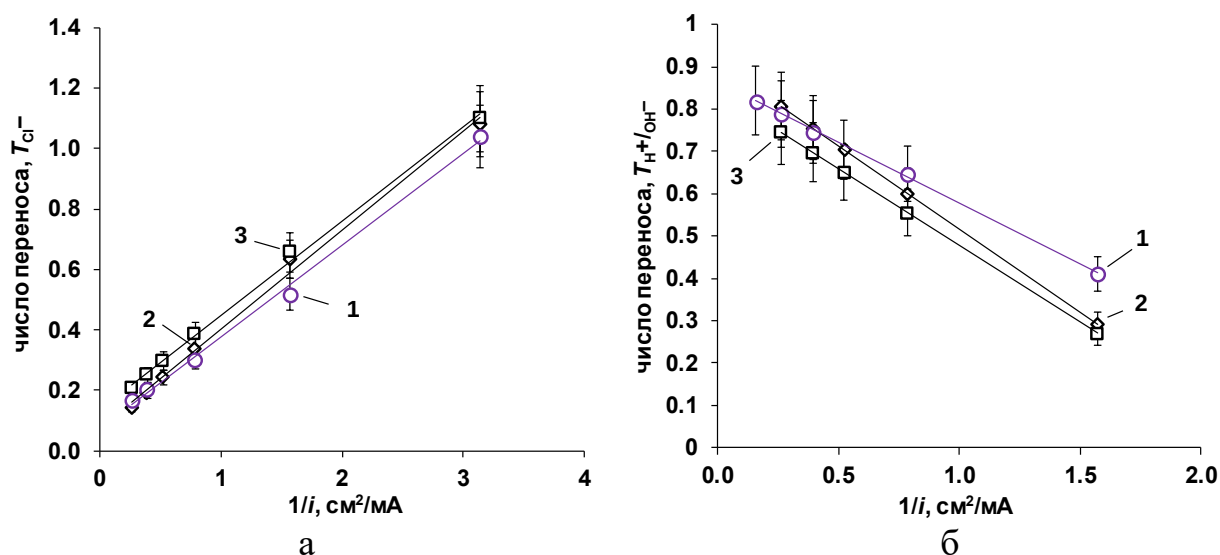


Рисунок 25 – Зависимость числа переноса хлорид-ионов (а) и ионов водорода и гидроксила (б) для бислойных мембран серии VM-ас и VM-а-30 от обратной плотности тока, измеренная в системе «кислота-щёлочь» (концентрация растворов 0,01 М).
Мембраны: 1 – VM-а-30, 2 – VM-ас-2dCr, 3 – VM-ас-2dFe

Использование катализаторов, полученных электрохимическим осаждением частиц на биполярной границе, позволяет улучшить характеристики мембран с гидроксидом хрома (III) (при плотности тока 5 mA/cm^2 падение напряжения на мембране снижается с 1,76 до 1,45 В по сравнению с мембраной с микродисперсией 2 mg/cm^2 гидроксида хрома (III)). Для мембраны с электроосажденным гидроксидом железа (III) не было обнаружено значительных изменений рабочего напряжения между микродисперсной формой и электроосажденной формой катализатора.

3.4 Электрохимические свойства бислойных мембран в умеренно концентрированных растворах

Спектры электрохимического импеданса бислойной мембраны с толщиной катионообменного слоя 30 мкм (мембрана VM-а-30) в 0,1 М кислотно-щелочной системе (рис. 26 а) принципиально не отличаются от спектров, полученных в 0,01 М растворах (рис. 16 б). В спектрах, полученных

в 0,5 М растворах (рис. 26 б), появляется искажение в низкочастотной области полукруга годографа, что указывает на электродиффузию ионов соли через катионообменный слой.

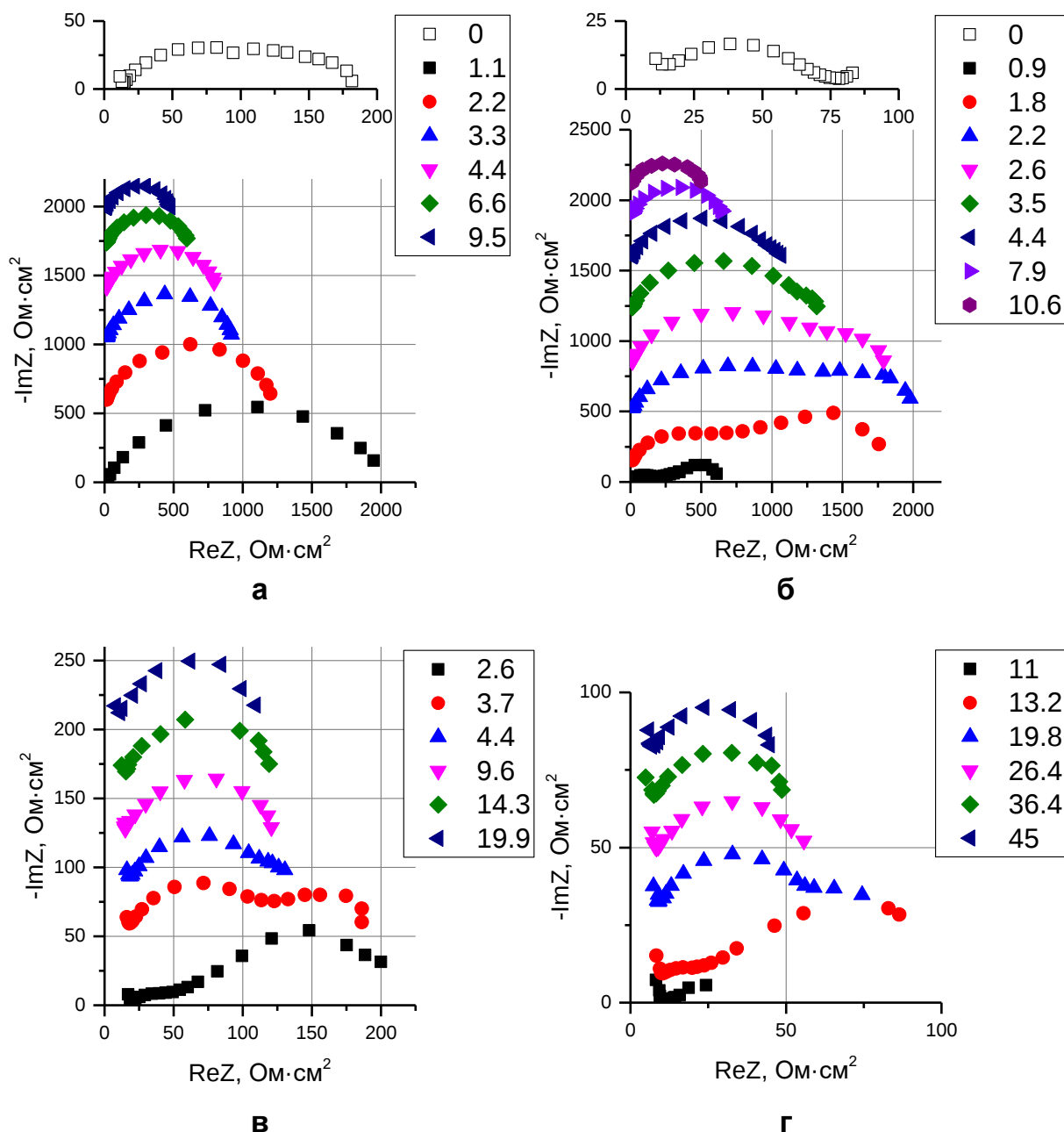


Рисунок 26 – Спектры электрохимического импеданса бислойных мембран ВМ-а-30 (а, б) и ВМ-ас-2К (в, г) измеренные в системе «кислота-щёлочь».

Концентрация растворов: а, в – 0,1 М, б, г – 0,5 М. Числа в легенде показывают плотность поляризующего тока в mA/cm^2 . Индивидуальные спектры сдвинуты по вертикали относительно друг друга для большей наглядности

С увеличением концентрации внешних растворов электромиграционные числа переноса ионов через мембрану практически не изменяются, а напряжение начала диссоциации воды и величина предельного тока увеличиваются (табл. 9).

Таблица 9 – Числа переноса, потенциал диссоциации воды и предельная плотность тока для мембран ВМ-а-30 и ВМ-ас-2К измеренные в системе «кислота-щёлочь» с различной концентрацией внешних растворов

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

Электромиграционные числа переноса продуктов диссоциации воды уменьшаются с увеличением концентрации растворов с 0,01 М до 0,5 М с 0,86 до 0,82 для мембраны ВМ-а-30. Учитывая, что основными ионами, влияющими на перенос ионов водорода и гидроксидов, являются хлорид-анионы, можно сделать вывод, что при достаточно высоких плотностях тока концентрация внешнего раствора не будет иметь значения, и основным процессом переноса будет диссоциация воды. В то же время плотность тока, при которой реакция диссоциации воды играет существенную роль в общем массопереносе, увеличивается с увеличением концентрации внешнего раствора. При малых плотностях тока реакция диссоциации воды не протекает, и бислойная мембрана ведет себя как монополярная, в то же время способная селективно переносить одновалентные ионы. В растворах с концентрацией 0,5 М при плотности тока 10 мА/см² число переноса ионов водорода и гидроксидов составляет 0,4, а в более разбавленных растворах при той же плотности тока 0,7-0,9.

Когда в катионообменный слой бислойной мембраны вводится катализатор реакции диссоциации воды в виде микродисперсного порошка КФ-1, наблюдается взаимнообратная зависимость между напряжением диссоциации воды и предельным током. Скачок потенциала диссоциации воды на мембране ВМ-ас-2К увеличивается с 1,2 до 2,3 В при увеличении концентрации от 0,01 до 0,5 М. Для мембраны ВМ-а-30 в этих же растворах напряжение увеличивается с 3,7 В до 10 В. Однако при концентрации растворов равной 0,5 М в кислотно-щелочной системе предельный ток на мембране с катализатором в пять раз выше, чем на мембране без катализатора (3,1 мА/см² для ВМ-а-30 и 15 мА/см² для ВМ-ас-2К). В некоторых системах, когда требуется перенос ионов соли и одновременное протекание реакции диссоциации воды этот факт приводит к предпочтительному использованию мембраны с катализатором. Подробнее две такие системы будут рассмотрены в главе 6.

3.5 Природа предельного тока в бислойных мембранах

Найденные значения предельных токов на бислойных мембранах (i_{lim}) значительно ниже величины характерной для мембраны-подложки в тех же растворах (рис. 17). Причем с увеличением толщины катионообменного слоя от 10 до 30 мкм это расхождение увеличивается, а для толщин модифицирующего слоя больше 30 мкм для бислойных мембран не удастся установить величину предельного тока.

Для теоретического описания предельного тока рассмотрим исследованные бислойные мембраны серии ВМ-а как частный случай биполярных. Профили концентрации ионов соли в режиме предельного тока показаны на рисунке 27.

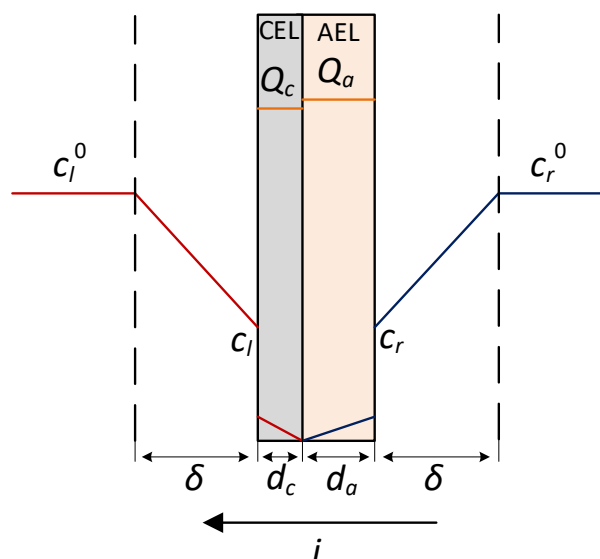


Рисунок 27 – Схематичное представление концентрационных профилей по ионам соли при поляризации бислойной мембраны постоянным током

Мембрана контактирует с двумя растворами одинаковой концентрации и химической природы со стороны катионообменного и анионообменного слоёв. Когда система находится в допредельном режиме ($i < i_{\text{lim}}$), единственными носителями заряда являются ионы соли. В растворе хлорида натрия хлорид-ион переносится из левого раствора в катионообменный слой, а ион натрия переносится из правого раствора в анионообменный слой.

Хлорид-ионы проникают через катионообменную пленку как ко-ионы; следовательно, их концентрация в катионообменном слое будет ниже (как правило на порядок), чем в растворе. В результате концентрация хлорид-ионов на границе раздела катионообменник/анионообменник приближается к нулю, при токах намного меньших, чем в случае межфазной границы раствор/анионообменник (случай изотропной мембраны-подложки). Таким образом, управление кинетикой электродиффузии переходит от диффузионного слоя в растворе к тонкому катионообменному слою.

В допредельном токовом режиме можно пренебречь реакцией диссоциации воды на границе катионообменник/анионообменник, и предельная плотность тока для биполярной мембраны может быть выражена как сумма электродиффузионных предельных токов в каждом из слоев.

Воспользуемся уравнением в безразмерном виде представленным Sonin и Grossman в [333]:

$$i_{\text{lim}}^* = \frac{c_l^2}{\beta_c} + \frac{c_r^2}{\beta_a}, \quad (3.1)$$

где:

$$\beta_c = \frac{\frac{d_c c_f^c}{D_c}}{\frac{d_a c_f^a}{D_A} + \frac{d_c c_f^c}{D_c}}, \quad (3.2)$$

$$\beta_a = 1 - \beta_c$$

Приведенная плотность тока (i_{lim}^*) (имеющая размерность $[M^2]$) в уравнении (3.1) связана с плотностью тока (имеющая размерность $[A/m^2]$) следующим соотношением (для 1-1 электролита):

$$i_{\text{lim}}^* = \frac{i}{F} \left(\frac{d_a c_f^a}{D_A} + \frac{d_c c_f^c}{D_C} \right). \quad (3.3)$$

В случае бислойной мембраны толщина катионообменного слоя намного меньше толщины мембраны-подложки, т.е. $\beta_c \rightarrow 0$, тогда подставляя уравнения (3.2) и (3.3) в уравнение (3.1) получим полное выражение для предельной плотности тока на бислойной мембране, у которой толщина модифицирующего слоя намного меньше мембраны-подложки:

$$i_{\text{lim}} = F \left(\frac{c_l^2 D_C}{d_c c_f^c} + \frac{c_r^2 (D_C + D_A)}{d_a c_f^a D_C + d_c c_f^c D_A} \right). \quad (3.4)$$

Поскольку анионообменный слой толще, чем катионообменный (т.е. $d_a \gg d_c$), второе слагаемое в правой части уравнения (3.4) становится как минимум на порядок больше первого. Учитывая, что при наступлении предельного состояния в системе по одному из ионов оно наступает во всей системе, то для бислойной мембраны с тонким катионообменным слоем можно записать:

$$i_{\text{lim}} = \frac{FD_c(c_l)^2}{d_c c_f^c} \quad (3.5)$$

Для мембраны с тонким анионообменным слоем обозначения в первом слагаемом в правой части уравнения (3.5) следует заменить на c_r , D_a , d_a и Q_a , при этом приведенные выше рассуждения остаются справедливыми.

В общем случае, когда через электромембранную систему протекает постоянный электрический ток отличный от нуля концентрации ионов на границе раздела мембрана/раствор зависят от плотности тока. Таким образом, свойства бислойной мембраны становятся зависимыми от конвективно-диффузионных процессов во внешнем растворе.

В качестве упрощения примем, что концентрационная поляризация во внешних растворах по обе стороны мембраны описывается известной моделью Нернста, в которой ионы переносятся из глубины раствора к поверхности мембраны под действием диффузии через слой раствора толщиной δ , в котором отсутствует конвективное перемешивание. За пределами диффузионного слоя концентрация ионов принята постоянной и равномерно распределенной в пространстве. Стоит учитывать, что такой подход является достаточно формальным, поскольку позволяет использовать практически любое значение δ , в зависимости от геометрии системы и конвективных процессов [317]. Также стоит учитывать, что толщина

диффузионного слоя может изменяться по длине мембраны и любой анализ зависимости от толщины диффузионного слоя следует рассматривать как локальный.

В рамках модели Нернста с толщиной диффузионного слоя δ для бинарного 1-1 электролита концентрация на поверхности мембраны при токе i будет определяться выражением:

$$c_l = c_l^0 - \frac{1}{2} \frac{i\delta}{FD_{\text{sol}}} . \quad (3.6)$$

Плотность тока (i), которая фигурирует в уравнении (3.6) не равна предельному току, который наблюдается экспериментально (i_{lim} в уравнении (3.5)). Подстановка концентрации c_l из уравнения (3.6) в уравнение (3.5) даёт:

$$\frac{i_{\text{lim}}}{\frac{FD_{\text{C}}(c_l^0)^2}{d_c c_f^c}} = 1 - \frac{i\delta}{FD_{\text{sol}}c_l^0} + \left(\frac{i\delta}{2FD_{\text{sol}}c_l^0} \right)^2 . \quad (3.7)$$

Введём обозначения i_{lim}^m – внутридиффузионный предельный ток, который определяется строением тонкого модифицирующего слоя, i_{lim}^d – внешнедиффузионный предельный ток, который определяется электродиффузией ионов во внешнем растворе в отсутствии модифицирующего слоя.

$$i_{\text{lim}}^m = \frac{FD_{\text{C}}(c_l^0)^2}{d_c c_f^c} , \quad (3.8)$$

$$i_{\text{lim}}^d = \frac{2FD_{\text{sol}}c_l^0}{\delta} . \quad (3.9)$$

В отличие от уравнения (3.6) в уравнении (3.8) для i_{lim}^m отсутствует зависимость от концентрации раствора на границе мембрана/раствор и величина предельного тока определяется только свойствами модифицирующего слоя и концентрацией ионов в глубине внешнего раствора. Уравнение (3.9) – уравнение Пирса для бинарного 1-1 электролита.

После подстановки выражений (3.8) и (3.9) в уравнение (3.7) и принимая плотность тока равную предельной плотности тока ($i = i_{\text{lim}}$) получим:

$$\frac{i_{\text{lim}}}{i_{\text{lim}}^m} = \left(1 - \frac{i_{\text{lim}}}{i_{\text{lim}}^d} \right)^2. \quad (3.10)$$

Решением полученного уравнения запишем в следующем виде:

$$i_{\text{lim}} = \left(\frac{2A + 1 - \sqrt{4A + 1}}{2A} \right) i_{\text{lim}}^d, \quad (3.11)$$

где A – это отношение внутри- и внешнедиффузионных предельных токов:

$$A = \frac{i_{\text{lim}}^m}{i_{\text{lim}}^d} = \frac{1}{2} \frac{\delta D_c^* c_l^0}{d_c D_{\text{sol}} c_f}, \quad (3.12)$$

где D_c^* – некоторый эффективный коэффициент диффузии ко-ионов внутри тонкого модифицирующего слоя бислойной мембраны.

Если A принимает значения меньше единицы, то из уравнения (3.12) следует, что предельный ток определяется модифицирующим слоем бислойной мембраны. Если величина A больше единицы, то следует говорить, что механизмом, определяющим величину предельного тока, является электродиффузия ионов через диффузионный слой в растворе.

Как показано в разделе 3.2, для мембран с тонким катионообменным слоем существует явная зависимость электромиграционного числа переноса хлорид-ионов и величины предельного тока от толщины катионообменного слоя. При этом для мембран серии ВМ-а практически отсутствует зависимость предельного тока от гидродинамических условий, о чем свидетельствует тот факт, что найденные с использованием установки с вращающимся мембранным диском предельные токи при различной толщине обедненного диффузионного слоя не подчиняются уравнению Левича (рис. 28). Значения предельного тока рассчитанные с использованием уравнения (3.11) также намного больше экспериментально наблюдаемых значений.

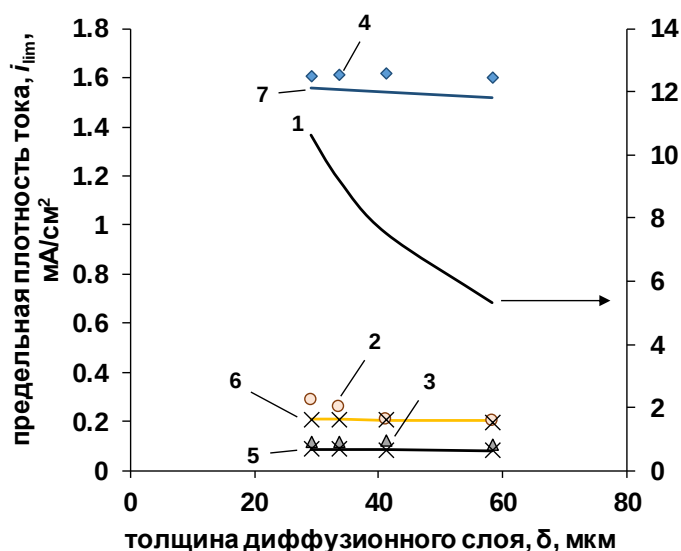


Рисунок 28 – Зависимость предельной плотности тока на бислойной мембране от толщины обедненного диффузионного слоя. 1 – расчёт по уравнению Пирса (для изотропной мембраны), 2, 3, 4 – экспериментальные значения для мембран ВМ-а-10 (0,01 М NaCl) и ВМ-а-30 (0,01 М и 0,1 М NaCl) 5, 6, 7 – расчёт по уравнению (3.11); Крестиками показано значение предельного тока, полученное численным решением системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона

Использование уравнения (3.11) даёт удовлетворительное согласие между значениями рассчитанной величиной и значением предельной плотности тока найденной из эксперимента, при условии, что величина

эффективного коэффициента диффузии D_c^* имеет тот же порядок, что и коэффициент диффузии соли в растворе (D_{sol}).

Как правило, коэффициенты диффузии ионов в мембране принимаются на порядок ниже, чем в растворе, что связано с низкой подвижностью ионов в фазе мембраны. Если принять D_c / D_{sol} равным 0,1, что соответствует как предположению высказанному выше, так и экспериментальным данным [334], то значения предельных токов для исследуемых мембран будут 0,01 мА/см² для мембраны ВМ-а-10 и 0,004 мА/см² для мембраны ВМ-а-30. Отметим, что в реальных экспериментах такие значения предельных токов для бислойных мембран в растворах соответствующих концентраций не встречались. В связи с этим в уравнении (3.12) значение коэффициента диффузии (D_c) заменяется некоторым эффективным коэффициентом диффузии (D_c^*).

Причина столь значительного расхождения между наблюдаемым значением коэффициента диффузии ко-ионов и предельным током скорее всего связана с тем, что в постановке задачи не учитывается протекание реакции диссоциации воды на биполярной границе бислойной мембраны. Появление переносчиков заряда вблизи с межфазной границей (в катионообменном слое – ионов водорода) вызывает увеличение концентрации ко-ионов на межфазной границе, аналогично с проявлением эффекта экзальтации предельного тока Харкаца [335]. В результате наблюдаемая предельная плотность тока возрастает. Подробнее об этом эффекте будет изложено в главе 4.

Несмотря на необходимость использования эффективного коэффициента диффузии полученное уравнение (3.12) позволяет оценить толщину модифицирующего слоя при которой в электромембранной системе с бислойной мембраной предельная плотность тока будет определяться диффузией ионов во внешнем растворе, а не мембраной. Для этого оценим при каком значении d_c величина A будет больше единицы.

Если $c_l^0 / c_f^c \approx 0.01$ (для раствора $c_l^0 = 0,01$ М, обменная ёмкость мембраны $Q_c = 1$ М); $D_c / D_{sol} \approx 0.1$ получим $d_c \geq 5 \cdot 10^{-4} \delta$. Таким образом, предельный ток на бислойной мембране серии ВМ-а не зависит от гидродинамических условий и толщины обедненного диффузионного слоя уже при толщине катионообменного слоя 25 нм (при условии, что $\delta = 50$ мкм, $c_l^0 = 0,01$ М). Даже если мы рассмотрим условие что $D_c^* / D_{sol} \approx 1$, тогда толщина катионообменного слоя должна быть меньше 250 нм, чтобы изменить характер предельного тока от внутри- на внешнедиффузионный. Поскольку толщина диффузионного слоя зависит от гидродинамических условий и, как правило, составляет десятки микрометров, единственным эффективным способом увеличения предельного тока на бислойной мембране является увеличение концентрации внешнего раствора, что хорошо прослеживается из данных приведенных в таблице 9.

3.6 Кинетические параметры реакции диссоциации воды в системах с бислойными и биполярными мембранами

В работе Заболоцкого и соавт. [336] было впервые предложено использовать импеданс Геришера для гомогенной химической реакции для спектра электрохимического импеданса биполярной мембраны МБ-1 (уравнение (2.9)). Величина R_b (сопротивление реакционного слоя) в случае биполярной мембраны имеет вид:

$$R_b = \frac{RT}{F^2 (c_{H^+})_{x=0} \sqrt{D_{H^+} \chi}}. \quad (3.13)$$

где $(c_{H^+})_{x=0}$ – концентрация ионов водорода на границе реакционного слоя в катионообменнике.

Аналогично [312], с учётом, что для бислойных мембран строение межфазной границы катионообменник/анионообменник несколько проще, чем строение границы раствор/монополярная мембрана, можно получить выражение для импеданса биполярной области бислойной мембраны в котором сопротивление реакционного слоя выражается как:

$$R_b = \frac{RT\bar{t}_{H^+}}{F^2(c_{H^+})_{x=0}\sqrt{D_{H^+}\chi}}. \quad (3.14)$$

Прологарифмировав обе части уравнения (3.14) получим линейную зависимость $\lg R_b$ от $\lg \chi$ с угловым коэффициентом $1/2$:

$$\lg R_b = -\frac{1}{2} \lg \chi + \lg \left(\frac{RT\bar{t}_{H^+}}{F^2(c_{H^+})_{x=0}\sqrt{D_{H^+}}} \right). \quad (3.15)$$

Путем численного подбора параметров эквивалентной схемы получены значения неравновесных эффективных констант скорости реакции диссоциации воды (χ) и сопротивления реакционного слоя (R_b) в зависимости от плотности тока и природы мембраны. Величина $\bar{t}_{H^+}$ взята из экспериментальных зависимостей эффективных чисел переноса от плотности тока. Результаты показаны на рисунке 29.

Результаты, полученные как бислойных мембран с катализатором реакции диссоциации воды и без него, для биполярных мембран аМВ-3 [337] и МВ-2m [308], лежат на одной прямой в билогарифмических координатах. Наклон этой линии равен $0,60 \pm 0,05$, что немного больше ожидаемого значения 0,5.

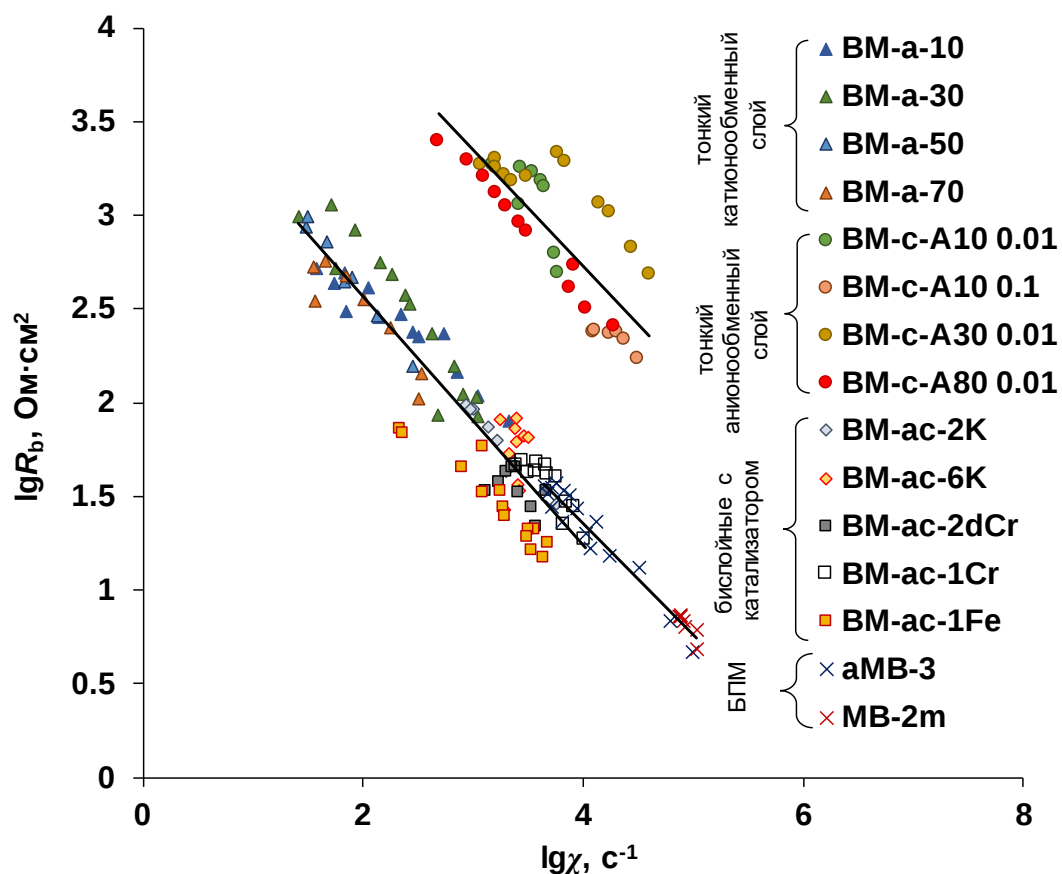


Рисунок 29 – Билогарифмическая зависимость сопротивления биполярной области от неравновесной эффективной константы скорости реакции диссоциации воды для бислойных и биполярных мембран. Данные для мембраны MB-2m обработаны из [308], остальные точки взяты из данных, представленных в разделе 3

Найденные неравновесные эффективные константы скорости реакции диссоциации воды (χ) зависят от плотности поляризующего тока. Для сравнения эффективности различных катализаторов между собой в работе Умнова и соавт. [338] предложили использовать значение эффективной константы скорости реакции диссоциации воды в отсутствие внешнего электрического поля (k_Σ). k_Σ не зависит от тока и показывает эффективность диссоциации воды в условиях термодинамического равновесия.

На основании полученных экспериментальных данных (см. разделы 3.4-3.6), используя уравнение (2.11), были рассчитаны эффективные константы скорости диссоциации воды (k_Σ) путем минимизации остаточной дисперсии

экспериментальных точек относительно расчетной кривой. Результаты расчётов приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Эффективные константы скорости реакции диссоциации воды для бислойных мембран

Мембрана	ВМ- а-10	ВМ- а-30	ВМ- а-50	ВМ- а-70	ВМ- ас- 0.2К	ВМ- ас- 2К	ВМ- ас- 6К	ВМ- ас- 2dCr	ВМ- ас- 1Fe	ВМ- ас- 1Cr	ВМ- ас- 2Cr	ВМ- ас- 10Cr
k_{Σ}, s^{-1}	3,29	2,68	4,47	6,14	16,9	18,3	19,0	38,3	9,72	92,2	38,3	4,30

Как видно из таблицы, для мембран серии ВМ-ас с ионполимерным катализатором КФ-1 независимо от количества катализатора величина эффективной константы k_{Σ} изменяется незначительно. Несмотря на кажущееся расхождение с данными вольтамперометрии, согласно которым с увеличением количества катализатора падение напряжения на мембране уменьшается (рис. 21), этот эффект легко объяснить зависимостью чисел переноса от количества катализатора (рис. 23). Снижение селективности, вызванное физической неоднородностью катионообменного слоя, приводит к локальному уменьшению напряженности электрического поля в области пространственного заряда и уменьшению эффективной генерирующей площади биполярного контакта.

В случае электроосажденных катализаторов гидроксида хрома (III) можно сделать вывод, что только небольшая часть площади гетерогенного катализатора активна в реакции диссоциации воды, а именно та часть, которая локализована в области пространственного заряда, где протекает реакция. Об этом свидетельствует уменьшение эффективной константы k_{Σ} с увеличением времени осаждения. Та часть катализатора, которая находится вне области пространственного заряда, в катализе не участвует. Поскольку толщина области пространственного заряда составляет примерно 2-5 нм [311], только частицы, осажденные непосредственно на биполярной границе, даже в небольших количествах, оказывают значительное влияние на скачок

потенциала на мембране. Этот вывод совпадает с выводами, сделанными в [339]; однако в настоящей работе данный эффект показан экспериментально.

3.7 Выводы по третьей главе. Дальнейшее применение бислойных мембран

Сильная зависимость чисел переноса ионов водорода и гидроксила, обнаруженная для бислойных мембран от плотности тока, позволяет изменять соотношение потоков ионов соли и продуктов диссоциации воды путем изменения плотности поляризующего тока. По соотношению потоков ионов соли и продуктов диссоциации воды можно выделить три токовых режима, в каждом из которых бислойная мембрана выполняет определенную функцию.

1. «Селективный» режим – разделение одновалентных и поливалентных ионов [33]. Этот режим реализуется, когда ток меньше предельного и ионы соли являются основными переносчиками заряда.

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

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

Различные режимы схематично показаны на рисунке 30.

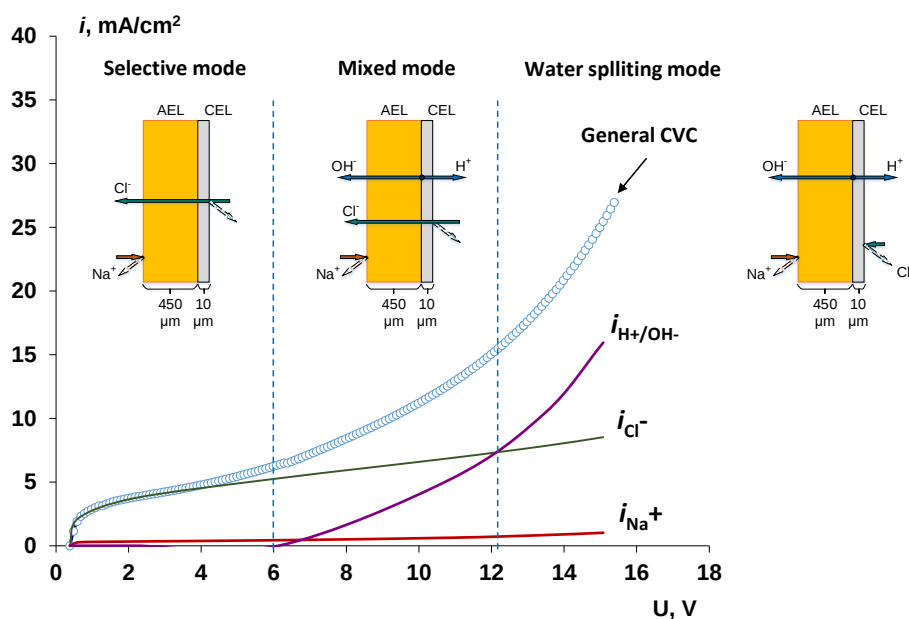


Рисунок 30 – Схематичное представление различных токовых режимов функционирования бислойной мембраны

Возможность задавать числа переноса ионов соли и ионов водорода и гидроксидов путем изменения плотности тока дает возможность изменять свойства мембран под задачи конкретного технологического процесса не только на стадии синтеза, но и в процессе их применения.

4 Модельное описание переноса ионов в электромембранной системе с бислойной мембраной

Особенности переноса ионов в системах с бислойными (биполярными) и многослойными ионообменными мембранами являются объектом интереса исследователей с момента их появления до настоящего времени.

Первые математические модели для описания вольтамперной характеристики биполярной мембраны базировались на предположении о возникновении области пространственного заряда на межфазной границе катионообменник/анионообменник, по аналогии с областью p - n перехода в полупроводниках [117,137]. Модель строения области пространственного заряда биполярной мембраны в варианте, предложенном для p - n перехода полупроводников, т.е. модели Шоттки (модель "обедненного" слоя) использовалась многими авторами [117,340–346]. В соответствии с этой моделью в области пространственного заряда концентрация подвижных ионов очень мала по сравнению с концентрацией фиксированных ионов. Ширина области пространственного заряда составляет несколько нанометров и в этой области локализуется скачок потенциала от десятых долей (без тока) до нескольких вольт (при наложении тока на мембрану). Напряженность электрического поля в этой области велика и составляет величину порядка $(10\div 100)\cdot 10^6$ В/м.

При использовании модели Шоттки применительно к биполярным мембранам делаются следующие предположения: величина плотности электрического заряда в области пространственного заряда постоянна и равна концентрации ионогенных групп. Правомерность применения модели Шоттки для области пространственного заряда биполярной мембраны, содержащей сильноосновные и сильнокислотные ионогенные группы, была строго доказана в работе Mauro [117].

В то же время, наиболее перспективными являются мембраны в области контакта монополярных слоев, которых находятся слабодиссоциирующие ионогенные группы, которые обладают высокой активностью в реакции диссоциации воды. Согласно ряду каталитической активности ионогенных групп предложенного Заболоцким и соавт. в [73] наибольшей активностью обладают фосфоновые группы, диссоциирующих в две ступени. Ярошук и Ковальчук в работе [347] показали, что степень диссоциации слабокислотных ионогенных групп увеличивается в области пространственного заряда по сравнению с ее значением в глубине мембраны. В работе Умнова и соавт. [348] было показано, что если в области пространственного заряда содержатся слабоосновные или слабокислотные ионогенные группы, то зависимость плотности объемного электрического заряда от координаты носит более сложный характер, чем принимается в модели Шоттки.

В литературе также известны работы, в которых строение межфазной границы катионообменник/анионообменник рассматривается не только как зона с резким переходом (модель резкого перехода) [339,349], но также как некоторая переходная зона, в которой концентрация фиксированных групп изменяется плавно при переходе от одного слоя к другому [350]. Третьим вариантом являются модели «нейтрального слоя» – предполагающие наличие некоторой области между монополярными слоями в которой не содержится ионогенных групп [311,351]. В некоторой степени развитием модели нейтрального слоя является модель, в которой в область между монополярными слоями помещён катализатор реакции диссоциации воды, который может быть диэлектриком [100,173], ионным [71,171,199] или электронным проводником [102,192,193].

Наблюдаемая в системе с биполярной мембраной скорость реакции диссоциации воды может быть до 10^7 раз выше, чем в растворе. Это явление исследователи, как правило, описывают с двух позиций: либо вследствие проявления второго эффекта Вина [160,339,352,353], или же вследствие

снижения энергии активации реакции диссоциации воды при участии ионогенных групп [146–148,305,338,346,354].

Имеются, по крайней мере, три причины увеличения скорости диссоциации воды в системах с биполярными мембранами.

Первая причина связана с увеличением концентраций активных в каталитических реакциях заряженных форм ионогенных групп. Понижение концентрации ионов H^+ и OH^- в истощенном слое приводит к увеличению степени диссоциации ионогенных групп, а, следовательно, и концентраций их заряженных форм [348], которые участвуют в лимитирующих стадиях реакции диссоциации воды (ур-я (1.1)-(1.4) и (1.5)).

Вторая причина увеличения скорости диссоциации воды в истощенном слое связана с расширением области пространственного заряда, в котором происходит диссоциация воды при увеличении приложенного к мембране напряжения [311].

Третья причина связана с увеличением константы скорости диссоциации воды в полях большой напряженности, существующих в области пространственного заряда. Существует три подхода для объяснения этого увеличения.

Во-первых, связь $H-OH$ в молекуле воды, находящейся в электрическом поле ионогенной группы, ослаблена вследствие ее поляризации; кроме этого, в области пространственного заряда происходит дополнительная поляризация и ослабление этой связи под действием внешнего электрического поля, приложенного к истощенному слою [339]. Для описания этого эффекта различные исследователи предложили использовать экспоненциальную зависимость константы скорости реакции диссоциации от напряженности электрического поля [305,338,339,349,355]:

$$k_d^E = k_d^0 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \text{ или } k_d^E = k_d^0 \exp(\beta E), \quad (4.1)$$

где k_d^E – константа скорости реакции гетеролитической диссоциации молекул воды в электрическом поле с напряженностью E , с^{-1} ; k_d^0 – то же в отсутствие поля, с^{-1} ; α – параметр, имеющий размерность длины, м; β – параметр, учитывающий энтропийные эффекты, м/В; F – число Фарадея, 96485 Кл/моль.

Во-вторых, перенос ионов водорода от ионогенной группы под действием электрического поля может происходить по цепочке благоприятно ориентированных молекул воды (кооперативный перенос протона). Теоретическое подтверждение этой идеи было дано в работе Mafe и соавт. [352]. Благоприятной ориентации способствует электрическое поле в реакционном слое, а препятствует разупорядывающее тепловое движение молекул воды. По этой модели непосредственное снижение энергетического барьера для протона невелико и не влияет на скорость переноса. Коэффициент ускорения константы скорости диссоциации молекул воды в полях с напряженностью до $5 \cdot 10^8$ В/м с хорошей точностью экспоненциально зависит от напряженности электрического поля, что полностью согласуется с подходом, предложенным Тимашевым и соавт. в [356–358]. Те ионогенные группы, которые сильно взаимодействуют с молекулами воды (сульфогруппы), упорядочивают молекулы воды в первичной гидратной сфере и препятствуют формированию цепочек воды, по которым происходит перенос протона.

В-третьих, в ряде работ [144,339,342] для описания процессов в области пространственного заряда биполярных мембран используют зависимость константы скорости диссоциации воды от напряженности электрического поля, предсказанную теорией Онзагера для второго эффекта Вина [142]:

$$k_d = k_d^0 \frac{I_1(4\sqrt{\beta^* q})}{2\sqrt{\beta^* q}}, \quad \beta^* = \frac{FE}{2RT}, \quad q = \frac{F^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 N_A RT}, \quad (4.2)$$

где I_1 – модифицированная функция Бесселя первого порядка; ε – относительная диэлектрическая постоянная среды; ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; F – число Фарадея, 96485 Кл/моль; N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; R – газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

Значение константы скорости обратной реакции – рекомбинации ионов – полагают не зависящим от напряженности поля. С точки зрения этого подхода трудно объяснить сильную зависимость свойств мембран от природы ионогенных групп.

Теория, базирующаяся на чистом проявлении второго эффекта Вина хорошо, подходила для описания свойств ранних биполярных мембран, однако в дальнейшем было установлено, что реакция диссоциации воды протекает также на границе раствор/анионообменная мембрана, а также зависит от химического строения биполярных мембран. Эти наблюдения позволили предположить, что помимо действия электрического поля высокой напряженности существенное влияние на процесс диссоциации воды оказывает протекание некоторых химических реакций. Кроме того, существуют принципиальные различия в строении межфазной границы катионообменник/анионообменник, которые накладывают существенные ограничения на применимость второго эффекта Вина. Это связано не только с присутствием полимерной матрицы, фиксированных ионогенных групп и противоионов, но и с наличием области пространственного заряда в месте контакта катионообменника и анионообменника. В пределах этого слоя концентрация и противоионов, и ко-ионов мала по сравнению с концентрацией фиксированных ионов.

Впервые предположение о том, что на диссоциацию воды в биполярных мембранах оказывают влияние ионогенные группы монополярных слоёв, было высказано в работах Гребня [359] и Simons [146,148] в 1978 году.

В работах [146,148] было показано, что диссоциация воды может ускоряться в присутствии аминогрупп некоторых органических оснований В (находящихся в анионообменном слое биполярных мембран) или слабых кислот АН (присутствующих в растворе).

Сопоставив константы скорости реакции диссоциации воды по двухстадийному механизму с участием ионогенных групп мембраны (уравнения (1.1) и (1.2)) и константу скорости автопротолиза воды (уравнение (1.5)) ($k_d^0 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) Simons показал, что ускорение реакции за счет катализа ионогенными группами может быть весьма значительным. Так, константа скорости лимитирующей стадии для реакции с участием третичных аминогрупп (реакция (1.2)) $k_2 > 2,5 \text{ с}^{-1}$, что на пять порядков больше константы скорости диссоциации в отсутствие ионогенных групп.

Гребень и соавт. [359] на основании данных вольтамперометрии биполярных мембран, катионообменные слои которых содержали различные по своей природе ионогенные группы (сульфоновые, карбоксильные, фосфоновые) показали, что ионогенные группы мембраны принимают непосредственное участие в реакции диссоциации воды, ускоряя ее. Проведённые исследования показали зависимость разности потенциалов на биполярной мембране от константы ионизации ионогенных групп катионообменного слоя [359].

	– SO ₃ H	>	– COOH	>	– PO(OH) ₂
pK _a	1 ÷ 2		4 ÷ 6		3,5; 7
Δφ (4 А/дм ²), В	4 ÷ 18		2,0 ÷ 3,2		1,1 ÷ 1,7

Используя данные о константах равновесия реакций протонирования/депротонирования ионогенных групп и данные о константах скорости рекомбинации (k_{-1} , k_{-2}) Заболоцкий и соавт. рассчитали значения констант скорости прямых реакций (1.1)-(1.4) (k_1 , k_2). На основании полученных результатов в работе [147] был построен ряд каталитической

активности ионогенных групп в реакции диссоциации воды, который качественно хорошо согласуется с результатами экспериментальных наблюдений. Мельников и соавт. [306] расширили данный ряд некоторыми неорганическими катализаторами – гидроксидами *d*-элементов.

Теоретическому описанию процесса переноса ионов в электромембранных системах с биполярными мембранами на сегодняшний день посвящено большое количество работ [109,117,131,141,143,305,311,332,339,340,342,345,346,352,355,360–362]. В ряде работ выведены уравнения для описания вольтамперной характеристики биполярной мембраны в целом [332,363], так и отдельно для области пространственного заряда [338].

В последнее время, благодаря развитию вычислительной техники, стали появляться работы в которых учитывается нарушение условия электронейтральности на межфазной границе катионообменник/анионообменник [131,339,345]. Вместо условия электронейтральности в указанных работах используется уравнение Пуассона.

До конца не изученным, ввиду экспериментальных ограничений, остаётся вопрос о диэлектрической проницаемости среды на межфазной границе в биполярной мембране. Квантохимические расчёты выполненные Martinez и Farrell [364] показали, что величина диэлектрической проницаемости области пространственного заряда имеет существенное влияние на ускорение реакции диссоциации воды. Например, для электрического поля 10^9 В/м увеличение скорости реакции составило $10^{5,5}$ раза при диэлектрической проницаемости 78, но $10^{6,2}$ при диэлектрической проницаемости 20. Лебедев и соавт. [344] показали, что под действием электрического поля высокой напряженности вблизи межфазной границы биполярной мембраны диэлектрическая проницаемость среды снижается с 78 до, примерно, 10.

Экспериментальные исследования [365] показывают, что при высоких плотностях тока (как правило, $i > 200 \text{ мА/см}^2$) скорость расходования воды в результате протекания реакции диссоциации превышает скорость диффузии молекул воды к области пространственного заряда. Учёт влияния скорости диффузии молекул воды к биполярной границе был проведён в работе [160]. Авторы показали, что под действием электрического тока концентрация молекул воды на межфазной границе катионообменник/анионообменник уменьшается, а величина второго предельного тока определяется коэффициентом диффузии молекул воды в мембране.

Влияние свойств монополярных слоёв (толщины и обменной ёмкости) на перенос воды и ионов водорода и гидроксила было проведено в работах Хи в работах [109,361], влияние толщины и заряда (обменной ёмкости) катионообменного слоя на предельный ток изучалось Мельниковым и соавт. в [305]. В [109,361] авторы пришли к выводу, что для практического применения асимметричные биполярные мембраны (разной толщиной слоёв), подходящей обменной ёмкостью и высокой проницаемостью для воды должны показывать лучшие результаты, чем биполярные мембраны с симметричной структурой.

Также стоит отметить, что большинство известных моделей не учитывают перенос ионов в диффузионных слоях, расположенных вблизи биполярной мембраны. Влияние диффузионных слоев на вольтамперную характеристику биполярной мембраны учтено только в работах Ковальчука и соавт. [332] и Femmer и соавт. [131]. Учет диффузионных слоев особенно важен, когда существует возможность достижения предельного тока в электромембранной системе как по внутридиффузионному, так и по внешнедиффузионному механизму.

Недостатком некоторых из перечисленных работ является то, что реакция диссоциации воды, протекающая на биполярной границе, рассматривается как «быстрая» реакция – в данной постановке задачи не

учитывается химическое перенапряжение, возникающее в биполярной мембране в результате протекания замедленной химической реакции - реакции диссоциации воды.

Задачей данной главы является разработка математической модели, описывающей перенос ионов и диссоциацию воды в системе с бислойной мембраной с использованием уравнений Нернста-Планка и Пуассона, учитывающей катализ реакции диссоциации воды ионогенными группами, а также реакцию рекомбинации ионов водорода и гидроксидов. Второй задачей является получение аналитического уравнения вольтамперной характеристики биполярной мембраны, позволяющего установить кинетические параметры реакции диссоциации воды.

4.1 Математическая модель четырёхслойной электромембранной системы с двумя прилегающими диффузионными слоями. Численное решение

Изучаемая система представляет собой бислойную мембрану с толщинами анионообменного и катионообменного слоёв d_a и d_c (слои 2 и 3). С обеих сторон от мембраны расположены диффузионные слои толщиной δ (слои 1 и 4).

В системе присутствуют четыре вида ионов: катионы H^+ и K^+ и анионы OH^- и Cl^- . Ионы K^+ и Cl^- будем называть ионами соли. Если рассматривается система бислойная мембрана/раствор соли, то предполагается, что снаружи мембраны находится раствор симметричного электролита (KCl) с концентрацией ионов соли c_s и содержанием протонов и гидроксид ионов равным $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_w}$.

Через систему протекает электрический ток, направленный таким образом, что бислойная мембрана находится в так называемом «режиме генерации».

В каждом из четырёх слоёв перенос каждого из четырёх ионов задается уравнением Нернста-Планка для одномерного случая:

$$j_i^k = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{d\varphi}{dx} \right); k = 1, 2, 3, 4; i = \text{C, A, H, OH}. \quad (4.3)$$

В дальнейшем при записи уравнений вводится следующее обозначение: $\text{C} = \text{K}^+$, $\text{A} = \text{Cl}^-$, $\text{H} = \text{H}^+$, $\text{OH} = \text{OH}^-$.

Задается условие стационарности потоков для каждого из четырёх ионов:

$$\frac{d\bar{j}_i}{dx} = \frac{dj_i}{dx} = \nu_i. \quad (4.4)$$

Для ионов соли $\nu_{\text{C}} = \nu_{\text{A}} = 0$, а для ионов водорода и гидроксила $\nu_{\text{H}} = \nu_{\text{OH}} = \nu$. Где ν – скорость реакции диссоциации воды.

Для описания зависимости электрического потенциала от плотности электрического заряда используется уравнение Пуассона:

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -F \left(\sum z_i c_i \pm c_f^j \right), \quad (4.5)$$

где c_f^j – концентрация фиксированных ионов в катионообменном (c_f^c) и анионообменном (c_f^a) слоях. Для диффузионных слоёв $c_f^j = 0$.

Предполагается что во всех слоях и на межфазных границах X_l и X_r (и с определенными оговорками на границе X_b , о чём будет сказано ниже) выполняется условие химического равновесия:

$$c_{\text{H}} c_{\text{OH}} = K_w. \quad (4.6)$$

Система уравнений (4.3)-(4.6) дополняется граничными условиями:
на левой границе ($x = 0$):

$$c_i(0) = c_i^0, \quad (4.7)$$

$$\varphi(0) = 0, \quad (4.8)$$

на правой границе ($x = 2\delta + d_a + d_c$):

$$c_i(2\delta + d_c + d_a) = c_i^0, \quad (4.9)$$

$$\varphi(2\delta + d_c + d_a) = U. \quad (4.10)$$

На всех межфазных границах (между точками 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6 (рис. (31))) выполняется условие равенства электрохимических потенциалов:

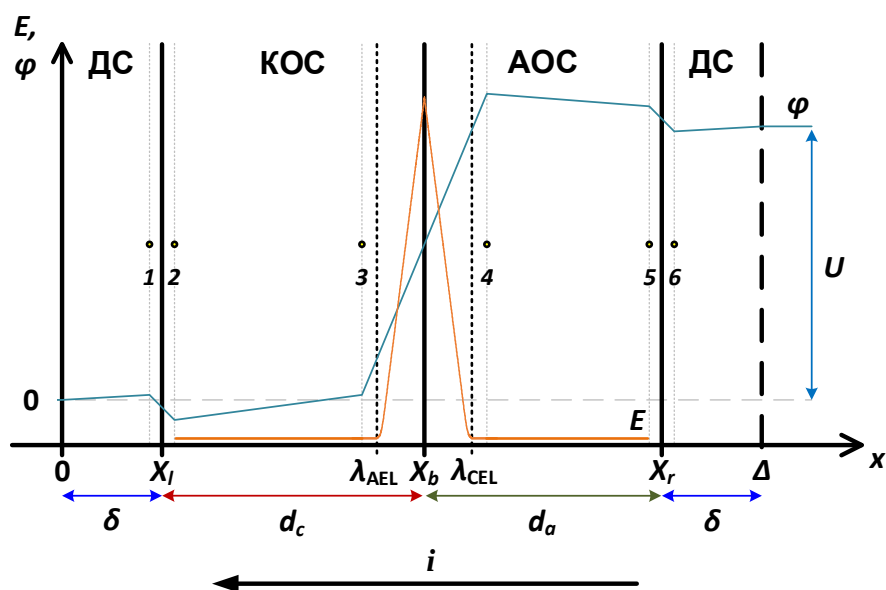
$$c_i(X_n - 0)e^{\varphi(X_n - 0)} = c_i(X_n + 0)e^{\varphi(X_n + 0)}, \quad (4.11)$$

где $(X_n - 0)$ – соответствует точкам слева от границы (точки 1, 3, 5); $(X_n + 0)$ – соответствует точкам справа от границы (точки 2, 4, 6); $n = l, r, b$ – граница катионообменный слой/раствор, граница анионообменный слой/раствор, граница катионообменник/анионообменник.

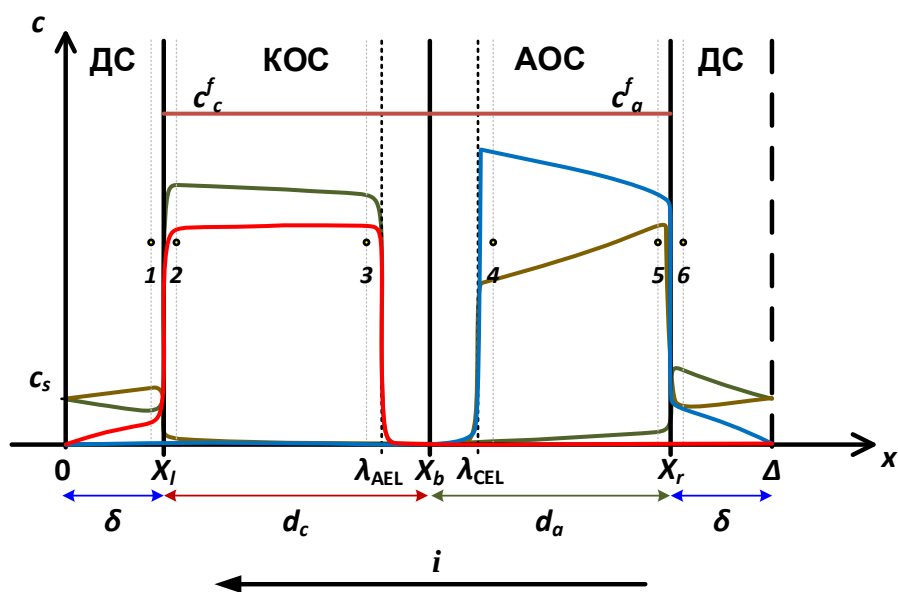
Ток, протекающий через систему, можно выразить через сумму потоков ионов:

$$i = F \sum_i z_i j_i. \quad (4.12)$$

Система уравнений (4.3)-(4.6) с граничными условиями (4.7)-(4.12) представляет собой краевую задачу в четырёхслойной области (рис. 31).



а



б

Рисунок 31 – Схематическое изображение распределения потенциала и напряженности электрического поля (а) и концентрационных профилей ионов (б) в четырёхслойной электромембранной системе. ДС – диффузионный слой, КОС – катионообменный слой, АОС – анионообменный слой

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

4.1.1 Влияние электрического поля на скорость реакции диссоциации воды

На сегодняшний день существуют два основных механизма объясняющих наблюдаемое протекание реакции диссоциации воды в системах с ионообменными мембранами.

Первый подход основан на втором эффекте Вина для теории Дебая-Хюккеля-Онзагера. Вблизи поверхности мембраны (для монополярных мембран) или на границе катионообменник/анионообменник (для бислойных мембран) напряженность электрического поля может достигать величин порядка 10^9 В/м [366]. Одиночные молекулы или димеры воды представляют собой диполи. Под действием электрического поля диполи ориентируются отрицательно заряженной частью к аноду, а положительно заряженной частью к катоду. В результате электрическое поле способно ускорять диссоциацию этих молекул. Приближенное уравнение для описания этого явления дано Онзагером [142]:

$$\frac{K_w(E)}{K_w(0)} = 1 + \frac{2^1}{1!2!} b^1 + \frac{2^2}{2!3!} b^2 + \dots, \quad (4.13)$$

$$b = \frac{0,09636|E|}{\varepsilon T^2} > 0$$

где $K_w(E)$ и $K_w(0)$ – ионное произведение воды в электрическом поле напряженностью E и в отсутствии электрического поля, ε – диэлектрическая проницаемость среды.

В случае ускорения реакции диссоциации воды электрическим полем выражение для ν (уравнение (4.4)) можно получить следующим образом. Константы скорости прямой реакции (k_d) и обратной реакции (k_r) связаны через концентрационную константу равновесия реакции:

$$K_c = K_w c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k_d}{k_r}. \quad (4.14)$$

Концентрация свободной воды ($c_{\text{H}_2\text{O}}$) предполагается достаточно большой чтобы оставаться постоянной.

Общая скорость реакции диссоциации воды в отсутствии электрического поля:

$$\nu = \nu_d - \nu_r = k_d \left(c_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{K_w(0)} \right), \quad (4.15)$$

или в случае ускорения реакции диссоциации воды электрическим полем (ν^{eef}):

$$\nu^{\text{eef}} = k_d \left(c_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{K_w(E)} \right). \quad (4.16)$$

Поскольку с ростом электрического поля $K_w(E)$ увеличивается, то второе слагаемое в скобках (уравнение (4.16)) уменьшается, что приводит к наблюдаемому росту скорости реакции диссоциации воды в системе с ионообменной мембраной.

Второй подход основывается на том, что реакция диссоциации воды протекает как двухстадийная реакция протонирования-депротонирования ионогенных групп мембраны [73,148].

С учётом реакции (1.5) и (1.1)-(1.4) скорость диссоциации воды при каталитическом участии ионогенных групп может быть выражена следующим образом (уравнение приведено для скорости генерации иона водорода и анионообменного слоя):

$$\nu = \nu_{H^+} = k_2 c_{BH^+} c_{H_2O} - k_{-2} c_B c_{H^+} + k_d c_{H_2O}^2 - k_r c_{H^+} c_{OH^-} . \quad (4.17)$$

Учёт концентрации протонированных и депротонированных ионогенных групп был проведён в работе Мареева и соавт. [339]. Для упрощения расчётов предположим, что в тонком слое на межфазной границе, где протекает реакция диссоциации воды практически все ионогенные группы протонированы, тогда:

$$c_{BH^+} \gg c_B, c_{OH^-} \gg c_{H^+} . \quad (4.18)$$

Скорость автопротолиза воды мала по сравнению с наблюдаемыми экспериментально потоками H^+/OH^- ионов. В этом случае можно пренебречь третьим слагаемым в уравнении (4.17) и с учётом (4.18) получим:

$$\nu = k_2 c_{BH^+} c_{H_2O} - k_r c_{H^+} c_{OH^-} = k_2^* - k_r c_{H^+} c_{OH^-} , \quad (4.19)$$

где k_2^* – эффективная константа скорости лимитирующей стадии реакции. При учёте, что c_{H_2O} величина постоянная, а c_{BH^+} можно принять равным обменной ёмкости мембраны получим, что в отсутствии электрического поля k_2^* величина постоянная.

Примем, что в полях высокой напряженности k_2 экспоненциально зависит от напряженности электрического поля [338,355]:

$$k_2(E) = k_2 \exp(\beta E), \quad (4.20)$$

откуда

$$k_2^*(E) = k_2(E) c_{\text{BH}^+} c_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (4.21)$$

Окончательно, с учётом каталитического характера реакции диссоциации воды получим (ν^{cat}):

$$\nu^{\text{cat}} = k_2^*(E) - k_r c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}. \quad (4.22)$$

Схожие рассуждения можно использовать для записи уравнения реакции диссоциации воды в катионообменном слое.

Полученные выражения ((4.16) или (4.22)) представляют зависимость скорости реакции диссоциации воды от напряженности электрического поля. Каждое из них может быть использовано в уравнении (4.4) для описания процесса диссоциации воды в электромембранной системе с бислойной мембраной.

Стоит отметить, что предположение о каталитическом влиянии ионогенных групп на скорость диссоциации воды в электромембранных системах хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемыми фактами. В частности, оно хорошо объясняет, как природа различных ионогенных групп и/или неорганических катализаторов влияет на скорость реакции диссоциации воды. Поэтому в дальнейших расчётах для описания скорости реакции диссоциации воды использовалось уравнение (4.22).

4.1.2 Результаты расчётов для симметричной бислойной мембраны в растворе соли

Для расчёта по модели использовался набор параметров, которые оставались постоянными, данные параметры представлены в таблице 11. Параметры характеризующие активность катализатора в реакции диссоциации воды (k_2 и β) изменялись в разных численных экспериментах.

Таблица 11 – Исходные параметры «симметричной» модели

Параметр модели	Обозначение	Значение
Толщина анионообменного слоя	d_a	450 микрон
Толщина катионообменного слоя	d_c	450 микрон
Толщина диффузионного слоя	δ	100 микрон
Концентрация ионов соли	c_s	0,1 М
Концентрация фиксированных ионов	c_f^c	1 М
	c_f^a	1 М
Коэффициенты диффузии ионов в растворе	D_C	$1,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
	D_A	$2,032 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
	D_H	$9,312 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
	D_{OH}	$5,26 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Коэффициенты диффузии в мембране приняты на порядок меньшими чем в растворе		
Константа скорости рекомбинации воды	k_r	$1,3 \cdot 10^{11} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Константа скорости диссоциации воды	k_d	$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$
Ионное произведение воды	K_w	$1 \cdot 10^{-14} \text{ М}^2$

Результаты расчёта распределения напряженности электрического поля, концентрационных профилей ионов и скорости генерации продуктов диссоциации воды от пространственной координаты для всей исследованной системы и вблизи межфазной границы ($x = X_b$) приведены на рисунках 32-34.

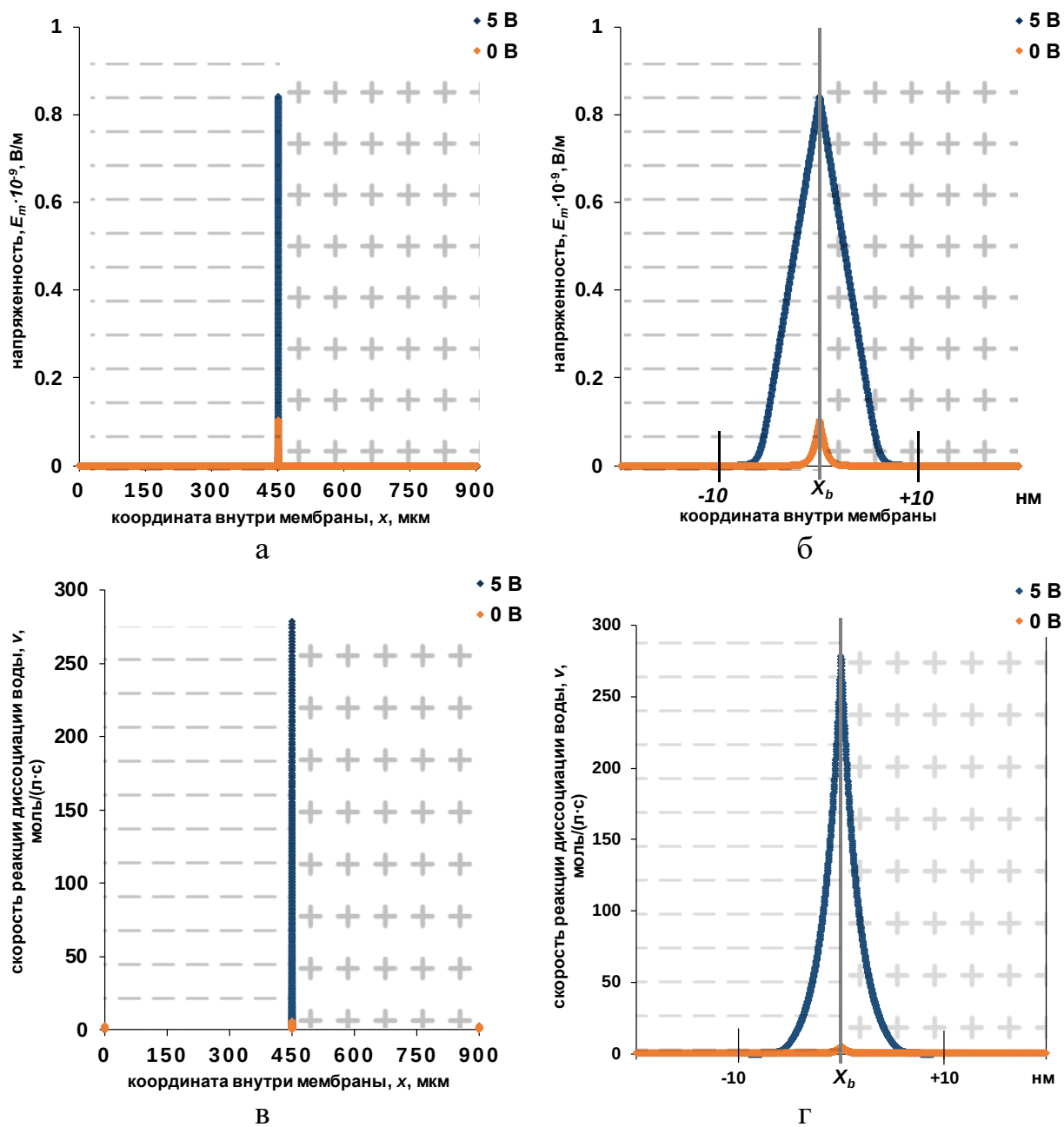


Рисунок 32 – Зависимость напряженности электрического поля (а, б) и скорости реакции диссоциации воды (в, г) от пространственной координаты внутри мембраны (а, в) и вблизи точки $x = X_b$ (б, г). Показан расчёт для скачка потенциала 0 и 5 В. Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11. $k_2 = 10 \text{ М/с}$, $\beta = 4 \text{ м/ГВ}$

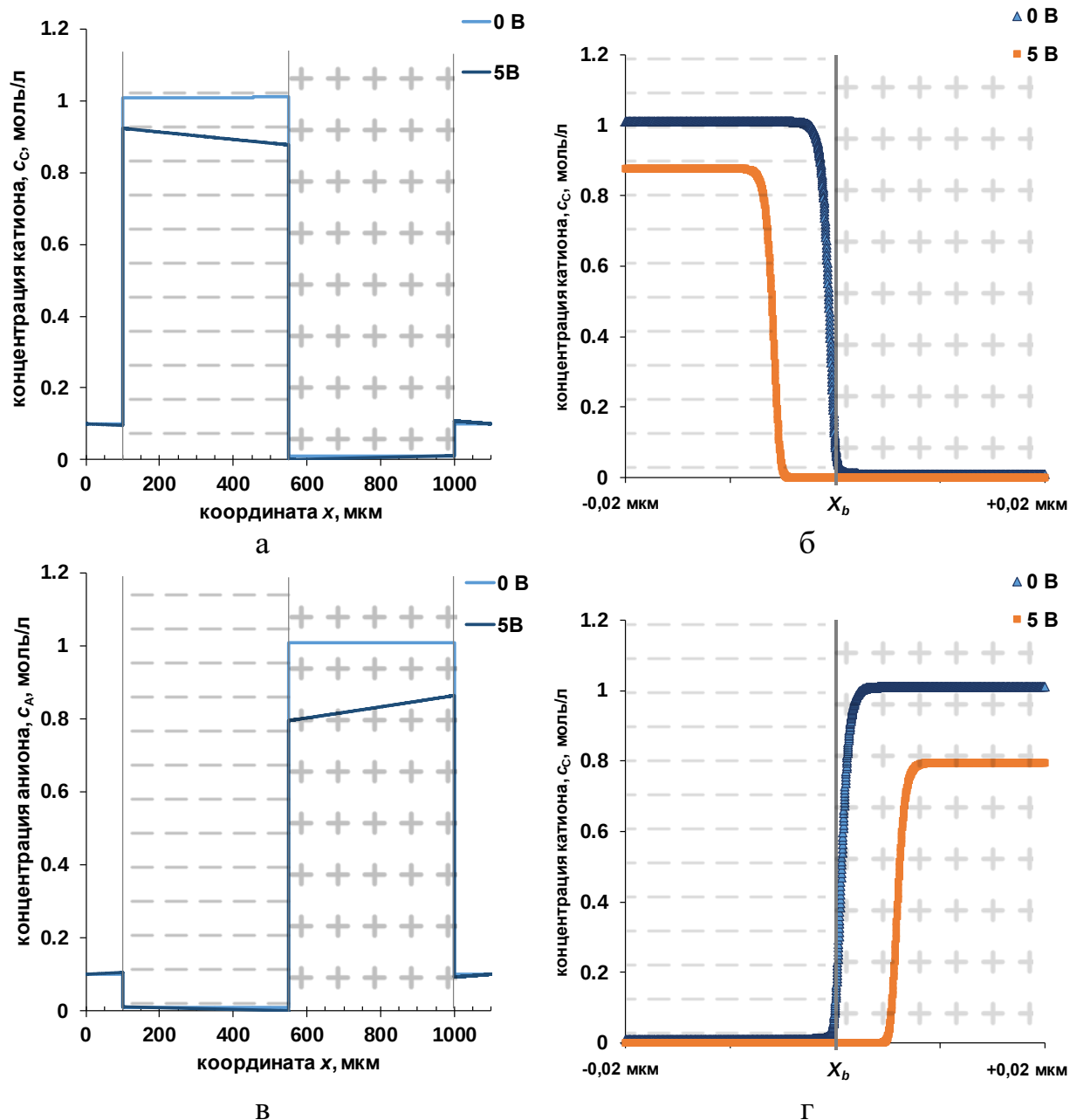


Рисунок 33 – Концентрационные профили катиона (а, б), аниона (в, г) в четырёхслойной электромембранной системе (а, в) и вблизи точки $x = X_b$ (б, г). Показан расчёт для скачка потенциала 0 и 5 В. Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11. $k_2 = 10$ М/с, $\beta = 4$ м/ГВ

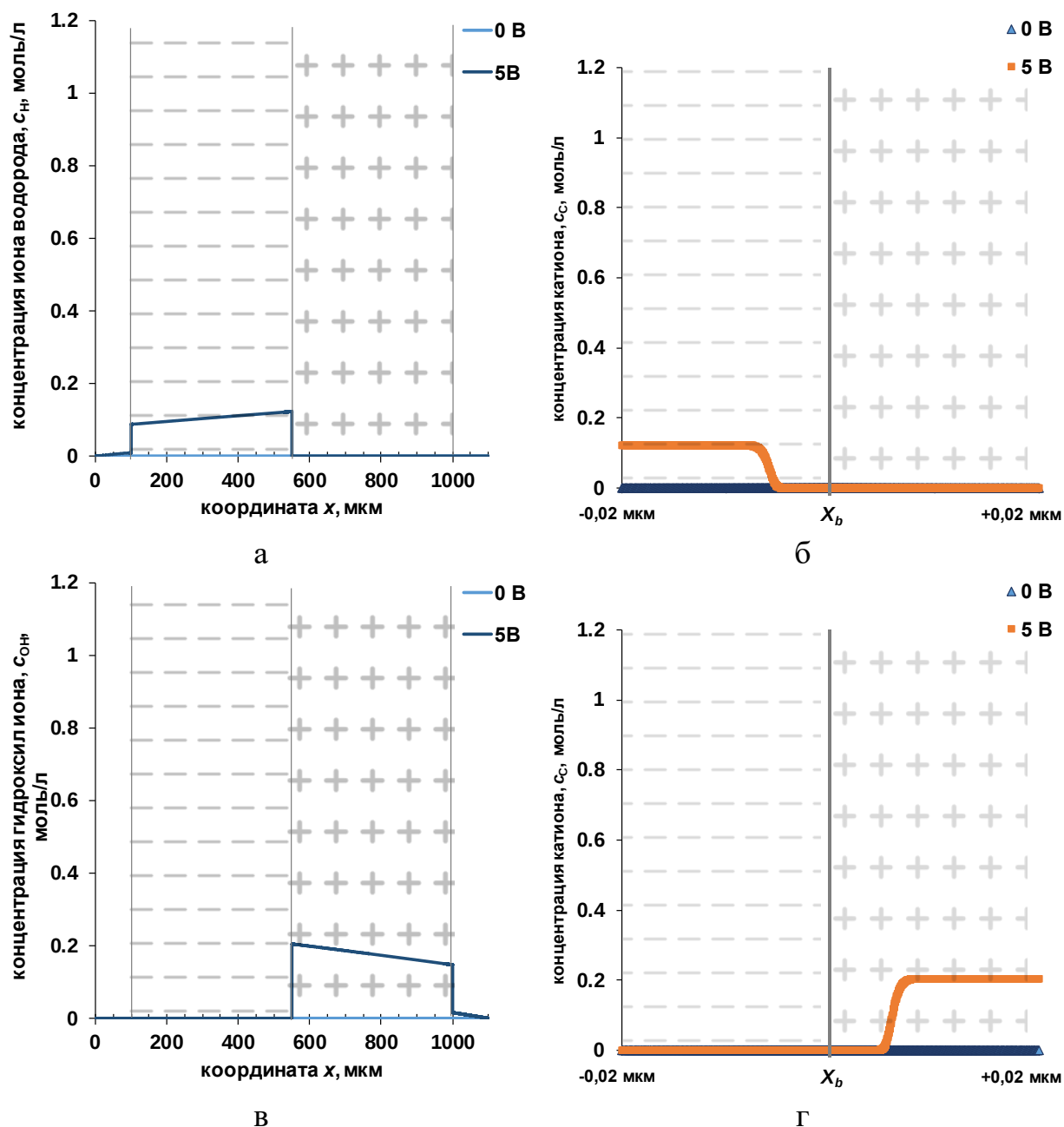


Рисунок 34 – Концентрационные профили ионов водорода (а, б) и гидроксила (в, г) в четырёхслойной электромембранной системе (а, в) и вблизи точки $x = X_b$ (б, г). Показан расчёт для скачка потенциала 0 и 5 В. Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11.

$$k_2 = 10 \text{ М/с}, \beta = 4 \text{ м/ГВ}$$

Ширина области в которой локализуется пространственный заряд в отсутствии внешней поляризации составляет около 2 нм (рис. 32б), что хорошо согласуется с известными данными [339]. При увеличении скачка потенциала ширина области пространственного заряда увеличивается.

Сравнение результатов расчёта напряженности электрического поля и скорости реакции диссоциации воды (рис. 32 б, г) позволяет сделать вывод о том, что с заметной скоростью данная реакция протекает только внутри области пространственного заряда вблизи межфазной границы катионообменник/анионообменник где напряженность электрического поля достигает максимума.

Рост напряженности электрического поля на межфазной границе катионообменник/анионообменник связан с формированием так называемого «обедненного слоя» – области пространства, в которой концентрации подвижных ионов принимают очень малые значения (рис. 33, 34). При поляризации электрическим током ионы соли удаляются с межфазной границы, что приводит к существенному росту электрического сопротивления. В результате роста напряженности электрического поля внутри биполярной области формируется зона реакции диссоциации воды, которая может распространяться как в катионообменный, так и в анионообменный слой. В результате протекания реакции диссоциации воды появляются новые переносчики заряда H^+/OH^- ионы, которые, соответственно, переносятся электрическим полем в катионообменный и анионообменный слои. Внутри монополярных слоёв в состоянии равновесия концентрация ко-ионов продуктов диссоциации воды (ионов гидроксила в анионообменном слое и ионов водорода в катионообменном слое) на 5 порядков выше, чем при поляризации мембраны. Снижение концентрации продуктов диссоциации воды, как ко-ионов в соответствующих слоях бислойной мембраны, вызвано частичной убылью ионов в результате реакции рекомбинации, а также увеличением концентрации противоионов – продуктов диссоциации воды внутри слоёв.

Рассчитанная общая вольтамперная характеристика симметричной бислойной (биполярной) мембраны приведена на рисунке 35. Общая форма вольтамперной характеристики хорошо соответствует экспериментальным

данным известным из литературы, а также результатам полученным в настоящей работе и приведенным в главе 3.

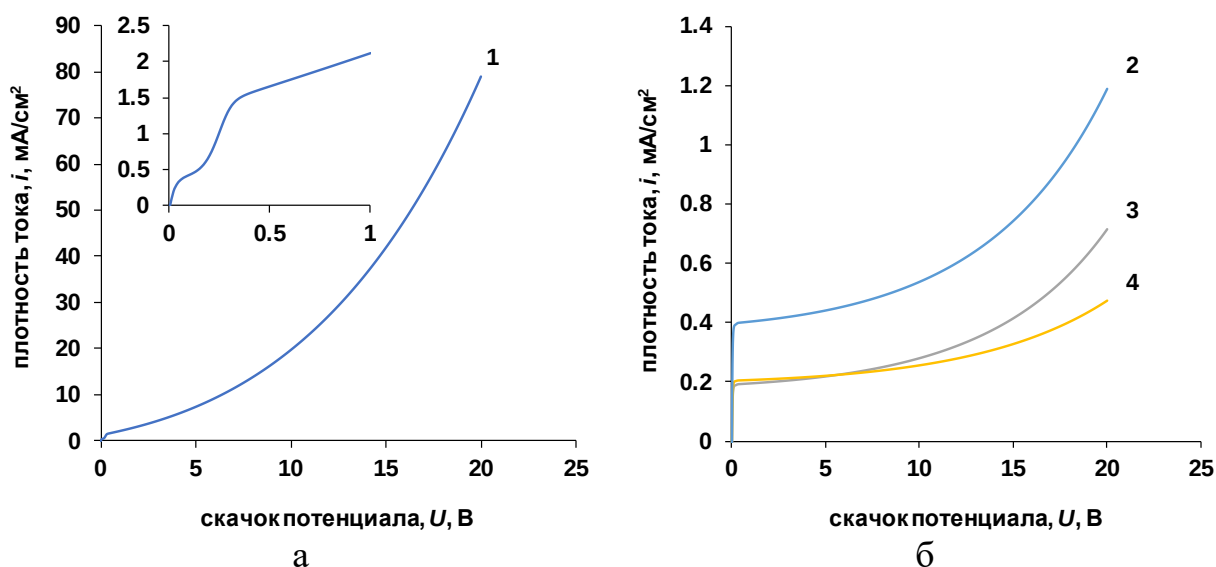


Рисунок 35 – Рассчитанная общая вольтамперная характеристика (а) и парциальные токи по ионам соли (б). Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11. $k_2 = 10$ М/с, $\beta = 2,2$ мГВ. 1 – общая вольтамперная характеристика, 2 – суммарный ток по ионам соли, 3 – ток по катионам соли, 4 – ток по анионам соли

Начальный линейный участок соответствует переносу ионов соли через биполярную мембрану, как и в случае обычной монополярной мембраны. Поток ионов в каждом из слоев в отсутствие конвективного переноса может быть выражен как сумма диффузионного и миграционного потоков.

При $U = 0$ В миграционный перенос ионов в системе отсутствует, а диффузионные потоки ионов в каждом из слоев направлены от границы раздела катионообменник/анионообменник к границам мембрана/раствор, то есть диффузионные потоки в разных слоях биполярной мембраны направлены в противоположные стороны и частично взаимно исключают друг друга. В этом случае скачок доннановского потенциала на биполярной границе полностью компенсируется суммой двух доннановских потенциалов на внешних границах (раствор/катионообменный слой и анионообменный слой/раствор) [339].

При приложении небольшого скачка потенциала (в рассматриваемом случае $0 < U < 0,14$ В) концентрационные профили ионов перестраиваются таким образом, что миграционные и диффузионные потоки анионов соли (коионов) внутри катионообменного слоя становятся направленными в одну сторону. В анионообменном слое, в котором они являются противоионами, миграционные и диффузионные потоки направлены в противоположные стороны. Совпадение направлений миграционного и диффузионного потоков для коионов в катионообменном слое приводит к уменьшению их концентрации на границе катионообменник/анионообменник (биполярная граница). Одновременно такие же процессы происходят с катионами (катионами соли) в анионообменном слое.

При определенном критическом значении скачка потенциала концентрация коионов на биполярной границе становится достаточно низкой, чтобы ток достиг своего предельного значения. В этом случае формирование предельного состояния в электромембранной системе происходит по внутридиффузионному механизму, как это было описано в разделе 3.7.1.

«Обнуление» концентрации со-ионов соли слева и справа от границы раздела катионообменник/анионообменник приводит также к снижению концентрации анионов в анионообменном слое и катионов в катионообменном слое (противоионов). В результате образуется область пространственного заряда, в которой находятся ионогенные группы без подвижных ионов, компенсирующих их заряд. Когда напряженность электрического поля в области пространственного заряда становится достаточно высокой, скорость реакции диссоциации воды (первое слагаемое в уравнении (4.22)) становится больше скорости рекомбинации (второе слагаемое), и скорость диссоциации воды (v^{cat}) становится положительной величиной. В результате на вольтамперной характеристике регистрируется увеличение тока выше предельного значения.

Величина напряженности электрического поля, необходимая для достижения положительного значения скорости реакции диссоциации воды, может быть оценена с помощью уравнения:

$$E^{crit} > \frac{\ln \left(\frac{k_r c_{H^+} c_{OH^-}}{k_2 c_{BH^+} c_{H_2O}} \right)}{\beta}. \quad (4.23)$$

Предполагая, что значение произведения концентраций H^+ и OH^- до начала диссоциации воды незначительно отличается от равновесного (10^{-14}), и используя значение константы скорости прямой реакции (Таблица 11), мы можем получить приближенное соотношение:

$$E^{crit} > \frac{-4.343 - \ln(k_2^*)}{\beta}. \quad (4.24)$$

Из анализа полученного выражения следует, что напряженность электрического поля, при которой скорость реакции диссоциации воды становится выше скорости обратной реакции, зависит от свойств катализатора – она уменьшается с увеличением константы скорости и энтропийного фактора. 35

При высоких значениях скачка потенциала через мембрану происходит увеличение потока ионов соли (рис. 35 б). Причина которого – повышение концентрации продуктов диссоциации воды на границах раздела мембрана/раствор: граница раздела КОС/раствор обогащается катионами водорода, а граница АОС/раствор – гидроксил-ионами. Избыток ионов с одинаковым зарядом на границе раздела мембрана/раствор увеличивает доставку противоположно заряженных ионов соли на границу раздела из объема раствора (хлорид-ионов к катионообменному слою и ионов натрия к

анионообменному слою). Увеличение концентрации ионов соли на границе раздела мембрана/раствор приводит к увеличению концентрации коионов в соответствующих монополярных слоях бислойной мембраны, что, в свою очередь, увеличивает общий поток ионов соли через мембрану.

Обращает на себя внимание участок вольтамперной характеристики в области малых скачков потенциала (вставка на рис. 35). Его особенностью является наличие двух перегибов. Рассмотрим данный участок вольтамперной характеристики подробнее (рис. 36).

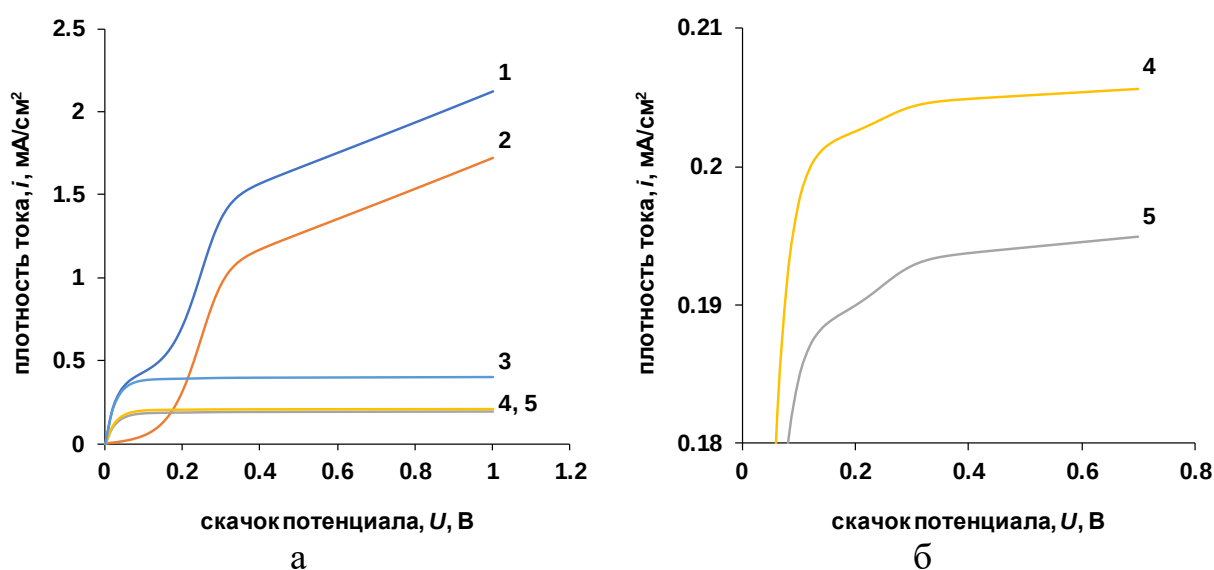


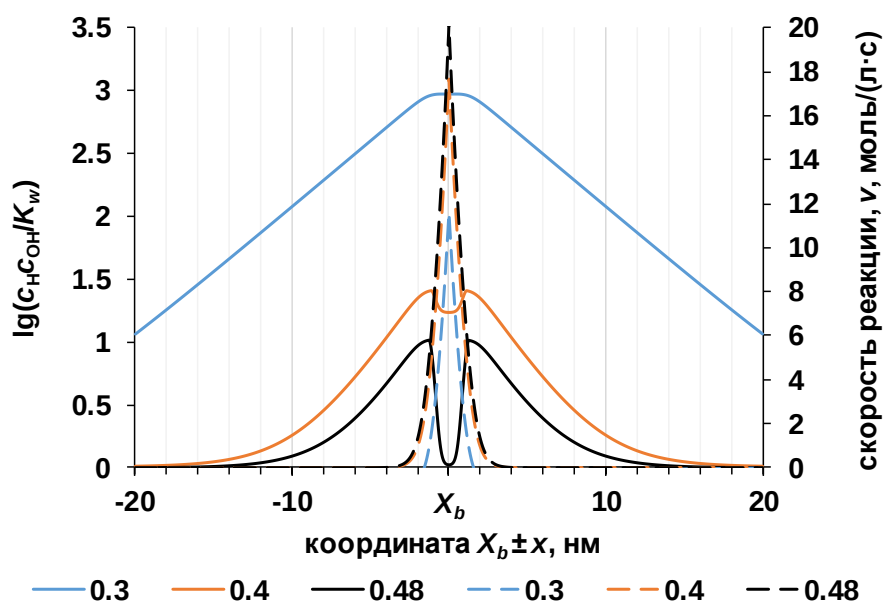
Рисунок 36 – Начальный участок рассчитанных общих и парциальных вольтамперных характеристик (а) и парциальные токи по ионам соли (б). Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11.

$$k_2 = 10 \text{ М/с}, \beta = 2,2 \text{ м/ГВ}.$$

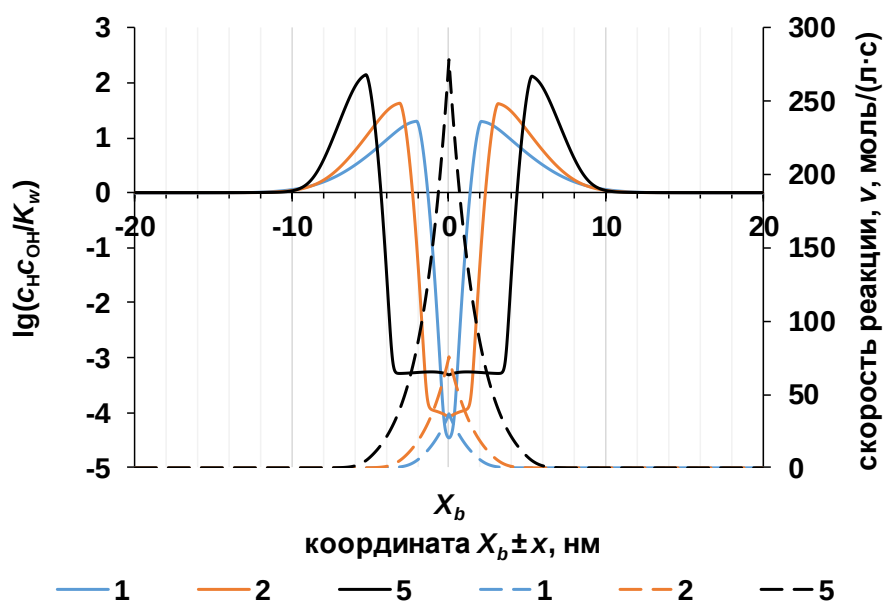
1 – общая вольтамперная характеристика, 2 – суммарный ток по продуктам диссоциации воды, 3 – суммарный ток по ионам соли, 4 – ток по анионам соли, 5 – ток по катионам соли

Причина такой зависимости может быть связана с изменением скорости реакции диссоциации воды при расширении области пространственного заряда. При относительно небольших скачках потенциала область пространственного заряда довольно узкая, и в результате реакции диссоциации воды вблизи границы Хб появляется большое количество вновь образованных носителей заряда. Образовавшиеся ионы водорода и гидроксил-

ионы удаляются из зоны реакции под действием градиентов электрического и концентрационного полей (рис. 37 а).



а



б

Рисунок 37 – Сопоставление концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов (сплошные линии) и скорости реакции диссоциации воды (штриховые линии) вблизи точки $x = X_b$ при малых (а) и больших (б) скачках потенциала (числа в легенде). Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11. $k_2 = 10$ М/с, $\beta = 4$ м/ГВ

Дальнейшее увеличение скачка потенциала приводит к расширению области пространственного заряда, а вместе с ним и ширины зоны, в которой протекает реакция диссоциации воды. Можно наблюдать, что в области, ближайшей к биполярной границе, произведение концентраций ионов водорода и гидроксила уменьшается от максимальных значений. При разности потенциалов 0,48 В наблюдается уменьшение произведения концентраций в области $x=X_b \pm 1$ нм до значения, сравнимого с равновесным значением ионного произведения воды. Дальнейшее увеличение разности потенциалов приводит к уменьшению ионного произведения ниже равновесных значений. В любом случае абсолютная скорость реакции диссоциации воды возрастает с увеличением разности потенциалов.

Рассчитанный профиль скорости реакции диссоциации воды практически линейно зависит от координаты при рассмотрении процесса в направлении от биполярной границы в объем любого из двух монополярных ионообменных слоев. Максимальное значение скорости реакции локализуется в точке с максимальной напряженностью электрического поля. Таким образом, непосредственно на биполярной границе образуется наибольшее количество ионов водорода и гидроксила, однако даже на некотором удалении от биполярной границы реакция протекает с ненулевой скоростью. Например, в рассматриваемом конкретном случае при разности потенциалов 5 В ненулевое значение скорости реакции сохраняется на расстоянии 6 нм от $x=X_b$ в каждом из монополярных слоев. В результате реакции диссоциации воды образовавшиеся протоны движутся влево, а гидроксильные ионы - вправо (рис. 31). Это условие справедливо для каждой точки, в которой протекает реакция. Таким образом, поток ионов, образующихся на биполярной границе, движется через зону реакции через встречный поток ионов, с которыми они обладают высоким химическим сродством. Например, ионы водорода движутся через поток гидроксильных ионов и наоборот. Поскольку концентрация ионов водорода и гидроксила становится намного выше

равновесного значения (10^{-7} М), большая часть этих ионов рекомбинирует в молекулы воды. Из зоны реакции выходят только те ионы, которые появляются в результате реакции, протекающей на внешних границах области пространственного заряда, и которые быстро удаляются за пределы зоны реакции. Об этом косвенно свидетельствует тот факт, что ширина области, в которой нарушено локальное квазиравновесие, значительно больше, чем область реакции (рис. 37 б).

Напряженность электрического поля уменьшается с удалением от биполярной границы раздела, т.е. скорость реакции диссоциации воды на границе реакционной зоны ниже, чем непосредственно на границе раздела. Исходя из вышесказанного, можно утверждать, что второй перегиб на расчетной вольт-амперной кривой (рис. 36) возникает из-за уменьшения потока ионов H^+/OH^- , вызванного частичной рекомбинацией носителей заряда внутри реакционной зоны. Этот перегиб на вольт-амперной кривой является «кажущимся» предельным током для продуктов диссоциации воды.

Отдельно следует отметить, что на сегодняшний день экспериментально не получены вольт-амперные характеристики биполярных, бислойных или многослойных мембран, которые по форме соответствовали бы рассчитанной вольт-амперной характеристике. Несколько похожая вольт-амперная характеристика, также содержащая два перегиба, была получена в работе [339]. Однако авторы этой работы объяснили второй перегиб явлением индуцированного тока разряда фиксированных групп мембраны, то есть увеличением потока ионов соли через биполярную мембрану из-за снижения ее ионообменной емкости. Потеря селективности по ионам соли (т.е. увеличение их потока) в кислой среде действительно возможна для мембраны МБ-3, и это неоднократно наблюдалось экспериментально [199,367], однако представленные в работах [79,368] вольт-амперные характеристики этих мембран не обладают такими особенностями.

4.1.3 Влияние параметров модели на форму и характеристические точки вольтамперной характеристики

«Кажущийся» предельный ток по продуктам реакции диссоциации воды должен зависеть от скорости реакции диссоциации воды; его величина должна зависеть от кинетических параметров этой реакции, а именно от параметров k_2 и β .

На рассчитанных вольтамперных характеристиках при различных значениях параметра k_2 наблюдается рост величины кажущегося предельного тока с ростом параметра (рис. 38). Первый предельный ток по ионам соли при этом остаётся постоянным для всех проведенных численных экспериментов (табл. 12). Второй наблюдаемый предельный ток по ионам соли проявляется только при величине параметра $k_2 > 5$. При этом его прирост относительно первого предельного тока незначителен и даже при значениях показателя $k_2 = 100$ М/с составляет всего 0,02 мА/см².

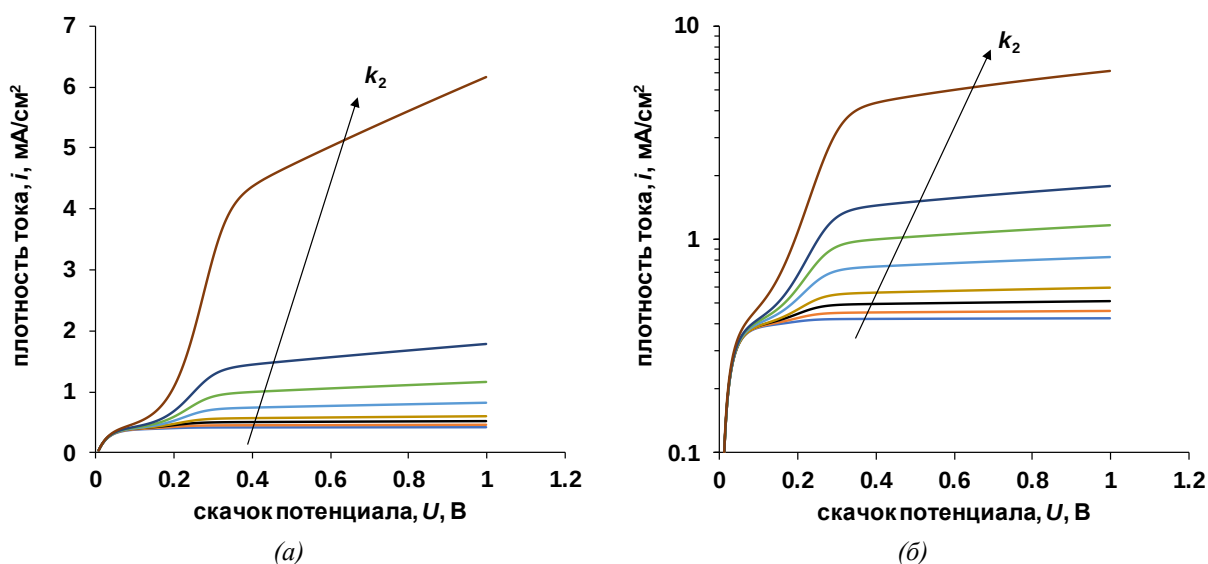


Рисунок 38 – Начальный участок расчётных вольтамперных характеристик бислойной мембраны при различных значениях параметра k_2 с линейной (а) и логарифмической (б) шкалой оси ординат. Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11. $\beta = 1$ м/ГВ.

$$k_2^* = 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 100 \text{ М/с}$$

Таблица 12 – Значения предельных токов, найденные из рассчитанных вольтамперных кривых при различной величине параметра k_2^*

k_2^* , М/с	0,2	0,5	1	2	5	10	20	100
$i_{1\text{lim}}^s$, мА/см ²	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
$i_{2\text{lim}}^s$, мА/см ²	-	-	-	-	-	0,39	0,40	0,41
i_{plim}^w , мА/см ²	0,43	0,45	0,5	0,58	0,74	1,0	1,4	4,3

Несмотря на изменение параметра k_2 рост тока на общей вольтамперной кривой после псевдопредельного тока носит линейный характер. Исходя из принятого экспоненциального характера зависимости скорости реакции диссоциации воды (уравнение (4.20)), на крутизну сверхпредельного участка вольтамперной характеристики влияет энтропийный фактор (параметр β). Результаты расчёта вольтамперных характеристик при различной величине параметра β приведены на рисунке 39.

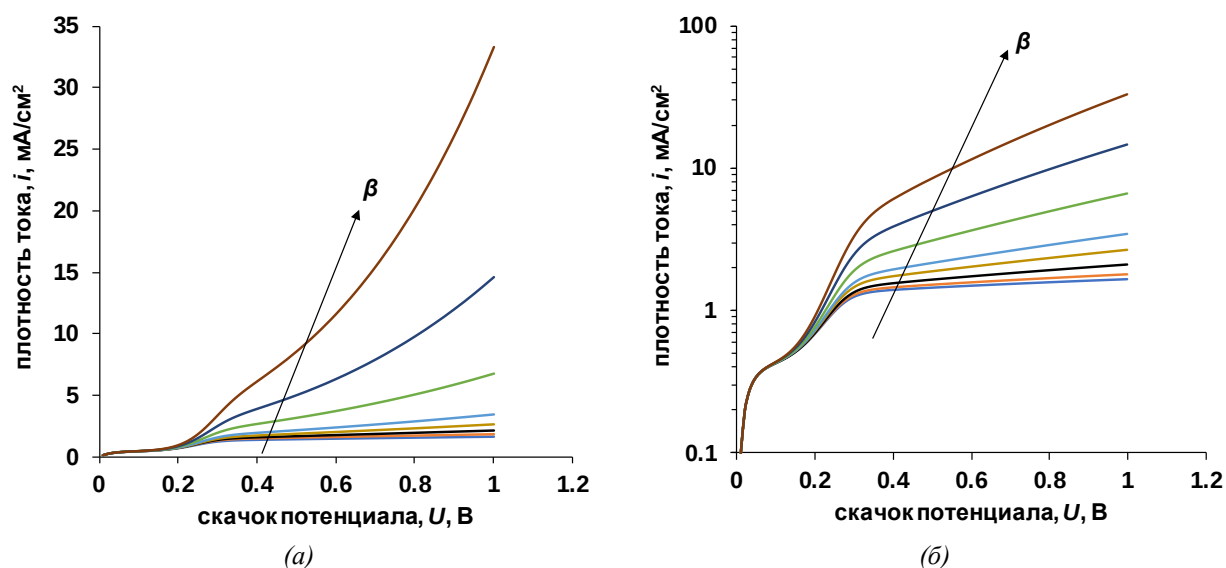


Рисунок 39 – Начальный участок расчётных вольтамперных характеристик бислойной мембраны при различных значениях параметра β с линейной (а) и логарифмической (б) шкалой оси ординат. Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11. $k_2^* = 20$ М/с, $\beta = 0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10$ м/ГВ

Как видно из полученных результатов с ростом значения параметра β увеличивается наклон участка вольтамперной характеристики,

расположенного между предельным током по ионам соли и псевдопредельным током по продуктам диссоциации воды. Кроме того, потенциал перехода в сверхпредельное состояние также увеличивается с ростом параметра β (табл. 13).

Таблица 13 – Значения предельных токов, найденные из рассчитанных вольтамперных кривых при различной величине параметра β

β , мГВ	0,5	1	2	3	4	6	8	10
i_{lim}^s , мА/см ²	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
$i_{\text{p lim}}^w$, мА/см ²	1,37	1,40	1,90	1,70	1,84	2,30	2,90	4,80

Изменение концентрации внешнего раствора приводит к росту первого предельного тока и не оказывает влияния на величину кажущегося предельного тока по продуктам диссоциации воды (рис. 40).

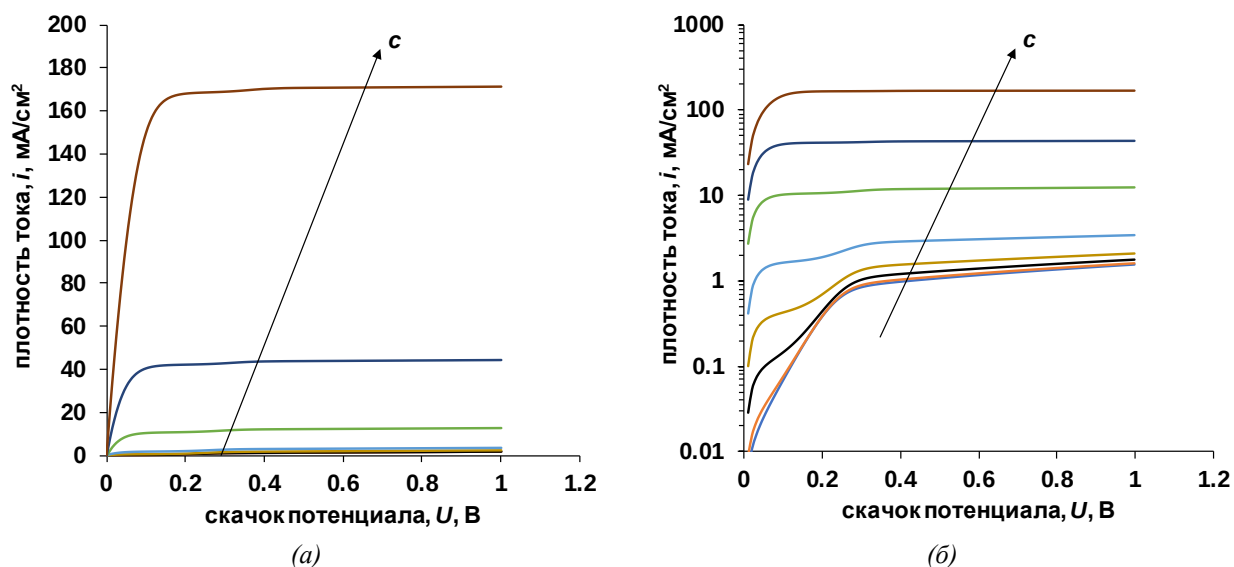


Рисунок 40 – Начальный участок расчётных вольтамперных характеристик бислойной мембраны при различных значениях концентрации внешнего раствора c_s с линейной (а) и логарифмической (б) шкалой оси ординат. Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11.

$$k_2^* = 20 \text{ М/с}, \beta = 2 \text{ мГВ}.$$

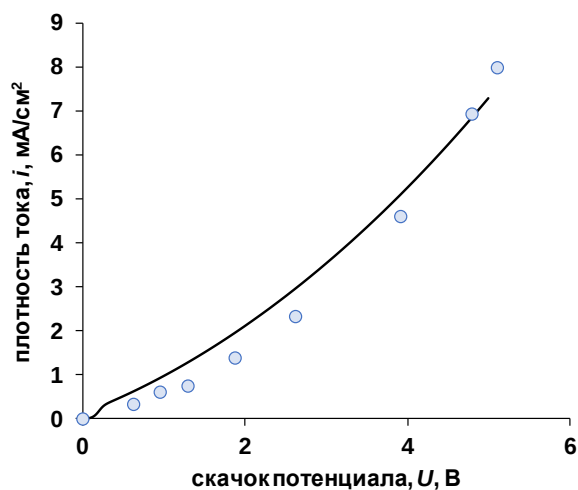
$$c_s = 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 \text{ М}$$

Мареев и соавт. в [16] предложили связать энтропийный фактор β с Бьеррумовской длиной (l_b). Более общим представляется рассмотрение

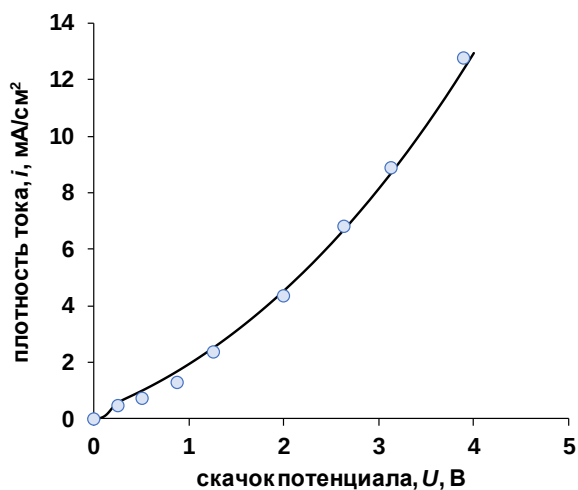
параметра β как некоторой характерной длины. Чем больше параметр β , тем выше вероятность того, что противоион (ион водорода или гидроксил-ион), образующийся в результате реакции диссоциации воды, находится вблизи ионогенной группы. Согласно данным Kamcev et al. [369,370], противоионы, находящиеся вблизи ионогенной группы (в так называемом «конденсированном» состоянии), более подвижны, поскольку они находятся в состоянии с минимальной потенциальной энергией и могут легко переноситься вдоль ионполимерных цепей в так называемом низкопотенциальном туннеле. Возможно, что продукты диссоциации воды, находящиеся внутри потенциального туннеля, под действием электрического поля быстро удаляются из зоны реакции и не участвуют в реакциях рекомбинации. В то же время ионы, находящиеся вне потенциального туннеля, с большей вероятностью рекомбинируют обратно в молекулу воды. Если значение β достаточно велико (сравнимо с шириной ионного канала), то возможна ситуация, когда все ионы на границе раздела катионообменник/анионообменник находятся внутри потенциального туннеля. Тогда реакции рекомбинации ионов происходят достаточно редко, что выражается в росте потока продуктов реакции диссоциации воды. Такая интерпретация параметра β позволяет связать его с молекулярной структурой биполярной границы.

4.1.4 Верификация «симметричной» модели по экспериментальным данным для мембран МБ-1, МБ-2 и МБ-3

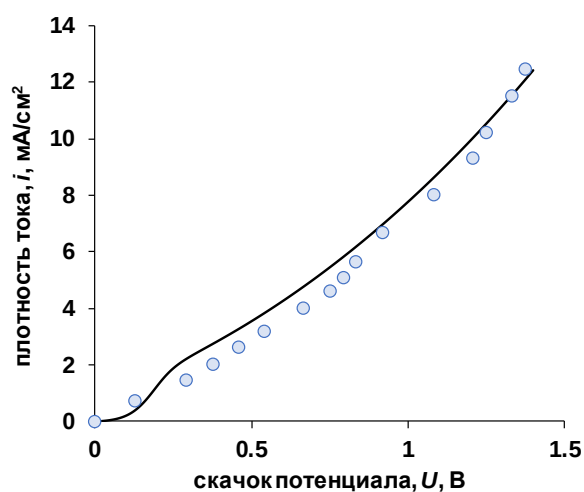
Экспериментальные вольт-амперные характеристики гетерогенных биполярных мембран представлены на рисунке 41. Там же приведены результаты численного моделирования. В таблице 14 приведены параметры модели, обеспечивающие хорошее согласие между экспериментальными и расчетными вольт-амперными характеристиками.



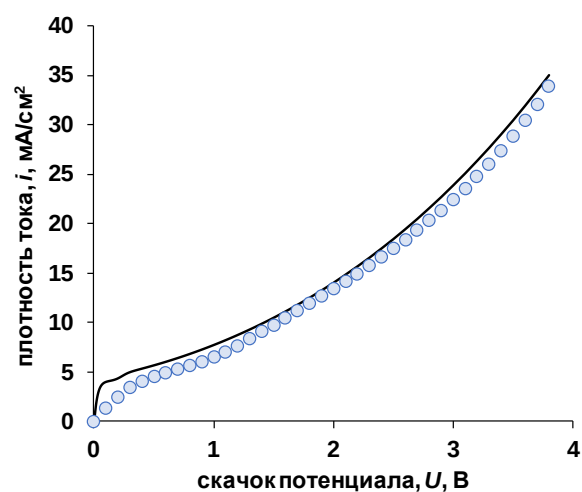
а



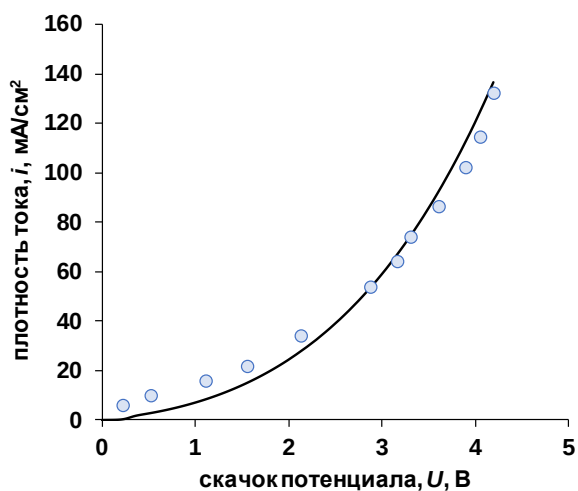
б



в



г



д

Рисунок 41 – Расчетные (линии) и измеренные (точки) вольт-амперные кривые для различных электромембранных систем с биполярными мембранами. а – МБ-2 в 0,01 М NaCl, б – МБ-1 в 0,01 М NaCl, в – МБ-3 в 0,01 М NaCl, г – МБ-3 в 0,5 М NaCl, д – МБ-3 в 0,1 М NaCl (данные адаптированы из [167])

Таблица 14 – Значения параметров модели, использованные для расчётов

Параметр	Мембрана				
	МБ-2 (рис. 41а)	МБ-1 (рис. 41б)	МБ-3 (рис. 41в)	МБ-3 (рис. 41г)	МБ-3 (рис. 41д) [167]
d_c , $\mu\text{м}$	450	450	450	450	450
d_a , $\mu\text{м}$	450	450	450	450	450
δ , $\mu\text{м}$	53	53	53	53	-
c_s (NaCl), М	0,01	0,01	0,01	0,5	0,1
c_f^c , М	1	1	3	5,5	3
c_f^a , М	1	2	1	5,5	1
каталитический слой*	КОС и АОС	АОС	КОС	КОС	КОС
k_2 , с^{-1}	0,4	0,7	1,2	0,5	1,8
k_2^* , М/с	20	80	198	165	300
β , м/ГВ	2,8	3,4	5	2,2	6,4

*указывает, в каком слое биполярной мембраны катализируется реакция диссоциации воды

Мембрана МБ-2 представляет собой биполярную мембрану, в которой катионообменный и анионообменный слои не содержат ионогенных групп с высокой каталитической активностью. В отсутствие каталитических добавок, введенных в биполярную область (например, как в работах [190,199]), эта мембрана имеет высокое рабочее напряжение, что хорошо видно из рисунка 41а.

Мембрана МБ-1 (рис. 41б) содержит третичные и вторичные аминогруппы в анионообменном слое, что обуславливает ее среднюю активность в реакции диссоциации воды. Поскольку слабоосновные ионогенные группы обладают меньшей селективностью (способностью удерживать ионы соли), чем сильноосновные, на общих вольт-амперных характеристиках этой мембраны можно увидеть предельный ток для ионов соли. Данная мембрана обладает значительной асимметрией свойств: каталитическая активность ионогенных групп в катионообменном и анионообменном слоях и их ионообменная емкость существенно различаются.

В связи с этим прямое применение разработанной модели несколько ограничено.

Мембрана МБ-3 во многом схожа с мембраной МБ-1, с той лишь разницей, что ионогенные группы в катионообменном слое более активны в реакции диссоциации воды. Результаты расчетов и экспериментальные данные, полученные для солевых растворов различной концентрации, представлены на рисунках 41в,г,д. Видно, что при правильном подборе параметров модели удается достичь хорошего согласия между экспериментальными и расчетными кривыми.

Сравнивая результаты численных расчетов с экспериментом, можно сделать вывод, что выбранные значения параметров находятся в пределах разумных предположений (за исключением случая мембраны МБ-3 в 0,5 М NaCl). Значения констант скорости увеличиваются в ряду МБ-2 < МБ-1 < МБ-3, что хорошо согласуется с известными экспериментальными и литературными данными. Значения энтропийного фактора (β) также лежат в известном из литературы диапазоне $\approx 3-6$ м/ГВ.

4.1.5 Результаты расчётов для асимметричной бислойной мембраны в растворе соли. Асимметрия заряда монополярных слоёв

Различие в обменной ёмкости монополярных слоёв обозначает различие в зарядах полимерных матриц не только по знаку, но и по абсолютной величине. Рассмотрим, как изменение обменной ёмкости одного из слоёв (катионообменного) влияет на распределение концентраций, потенциала и протекание реакции диссоциации воды вблизи межфазной границы.

При отношении концентраций фиксированных групп катионообменного и анионообменного слоёв равном 1:10 и 1:2 наблюдается асимметрия распределения напряженности электрического поля и, как следствие, профиля скорости реакции диссоциации воды (рис. 42).

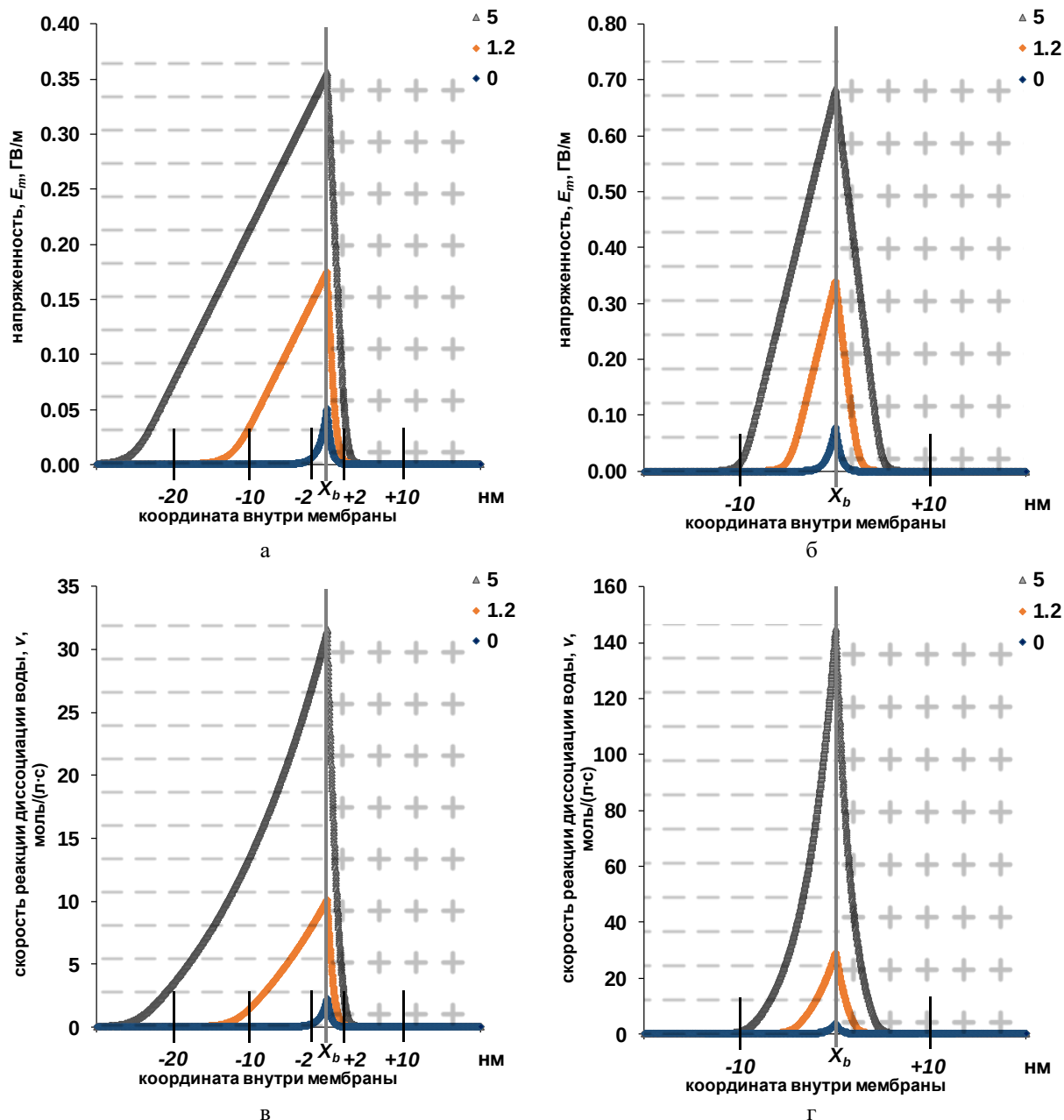


Рисунок 42 – Зависимость напряженности электрического поля (*а, б*) и скорости реакции диссоциации воды (*в, г*) от пространственной координаты вблизи точки $x = X_b$. Показан расчёт для скачков потенциала 0, 1,2 и 5 В. Для расчёта использованы значения параметров приведенные в Таблице 11, $k_2^* = 10 \text{ М/с}$, $\beta = 2,2 \text{ м/ГВ}$, $c_f^a = 1 \text{ М}$. а, в – $c_f^c = 0,1 \text{ М}$, б, г – $c_f^c = 0,5 \text{ М}$

Помимо более выраженной асимметрии напряженности электрического поля с уменьшением обменной ёмкости одного из слоёв также падает абсолютная величина как максимальной напряженности при одинаковой величине скачка потенциала, так и скорость реакции диссоциации воды. При

этом возрастает и парциальный предельный ток по ко-ионам для слоя с меньшей обменной ёмкостью (для данных расчётов – хлорид-ионы), что хорошо видно на вольтамперной характеристике (рис. 43).

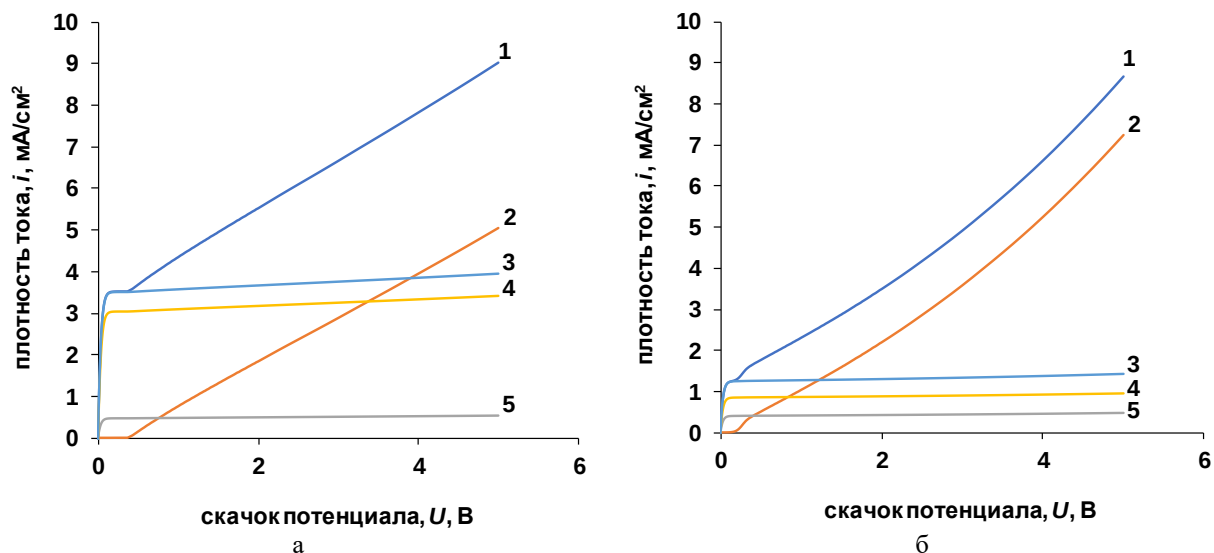


Рисунок 43 – Общие вольтамперные характеристики для систем с $c_f^c = 0,1 \text{ M}$

(а) и $c_f^c = 0,5 \text{ M}$ (б). Для расчёта использованы значения параметров,

приведенные в Таблице 11, $k_2^* = 10 \text{ M/с}$, $\beta = 4 \text{ мГВ}$.

1 – общая вольтамперная характеристика, 2 – суммарный ток по продуктам диссоциации воды, 3 – суммарный ток по ионам соли, 4 – ток по анионам соли, 5 – ток по катионам соли

Такой характер зависимости легко объясняется тем, что при снижении обменной ёмкости одного из слоёв уменьшается плотность заряда ионообменной матрицы и доннановское исключение, которое определяет количество необменносорбированных ко-ионов. Увеличение концентрации ко-ионов внутри катионообменного слоя (рис. 44) приводит к росту предельного тока по ионам соли. Также большее количество ионов соли в области межфазной границы приводит к снижению общей скорости реакции диссоциации воды, поскольку удаление переносчиков заряда из области пространственного заряда происходит при больших значениях скачка потенциала. Кроме того, снижение обменной ёмкости уменьшает величину равновесного Доннановского потенциала на межфазной границе X_b .

Расширение области пространственного заряда, вызванное снижением обменной ёмкости одного из слоёв, и уменьшение равновесного потенциала на межфазной границе приводит к снижению напряженности электрического поля, что также снижает результирующую скорость реакции диссоциации воды.

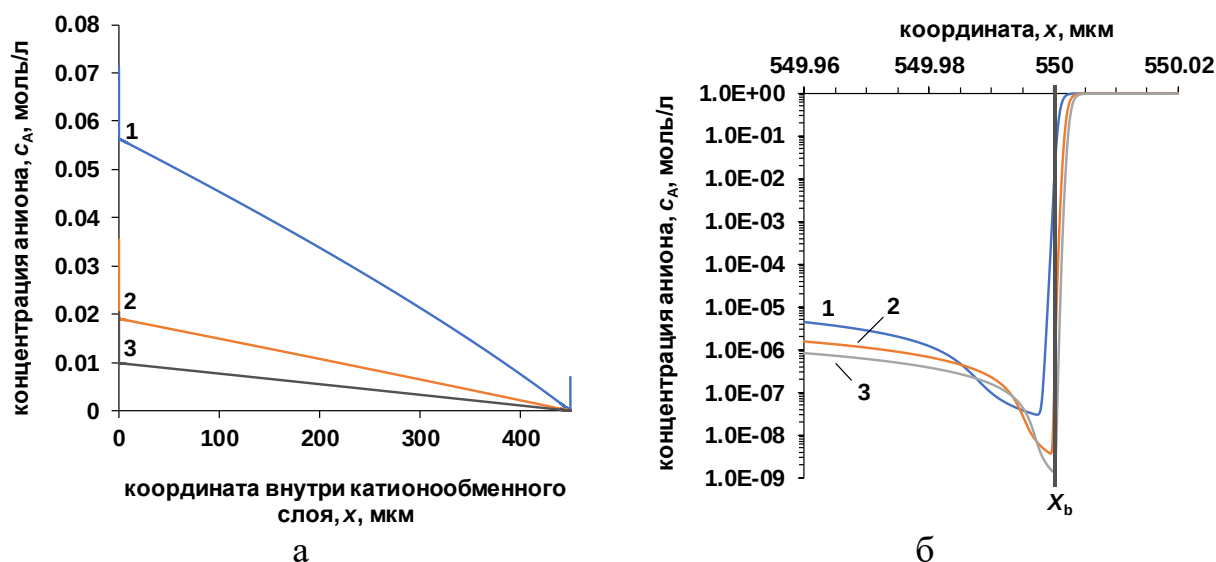


Рисунок 44 – Концентрационные профили аниона в катионообменном слое (а) и вблизи точки $x = X_b$ (б). Показан расчёт для скачка потенциала 1,2 В. Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11, $k_2^* = 10 \text{ М/с}$, $\beta = 4 \text{ м/ГВ}$.

Обменная ёмкость катионообменного слоя, моль/л: 1 – 0,1, 2 – 0,5, 3 – 1

Большая протяженность области реакции в катионообменный слой также приводит к снижению концентраций ионов водорода и гидроксила в широкой зоне вблизи межфазной границы со стороны катионообменного слоя, что особенно выражено для системы с $c_f^c = 0,1 \text{ М}$ (рис. 45 и 46).

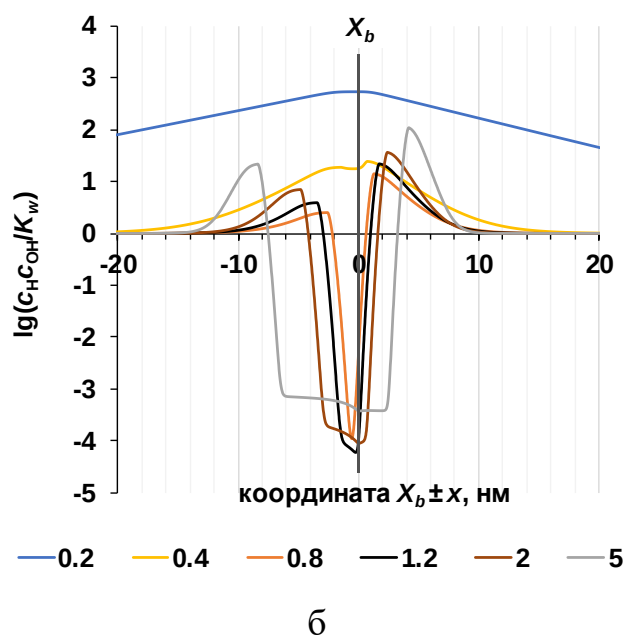
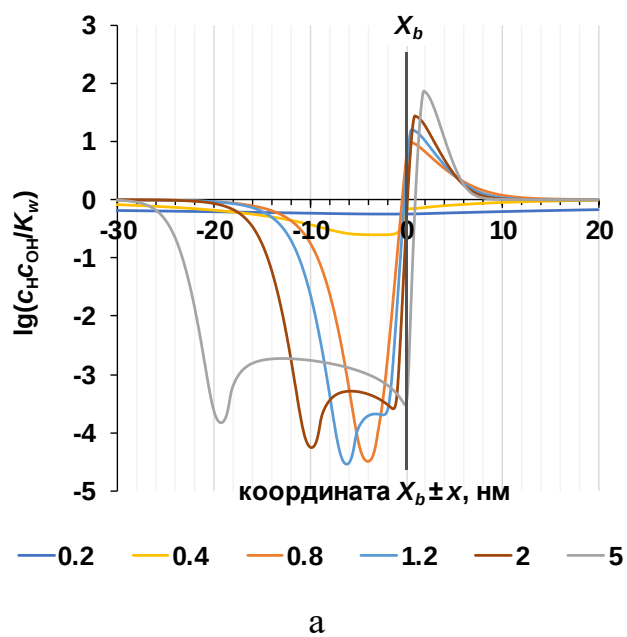
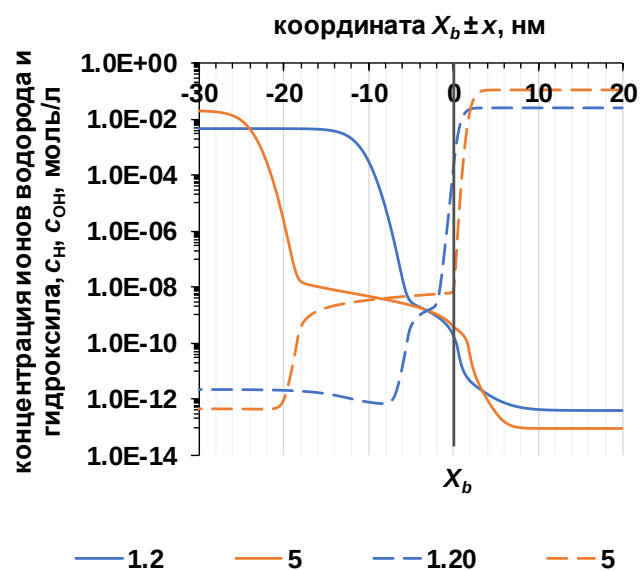
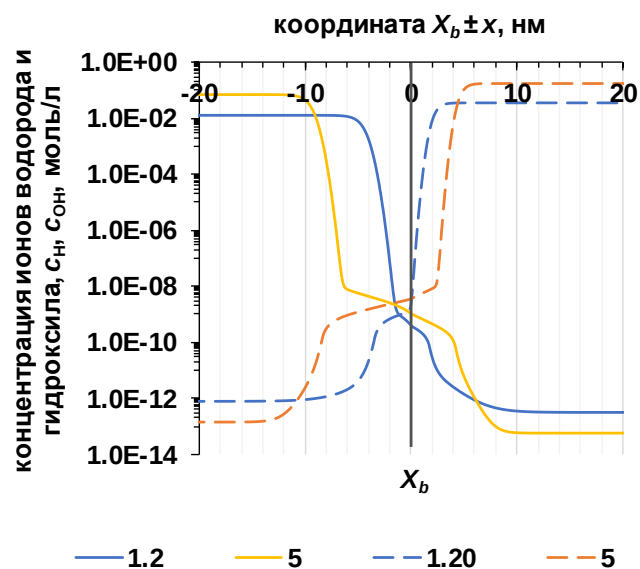


Рисунок 45 – Значение логарифма отношения произведения концентраций ионов водорода и гидроксил-ионов к равновесному значению ионного произведения воды вблизи точки $x = X_b$ для систем с $c_f^c = 0,1$ М (а) и $c_f^c = 0,5$ М (б) при различных скачках потенциала (числа в легенде). Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11, $k_2^* = 10$ М/с, $\beta = 4$ м/ГВ



а



б

Рисунок 46 – Концентрационные профили по ионам водорода (сплошные кривые) и гидроксидла (штриховые кривые) вблизи точки $x = X_b$ для систем с $c_f^c = 0,1$ М (а) и $c_f^c = 0,5$ М (б) при различных скачках потенциала (числа в легенде). Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 11, $k_2^* = 10$ М/с, $\beta = 4$ м/ГВ

4.1.6 Результаты расчётов для асимметричной бислойной мембраны в растворе соли. Асимметрия толщины монополярных слоёв

Только уменьшение толщины одного из слоёв (в данной работе катионообменного) при расчётах приводит к возрастанию предельного тока, но никак не сказывается на скорости реакции диссоциации воды и не вызывает существенных изменений в распределении плотности заряда и напряженности электрического поля на межфазной границе. Общие вольтамперные характеристики бислойных мембран с различной толщиной катионообменного слоя представлены на рисунке 47.

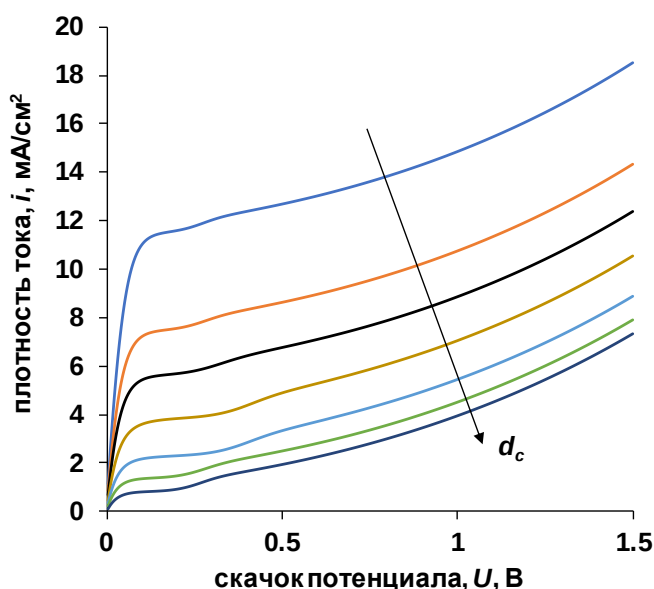


Рисунок 47 – Начальные участки общих вольтамперных характеристик бислойных мембран. Для расчёта использованы значения переменных приведенные в Таблице 11, $k_2^* = 10$ М/с, $\beta = 4$ м/ГВ.

Толщина катионообменного слоя: 10, 20, 30, 50, 100, 200, 450 мкм

Из рассчитанных вольтамперных характеристик видно, что величина предельного тока обратнопропорциональна толщине катионообменного слоя. Данный вывод совпадает с экспериментальными результатами, представленными в разделе 3.3.1 и литературными данными [305].

Величина предельного тока зависит от коэффициентов диффузии ионов (ко-ионов) соли в каждом из слоёв бислойной мембраны, а также от их концентрации. Из рисунка 36 видно, что в симметричной системе потоки ко-ионов (хлорид иона в катионообменном слое и иона натрия в анионообменном) сравнимы по величине, а незначительная разница между ними определяется разницей в коэффициентах диффузии. В случае, когда толщина одного из слоёв становится заметно меньше второго возрастает и диффузионный перенос ионов соли через этот слой. В результате концентрация ко-ионов возрастает и возрастает предельный электродиффузионный ток в системе. Парциальные токи по ионам соли показаны на рисунке 48.

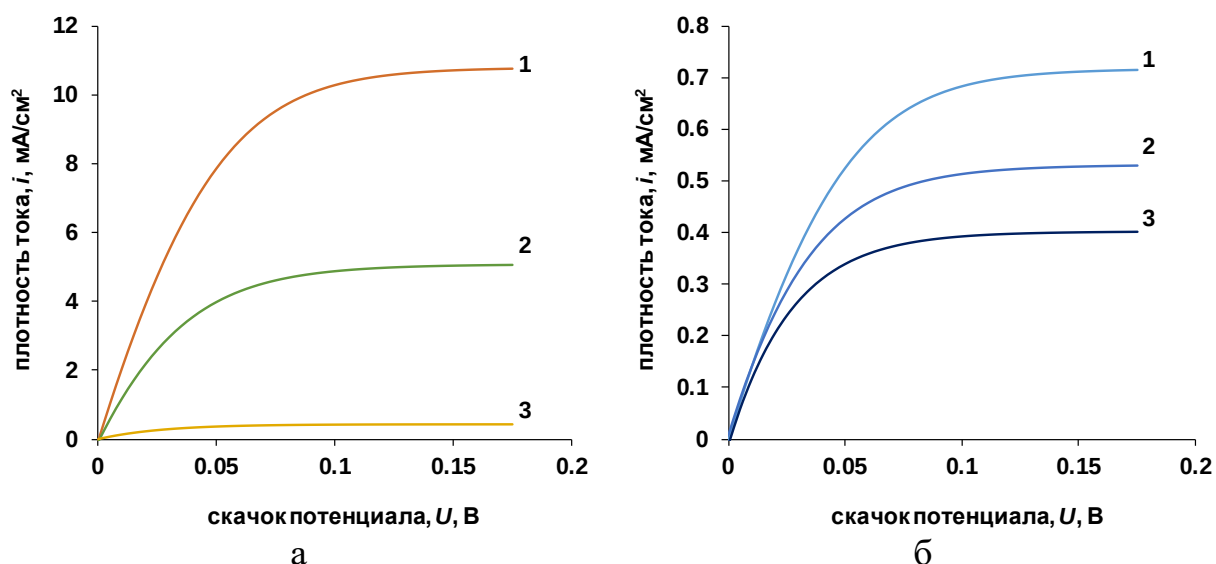


Рисунок 48 – Начальные участки парциальных по ионам хлора (а) и натрия (б) вольтамперных характеристик бислойных мембран.

Толщина катионообменного слоя, мкм: 1 – 10, 2 – 30, 3 – 450

4.1.7 Результаты расчётов для симметричной бислойной мембраны в системе «кислота-щёлочь»

При расчётах в системе кислота-щёлочь предполагалось, что катионообменный слой симметричной биполярной мембраны находится в контакте с раствором кислоты, содержащем небольшое ($1 \cdot 10^{-5}$ М) количество

ионов соли (хлорид-ионов), а анионообменный слой контактирует с раствором щёлочи, также содержащем примесь ионов соли в той же концентрации, что и в кислоте. Также предполагается, что катионообменный слой мембраны находится в H^+ -форме, а анионообменный в OH^- -форме.

Для расчётов использовались параметры системы, приведенные в таблице 15.

Таблица 15 – Исходные параметры модели для расчётов в системе «кислота-щёлочь»

Параметр модели	Обозначение	Значение
Толщина анионообменного слоя	d_a	450 микрон
Толщина катионообменного слоя	d_c	450 микрон
Толщина диффузионного слоя	δ	100 микрон
Концентрация ионов H^+ и Cl^- в кислоте; K^+ и OH^- в щёлочи	c_w	0,1 М
Концентрация ионов Na^+ в кислоте; Cl^- в щёлочи	c_s	$1 \cdot 10^{-5}$ М
Концентрация фиксированных ионов	c_f^c	2 М
	c_f^a	2 М
Коэффициенты диффузии ионов в растворе	D_C	$1,9 \cdot 10^{-5}$ см ² /с
	D_A	$2,032 \cdot 10^{-5}$ см ² /с
	D_H	$9,312 \cdot 10^{-5}$ см ² /с
	D_{OH}	$5,26 \cdot 10^{-5}$ см ² /с
Коэффициенты диффузии в мембране приняты на порядок меньшими чем в растворе		
Константа скорости рекомбинации воды	k_r	$1,3 \cdot 10^{11} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Константа скорости диссоциации воды	k_d	$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$
Ионное произведение воды	K_w	$1 \cdot 10^{-14} \text{ М}^2$

В системе кислота-щёлочь рассчитанные вольтамперные характеристики существенно отличаются от результатов, полученных в симметричной системе, описанной в разделе 4.1.2. Главным отличием является то, что, как и в эксперименте, вольтамперная характеристика биполярной мембраны монополярные слои которой находятся в H^+ и OH^-

формах выходит не из нуля, а сдвинута по оси x , на некоторую величину. При этом начальный участок рассчитанной вольтамперной кривой находится в области отрицательных токов (рис. 49). Такое поведение изучаемой системы наблюдается, когда скачок потенциала недостаточно велик чтобы скомпенсировать диффузионные потоки ионов водорода и гидроксила направленные к межфазной границе катионообменник/анионообменник, где при этом с высокой скоростью протекает реакция рекомбинации воды. Подобные результаты ранее были получены в работе Ковальчука и соавт. [332].

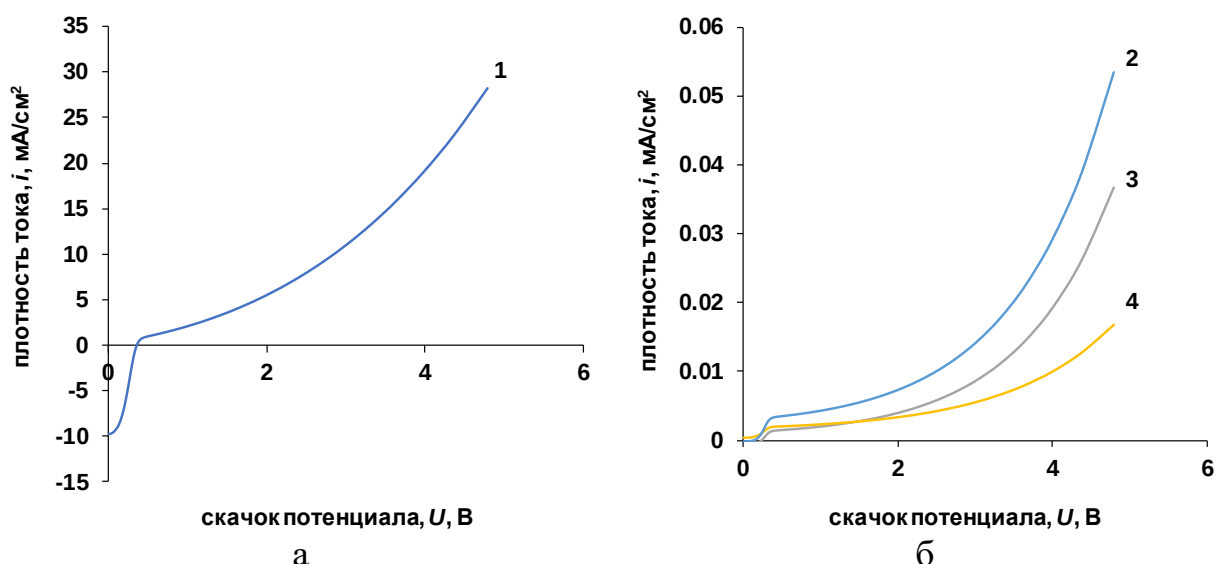


Рисунок 49 – Рассчитанная общая вольтамперная характеристика (а) и парциальные токи по ионам соли (б). Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 15. $k_2^* = 20$ М/с, $\beta = 4$ мГВ
1 – общая вольтамперная характеристика, 2 – суммарный ток по ионам соли, 3 – ток по катионам соли, 4 – ток по анионам соли

С момента начала активной диссоциации воды на биполярной границе происходит частичная компенсация рекомбинировавших ионов, которая совместно с возрастающим вкладом миграции продуктов диссоциации воды приводит к резкому, практически линейному росту ток в системе. При выходе вольтамперной кривой в область положительных токов наблюдается перегиб, который свидетельствует о замедлении процессов переноса ионов в системе.

Причиной этого замедления, как и в случае симметричной системы, рассмотренной выше, может быть расширение зоны реакции и рост локальной концентрации ионов водорода и гидроксила, что приводит к увеличению скорости протекания реакции рекомбинации воды вблизи межфазной границы катионообменник/анионообменник. Косвенно об этом свидетельствуют кривые произведения концентрации ионов водорода и гидроксила (рис. 50).

Из рисунка 50 видно, что вблизи межфазной границы локальное термодинамическое равновесие нарушается. Также, как и в случае симметричной системы по мере роста скачка потенциала в системе происходит перемещение максимума ионного произведения концентраций от межфазной границы к границам области пространственного заряда.

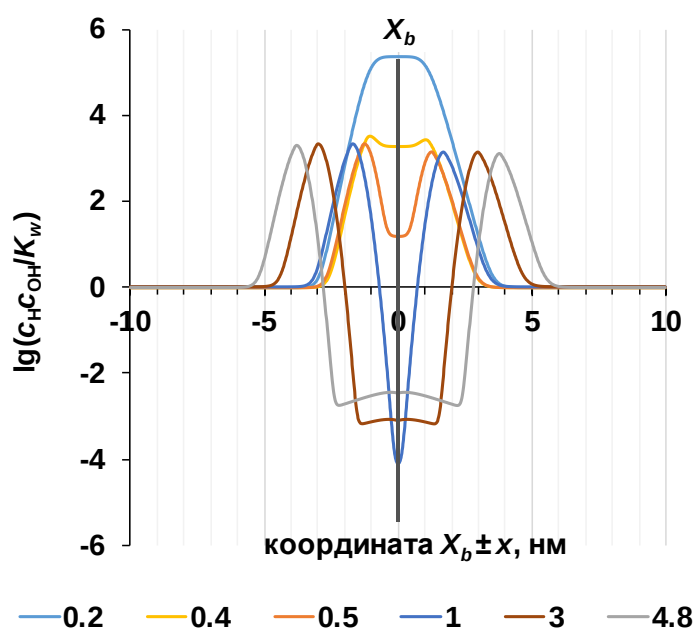


Рисунок 50 – Значение логарифма отношения произведения концентраций ионов водорода и гидроксил-ионов к равновесному значению ионного произведения воды вблизи точки $x = X_b$ при различных скачках потенциала (числа в легенде). Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 15. $k_2 = 20$ М/с, $\beta = 4$ м/ГВ

Профили скорости реакции диссоциации воды от координаты при высоких скачках потенциала принципиально не отличаются от профилей, полученных для симметричной системы, однако при малых скачках

потенциала, когда диффузионный поток ионов водорода и гидроксидла направленный к межфазной границе превышает миграционный поток, направленный в сторону раствора скорость реакции диссоциации воды принимает отрицательные значения (рис. 51). Последний факт свидетельствует о том, что вблизи межфазной границы активно происходит рекомбинация ионов водорода и гидроксидла в молекулы воды. Из рисунков 49 и 51 видно, что скорость реакции диссоциации воды растёт по мере роста скачка потенциала, до примерно 0,35 В, что соответствует участку подъёма тока на вольтамперной кривой, после чего уже при скачке потенциала 0,4 В на межфазной границе преобладает реакция диссоциации. Этому же скачку потенциала соответствует начало снижения ионного произведения концентраций ионов водорода и гидроксидла в области $X_b \pm 1$ нм. Также начиная с примерно 0,4 В наблюдается замедление прироста тока на вольтамперной характеристике.

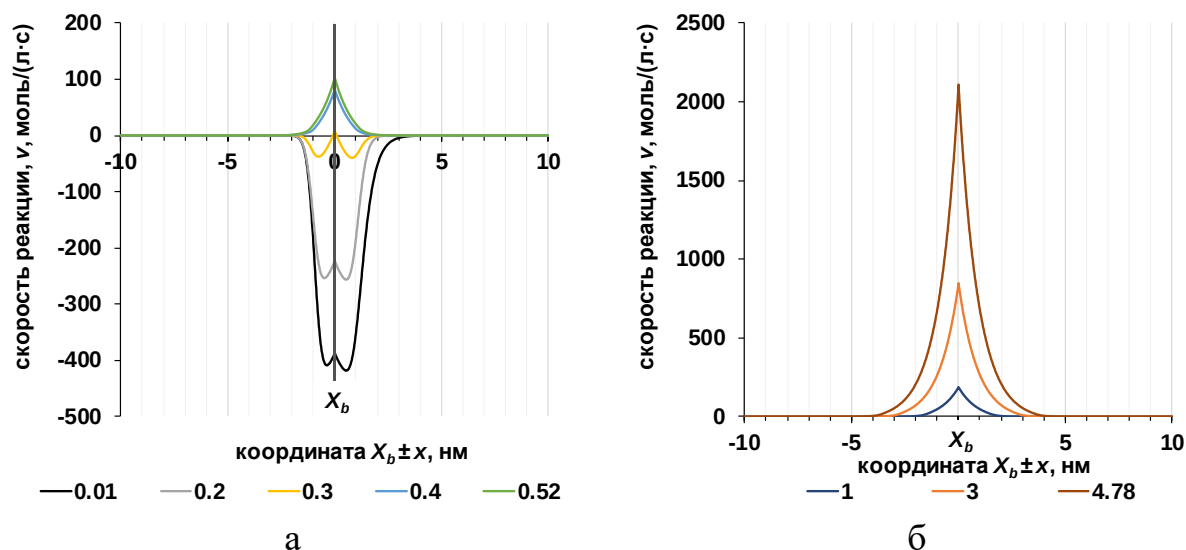


Рисунок 51 – Зависимость скорости реакции диссоциации воды от координаты вблизи межфазной границы при различных скачках потенциала (числа в легенде). Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 15. $k_2^* = 20$ М/с, $\beta = 4$ м/ГВ

4.2 Математическая модель бислойной мембраны с учётом «замедленного» протекания реакции диссоциации воды. Аналитическое уравнение вольтамперной характеристики

Используя условие протекания тока (уравнение (4.12)) выразим общий ток в системе как ток переносимый продуктами реакции диссоциации воды и ионами солей:

$$i = i_{\text{H}} + i_{\text{OH}} + i_{\text{C}} + i_{\text{A}}. \quad (4.25)$$

Введём обозначения $i_{\text{W}} = i_{\text{H}} + i_{\text{OH}}$ и $i_{\text{S}} = i_{\text{C}} + i_{\text{A}}$, тогда выражение для общего тока, протекающего в системе примет вид:

$$i = i_{\text{W}} + i_{\text{S}}. \quad (4.26)$$

Преобразуем условие протекания тока (уравнение (4.12)) с использованием уравнения Нернста-Планка (уравнение (4.3)) к следующему виду:

$$i_{\text{W}} = F(j_{\text{H}^+} - j_{\text{OH}^-}) = -F \left[D_{\text{H}} \frac{dc_{\text{H}}}{dx} - D_{\text{OH}} \frac{dc_{\text{OH}}}{dx} + (D_{\text{H}}c_{\text{H}} + D_{\text{OH}}c_{\text{OH}}) \frac{d\psi}{dx} \right], \quad (4.27)$$

$$i_{\text{C}} = -F \left[D_{\text{C}} \frac{dc_{\text{C}}}{dx} + D_{\text{C}}c_{\text{C}} \frac{d\psi}{dx} \right], \quad (4.28)$$

$$i_{\text{A}} = -F \left[D_{\text{A}} \frac{dc_{\text{A}}}{dx} - D_{\text{A}}c_{\text{A}} \frac{d\psi}{dx} \right], \quad (4.29)$$

где $\psi = \frac{F}{RT} \phi$ – безразмерный электрический потенциал.

Вместо уравнения Пуассона (уравнение (4.5)) будем использовать условие электронейтральности:

$$\sum z_i c_i \pm c_f^j = 0. \quad (4.30)$$

С учётом уравнения химического квазиравновесия (уравнение (4.6)) получим:

$$\frac{1}{c_H} \frac{dc_H}{dx} = -\frac{1}{c_{OH}} \frac{dc_{OH}}{dx} = -\frac{i_w}{F(D_H c_H + D_{OH} c_{OH})} - \frac{d\psi}{dx}, \quad (4.31)$$

$$\frac{dc_C}{dx} = -\frac{i_C}{FD_C} - c_C \frac{d\psi}{dx}, \quad (4.32)$$

$$\frac{dc_A}{dx} = \frac{i_A}{FD_A} + c_A \frac{d\psi}{dx}, \quad (4.33)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{1}{c_C + c_A + c_H + c_{OH}} \left(\frac{D_A i_C + D_C i_A}{FD_C D_A} + \frac{c_H + c_{OH}}{F(D_H c_H + D_{OH} c_{OH})} i_w \right). \quad (4.34)$$

4.2.1 Скачок потенциала в системе

Уравнения (4.31)-(4.34) в общем случае выполняется в каждом из четырёх слоёв электромембранной системы. Рассмотрим частный случай, когда ток существенно выше предельного ($i \gg i_{lim}^s$). В этом случае основными переносчиками заряда являются ионы водорода и гидроксиды – продукты диссоциации воды.

Суммарный скачок потенциала в исследуемой системе представляет собой сумму скачков потенциала на ионообменной мембране и в прилегающих диффузионных слоях:

$$\Delta\varphi = U_m + U_{\delta}^{acid} + U_{\delta}^{base}, \quad (4.35)$$

где U_m – скачок потенциала на ионообменной мембране; U_{δ} – скачок потенциала в диффузионном слое; в случае системы «кислота-щелочь» скачки потенциала в диффузионных слоях справа и слева от мембраны будут отличаться.

Скачок потенциала на бислойной мембране представляет собой сумму трёх компонентов (в случае симметричной системы): омического скачка потенциала в катионообменном и анионообменном слоях, Доннановского потенциала на межфазной границе и перенапряжения реакции диссоциации воды:

$$U_m = U_{Ohm}^c + U_{Ohm}^a + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_H^l c_{OH}^r}{K_w} \right) + \eta_b, \quad (4.36)$$

где c_H^l – концентрация протонов в растворе контактирующем с катионообменным слоем (слева от бислойной мембраны), c_{OH}^r – концентрация гидроксил ионов в растворе контактирующем с анионообменным слоем (справа от бислойной мембраны).

Если мембрана находится в системе «кислота-щёлочь», то Доннановский скачок потенциала на межфазной границе может быть рассчитан через обменные ёмкости каждого из монополярных слоёв бислойной мембраны; в солевой системе концентрация ионов водорода и гидроксила вблизи межфазной границы как правило не превышает 10^{-7} М и Доннановским потенциалом на межфазной границе можно пренебречь.

4.2.1.1 Скачки потенциала на межфазных границах

На левой межфазной границе ($x = X_l$) в соответствии с условием равенства электрохимических потенциалов (уравнение (4.11)) получим выражение для Доннановского потенциала:

$$\Delta\varphi_{x=X_l} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_i^c}{c_i} \right)_{x=X_l}. \quad (4.37)$$

На межфазной границе $x = X_b$ с учётом выполнения условия химического равновесия (уравнение (4.6)) и электронейтральности (уравнение (4.30)) означает, что в некоторой области скорость диссоциации воды равна скорости рекомбинации, что с учётом условия стационарности потоков (уравнение (4.4)) и уравнения для скорости реакции диссоциации воды (уравнение (4.22)) приводит к уравнению:

$$\frac{dj_{\text{OH}}}{dx} = \frac{dj_{\text{H}}}{dx} = k_2^* - k_r c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = \nu. \quad (4.38)$$

В полученном уравнении, также как и в уравнении (4.22) скорость реакции диссоциации воды не зависит от концентрации ионов водорода и гидроксидов, в то время как скорость рекомбинации прямо пропорциональна концентрации ионов H^+ и OH^- . В случае, если $k_2^* \gg \nu$, то полученное уравнение (4.38) сводится к выражению для локального химического равновесия (уравнение (4.6)). Однако вблизи плоскости разрыва ($x = X_b$) где изменение потоков ионов происходит скачкообразно условие химического равновесия не выполняется. Следует учесть, что толщина слоя, в котором происходит разрыв потоков очень мала и оценивается до нескольких нанометров. Таким образом можно считать, что условие

электронейтральности выполняется во всех слоях мембраны кроме очень тонкого двойного слоя на границе $x = X_b$. Поскольку толщина этого слоя как правило сопоставима с Дебаевской длиной его, вместе со слоем, в котором не выполняется локальное химическое равновесие, можно считать частью поверхности раздела катионообменник/анионообменник. Для того чтобы оценить падение потенциала в этом слое необходимо проинтегрировать уравнения потоков (4.27)-(4.29) для каждого из ионов по толщине межфазной границы и двух тонких прилегающих слоёв [332,340].

$$\Delta\varphi_{x=X_b} = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{c_i|_{x=X_b+0}}{c_i|_{x=X_b-0}} \right) + \int_{X_b-0}^{X_b+0} \frac{j_i}{z_i D_i c_i} dx. \quad (4.39)$$

Второе слагаемое в правой части уравнения (4.39) как правило намного меньше первого если отсутствует значимое сопротивление диффузии ионов через межфазную границу. В итоге уравнение (4.39) сводится к уравнению Доннана для межфазной границы $x = X_b$. Влияние замедленной химической реакции, протекающей на данной межфазной границе, будет обсуждено ниже.

На правой межфазной границе $x = X_r$ аналогично левой получаем:

$$\Delta\varphi_{x=X_r} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_i}{c_i^a} \right)_{x=X_r}. \quad (4.40)$$

Суммирование уравнений (4.37), (4.39) и (4.40) приняв $i = H$ и с учётом уравнения (4.6) получим:

$$\Delta\varphi_{Don} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_H^l c_{OH}^r}{K_w} \right). \quad (4.41)$$

4.2.1.2 Возникновение перенапряжения на межфазной границе катионообменник/анионообменник

Выражене связывающее перенапряжение биполярной области с парциальным током ионов водорода и гидроксила было получено Умновым и соавт. в работе [338]. В некоторой точке x внутри области пространственного заряда ток переносится как ионами водорода, так и гидроксил-ионами, что позволяет записать выражение для тока по продуктам диссоциации воды следующим образом:

$$i_w(x) = F \left[\left(\int_{-\lambda^{AEL}}^0 k_4 c_f^a c_{H_2O} dx + \int_0^{\lambda^{CEL}} k_2 c_f^c c_{H_2O} dx \right) - \left(\int_{-\lambda^{AEL}}^0 k_r^{AEL} c_{H^+} c_{OH^-} dx + \int_0^{\lambda^{CEL}} k_r^{CEL} c_{H^+} c_{OH^-} dx \right) \right]. \quad (4.42)$$

где λ^{AEL} и λ^{CEL} – это толщина области пространственного заряда в анионообменном слое и в катионообменном слое.

В предположении, что в области пространственного заряда отсутствуют подвижные ионы напряженность электрического поля ($E(x)$) может быть найдена в рамках приближения Шоттки [348]:

$$E(x) = \begin{cases} F c_f^a (\lambda^{AEL} + x) / \varepsilon \varepsilon_0 & -\lambda^{AEL} \leq x \leq 0 \\ F c_f^c (\lambda^{CEL} - x) / \varepsilon \varepsilon_0 & 0 \leq x \leq \lambda^{CEL} \end{cases}. \quad (4.43)$$

Зависимость толщины области пространственного заряда от потенциала может быть выражена следующим образом:

$$\lambda^{\text{AEL}} = \frac{c_f^a}{(c_f^c + c_f^a)} \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 (c_f^c + c_f^a) U^*}{F c_f^c c_f^a}}, \quad (4.44)$$

$$\lambda^{\text{CEL}} = \frac{c_f^c}{(c_f^c + c_f^a)} \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 (c_f^c + c_f^a) U^*}{F c_f^c c_f^a}}, \quad (4.45)$$

где $U^* = \Delta\varphi_0 + \eta_b$ – падение потенциала в биполярной области, включающее равновесный потенциал ($\Delta\varphi_0$) и перенапряжение биполярной области (η_b), вызванное «замедленным» протеканием химической реакции.

Максимальная напряженность электрического поля достигается в точке $x = X_b$, подставляя (4.44) и (4.45) в (4.43) получим:

$$E_m = \sqrt{\frac{2F c_f^c c_f^a U^*}{\varepsilon\varepsilon_0 (c_f^c + c_f^a)}}. \quad (4.46)$$

Заменяя переменную x на E в уравнении (4.42) с использованием условия (4.43) и предполагая, что ток рекомбинации не зависит от напряженности электрического поля и его величина остается постоянной и равной величине в отсутствии внешней поляризации получим:

$$i_w = k_\Sigma \varepsilon\varepsilon_0 \left(\int_0^{E_m(\eta_b)} e^{\beta E} dE \right) - i_r, \quad (4.47)$$

$$i_r = k_\Sigma \varepsilon\varepsilon_0 \left(\int_0^{E_m(0)} e^{\beta E} dE \right), \quad (4.48)$$

где $k_{\Sigma} = c_{\text{H}_2\text{O}}(k_{20} + k_{40})$ – это суммарная эффективная константа скорости псевдомономолекулярной реакции диссоциации воды в области пространственного заряда в отсутствии внешнего электрического поля.

Поскольку каждая из констант скоростей лимитирующей стадии (k_{20} , k_{40}) зависит от химической природы фиксированных групп участвующих в реакциях протонирования/депротонирования подобных реакциям (1.1)-(1.4), то и суммарная эффективная константа (k_{Σ}) также зависит от химической природы ионогенных групп.

Подстановка уравнения (4.48) в (4.47) с последующим интегрированием в пределах от $E_m(0)$ до $E_m(\eta_b)$ позволяет получить уравнение, которое связывает ток переносимый продуктами диссоциации воды с перенапряжением биполярной области [338]:

$$i_w = \frac{k_{\Sigma} \varepsilon \varepsilon_0}{\beta} e^{\beta E_m(\eta_b)} - i_r, \quad (4.49)$$

где

$$i_r = \frac{k_{\Sigma} \varepsilon \varepsilon_0}{\beta} e^{\beta E_m(0)}. \quad (4.50)$$

Напряженность электрического поля в отсутствии внешней поляризации ($E_m(0)$) может быть найдена как [338]:

$$E_m(0) = \sqrt{\frac{2Fc_f^c c_f^a \Delta \phi_0}{\varepsilon \varepsilon_0 (c_f^c + c_f^a)}}. \quad (4.51)$$

Величину перенапряжения биполярной области можно найти из экспериментальных данных, используя зависимость сопротивления биполярной области от плотности тока. В этом случае путём численного подбора параметров k_2 и β можно получить парциальную вольтамперную характеристику области пространственного заряда [338]. Также подбирая параметры k_2 и β и задавая ток протекающий через систему можно рассчитать величину перенапряжения биполярной области, для этого выразим напряженность электрического поля и перенапряжение следующим образом:

$$\eta_b = \frac{\varepsilon\varepsilon_0(c_f^c + c_f^a)}{\beta^2 F c_f^c c_f^a} \ln \left(\frac{(i_w + i_r)\beta}{k_\Sigma \varepsilon\varepsilon_0} \right) - \Delta\varphi_0, \quad (4.52)$$

4.2.1.3 Скачок потенциала в диффузионных слоях и омическая составляющая скачка потенциала бислойной мембраны

В случае когда бислойная (биполярная) мембрана не обладает выраженной активностью в реакции диссоциации воды возникающее перенапряжение на биполярной границе может составлять до 90 % от суммарного скачка потенциала на мембране [25]. Примерами таких мембран служат гетерогенная биполярная мембрана МБ-2 и изученные в рамках данной работы мембраны серии ВМ-а, в частности ВМ-а-30. Для мембран с выраженной активностью в реакции диссоциации воды (например, бислойные мембраны серии ВМ-ас, гетерогенная биполярная мембрана МБ-3, гомогенные промышленные биполярные мембраны) вклад перенапряжения биполярной области в общий скачок потенциала может быть сравним или даже быть меньше, чем омическое сопротивление монополярных слоёв и падение потенциала в диффузионных слоях. Для таких мембран очень важен учёт вклада последних двух факторов в общий скачок потенциала. В общем случае найти его можно решая систему уравнений (4.31)-(4.34) с граничными

условиями (4.7)-(4.12). Аналитическое решение для подобной системы было получено в работе Ковальчука и соавт. [332] для «симметричной» системы. Используем полученные выражения для описания скачка потенциала в диффузионных и монополярных слоях в случае, когда бислойная (биполярная) мембрана находится в системе «кислота-щёлочь».

Скачок потенциала в диффузионных слоях [332]:
слева от мембраны (кислота):

$$U_{\delta}^{acid} = \frac{RT}{F} (1 + 2\gamma^{acid}) \ln \left(1 + \frac{i_w \Omega \delta}{2FD_H c_0^{acid}} \right), \quad (4.53)$$

справа от мембраны (щёлочь):

$$U_{\delta}^{base} = \frac{RT}{F} (1 + 2\gamma^{base}) \ln \left(1 + \frac{i_w \Omega \delta}{2FD_{OH} c_0^{base}} \right), \quad (4.54)$$

где $\gamma^{acid} = \frac{i_s D_H}{2i_w D_C}$, $\gamma^{base} = \frac{i_s D_{OH}}{2i_w D_A}$, Ω – параметр характеризующий отношение коэффициентов диффузии ионов в растворе и мембране (принят равным 0,1), c_0^{acid} , c_0^{base} – концентрация анионов в кислоте и катионов в щёлочи в глубине раствора.

Омическое падение напряжения в монополярных слоях мембраны:
в катионообменном слое:

$$U_{Ohm}^c = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_H^{\delta}}{\sqrt{K_w}} \left[1 + \frac{c_{\delta}^{acid}}{c_H^{\delta}} \left\{ \exp \left(\frac{i_w d_c}{F c_f^c D_H} \right) - 1 \right\} \right] \right), \quad (4.55)$$

в анионообменном слое:

$$U_{\text{Ohm}}^a = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{OH}}^\delta}{\sqrt{K_w}} \left[1 + \frac{c_\delta^{\text{base}}}{c_{\text{OH}}^\delta} \left\{ \exp \left(\frac{i_w d_a}{F c_f^a D_{\text{OH}}} \right) - 1 \right\} \right] \right), \quad (4.56)$$

где c_δ^{acid} , c_δ^{base} – концентрация анионов в кислоте и катионов в щёлочи, c_{H}^δ , c_{OH}^δ – концентрация ионов водорода и гидроксила на границе раствор/катионообменный слой и анионообменный слой/раствор (точки $x = X_l$ и $x = X_r$ на рисунке (31)).

Найти c_δ^{acid} , c_δ^{base} , c_{H}^δ , c_{OH}^δ можно используя уравнения полученные в [332]:

$$c_\delta^{\text{acid}} = c_0^{\text{acid}} + \frac{i_w \Omega \delta}{2 F D_{\text{H}}}, \quad (4.57)$$

$$c_\delta^{\text{base}} = c_0^{\text{base}} + \frac{i_w \Omega \delta}{2 F D_{\text{OH}}}, \quad (4.58)$$

$$c_{\text{H}}^\delta = c_\delta^{\text{acid}} \left(\frac{1}{1 + \gamma^{\text{acid}}} + \left(\frac{c_{\text{H}}^0}{c_0^{\text{acid}}} - \frac{1}{1 + \gamma^{\text{acid}}} \right) \left(\frac{c_0^{\text{acid}}}{c_\delta^{\text{acid}}} \right)^{2(1 + \gamma^{\text{acid}})} \right), \quad (4.59)$$

$$c_{\text{OH}}^\delta = c_\delta^{\text{base}} \left(\frac{1}{1 + \gamma^{\text{base}}} + \left(\frac{c_{\text{OH}}^0}{c_0^{\text{base}}} - \frac{1}{1 + \gamma^{\text{base}}} \right) \left(\frac{c_0^{\text{base}}}{c_\delta^{\text{base}}} \right)^{2(1 + \gamma^{\text{base}})} \right). \quad (4.60)$$

Концентрация катионов соли в растворе кислоты (c_{C}^δ) и концентрация анионов в растворе щёлочи (c_{A}^δ) у поверхности соответствующих слоёв может быть найдена из следующих уравнений:

$$c_{\text{C}}^\delta = c_\delta^{\text{acid}} - c_{\text{H}}^\delta, \quad (4.61)$$

$$c_A^\delta = c_\delta^{base} - c_{OH}^\delta. \quad (4.62)$$

4.2.2 Связь парциального тока по продуктам диссоциации воды и общего тока в системе

В сверхпредельном токовом режиме, когда основными переносчиками заряда являются продукты реакции диссоциации воды потоки катионов и анионов можно связать с током по H^+/OH^- ионам (в случае если отношение c_δ^{acid} / c_f^c и c_δ^{base} / c_f^a – малы):

$$i_C = \frac{D_C}{D_{OH}} \left(\frac{c_\delta^{acid}}{c_f^c} \right)^2 i_W, \quad (4.63)$$

$$i_A = \frac{D_A}{D_H} \left(\frac{c_\delta^{base}}{c_f^a} \right)^2 i_W. \quad (4.64)$$

Полученные выражения с учётом уравнения (4.25) позволяют выразить общий ток протекающей через электромембранную систему с бислойной мембраной находящейся в сверхпредельном токовом режиме как функцию парциального тока по продуктам диссоциации воды:

$$i = i_W + i_C + i_A = i_W + \left(\frac{D_C}{D_{OH}} \left(\frac{c_\delta^{acid}}{c_f^c} \right)^2 + \frac{D_A}{D_H} \left(\frac{c_\delta^{base}}{c_f^a} \right)^2 \right) i_W. \quad (4.65)$$

В симметричной электромембранной системе, когда толщина и обменная ёмкость монополярных слоёв бислойной (биполярной) мембраны совпадают, толщины диффузионных слоёв слева и справа от мембраны равны,

а также равны начальные концентрации растворов кислоты и щёлочи, а сами кислота и щёлочь предста $c_{\delta}^{acid} = c_{\delta}^{base} = c_{\delta}$ вляют собой бинарные электролиты (например, NaOH и HCl) для упрощения примем , $c_f^c = c_f^a = c_f$, $D_w = (D_H + D_{OH}) / 2$. Получим выражение для c_{δ} :

$$c_{\delta} = c_0 + \frac{i_w \Omega \delta}{2 F D_w}, \quad (4.66)$$

вводя обозначения $K^D = \frac{\Omega \delta}{2 F D_w}$ и $D = \frac{D_C D_H + D_A D_{OH}}{c_f^2 D_H D_{OH}}$ получим кубическое уравнение:

$$i_w^3 + \frac{2}{K^D} i_w^2 + \frac{(D c_0 + 1)}{D K^{D^2}} i_w - \frac{i}{D K^{D^2}} = 0. \quad (4.67)$$

Полученное кубическое уравнение можно решить численно или используя формулу Кардано.

Для случая, когда бислойная (биполярная) мембрана находится в контакте с раствором соли величину предельной плотности тока можно найти с использованием полученного в главе 3 уравнения (3.11). Для системы «кислота-щёлочь» можно использовать выражение для предельной плотности тока полученное в [332]:

$$i_{lim}^s = i_{lim}^C + i_{lim}^A = \frac{RT}{F} \left(\frac{t_{co}^c}{R_{Ohm}^c} + \frac{t_{co}^a}{R_{Ohm}^a} \right), \quad (4.68)$$

где t_{co}^c , t_{co}^a – числа переноса ко-ионов в катионообменном и анионообменном слоях, R_{Ohm}^c , R_{Ohm}^a – омическое сопротивление катионообменного и анионообменного слоёв.

$$t_{co}^c = \frac{D_A c_\delta^{acid}}{D_C c_C^\delta + D_H c_H^\delta} \left(\frac{c_\delta^{acid}}{c_f^c} \right)^2, \quad (4.69)$$

$$t_{co}^a = \frac{D_C c_\delta^{base}}{D_A c_A^\delta + D_{OH} c_{OH}^\delta} \left(\frac{c_\delta^{base}}{c_f^a} \right)^2, \quad (4.70)$$

$$R_{Ohm}^c = \frac{RT}{F^2} \frac{d_c c_\delta^{acid}}{c_f^c (D_C c_C^\delta + D_H c_H^\delta)}, \quad (4.71)$$

$$R_{Ohm}^a = \frac{RT}{F^2} \frac{d_a c_\delta^{base}}{c_f^a (D_A c_A^\delta + D_{OH} c_{OH}^\delta)}. \quad (4.72)$$

Будем считать, что в допредельном токовом режиме реакция диссоциации воды на межфазной границе катионообменник/анионообменник не протекает, а основными переносчиками заряда являются ионы соли.

4.2.3 Верификация аналитического решения по экспериментальным данным

Для расчёта вольтамперной характеристики бислойной мембраны необходимо знать следующие параметры системы: толщину (d_c , d_a) и обменную ёмкость (c_f^c , c_f^a) монополярных слоёв, толщину диффузионных слоёв слева и справа от мембраны (δ), концентрацию соли, кислоты и щёлочи в растворах справа и слева от мембраны (c_s , c_w), коэффициенты диффузии

ионов в растворе (D_i) и отношение коэффициента диффузии иона в растворе к коэффициенту диффузии иона в мембране (для всех ионов принятое одинаковым) (Ω). Также для решения прямой задачи необходимо знать эффективную константу псевдомномолекулярной реакции диссоциации воды на биполярной границе (k_{Σ}) и энтропийный фактор (β). В случае решения обратной задачи эти два параметра находятся путём подбора.

Алгоритм решения прямой задачи:

- 1) Задать параметры системы, задать значения общего тока (i) и с помощью уравнения (4.67) рассчитать величину парциального тока по продуктам диссоциации воды (i_w);
- 2) Рассчитать величину предельного тока с использованием уравнения (3.11) для «солевой» системы или с помощью уравнения (4.68) для системы «кислота-щёлочь»;
- 3) Для токов выше предельного рассчитать скачки потенциала в диффузионных и монополярных слоях по уравнениям (4.53)-(4.56);
- 4) Рассчитать перенапряжение (η_b) с помощью уравнения (4.52);
- 5) Рассчитать суммарный скачок потенциала в электромембранной системе (U) с помощью уравнения (4.35).

Верификация аналитического решения проводилась как по известным литературным данным (вольтамперные характеристики гетерогенных биполярных мембран МБ-1, МБ-2, МБ-3), взятым из [371] и [343] (рис. 52); так и на основании экспериментальных данных приведенных в Главе 3 (рис. 53).

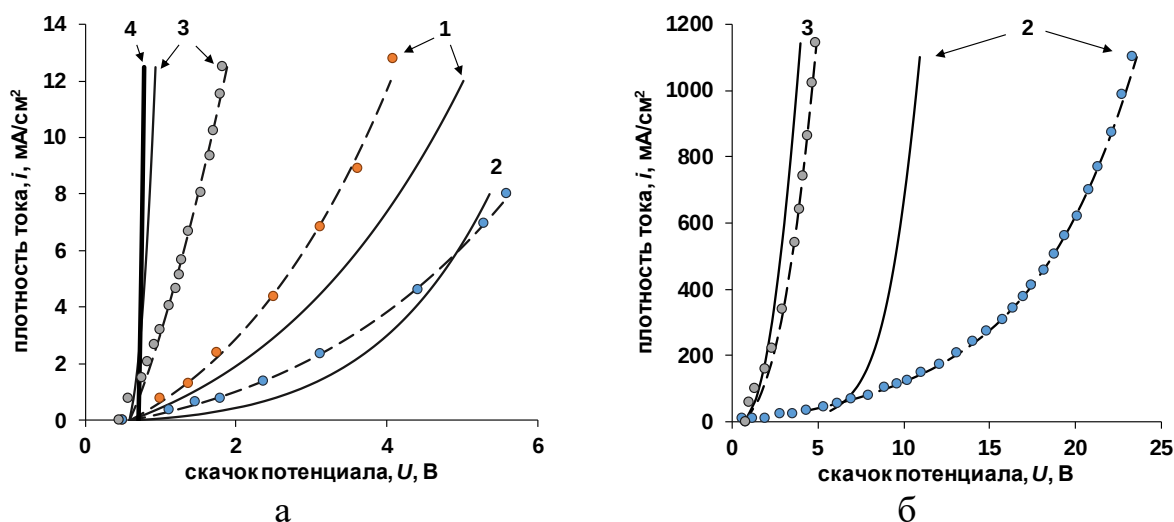


Рисунок 52 – Общие вольтамперные характеристики гетерогенных биполярных мембран, измеренные в системе «кислота-щёлочь» по данным взятым из [371] (а) и из [343] (б). Мембраны: 1 – МБ-1, 2 – МБ-2, 3 – МБ-3; 4 – расчёт для условия «быстрой» реакции диссоциации воды ($k_{\Sigma} = 10^4 \text{ с}^{-1}$). Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчёт по модели со значениями параметров β и k_{Σ} из [338], штриховые линии – расчёт с оптимальными параметрами β и k_{Σ} .

Параметры модели для рисунка (а): $c_s = 0,01 \text{ М}$; $c_w = 1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$;

для рисунка (б): $c_s = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $c_w = 0,1 \text{ М}$;

остальные параметры: $d_c = d_a = 0,45 \text{ мм}$; $c_f^c = c_f^a = 1,5 \text{ М}$; $\delta = 0,1 \text{ мм}$

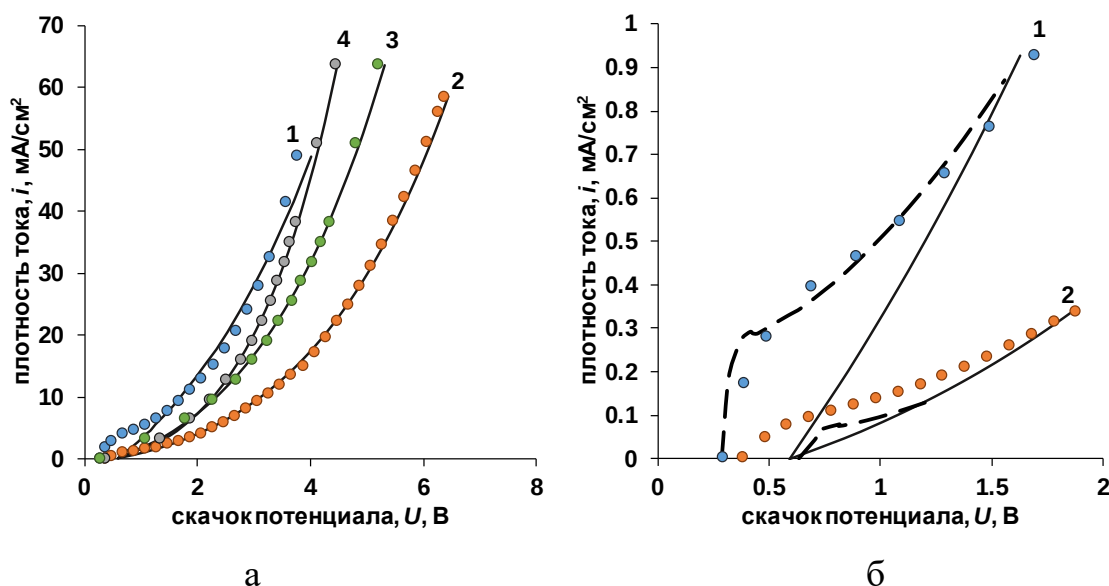


Рисунок 53 – Общие вольтамперные характеристики бислойных мембран в системе «кислота-щёлочь» (а), начальные участки вольтамперной кривой (б). Мембраны: 1 – ВМ-а-10, 2 – ВМ-а-30, 3 – ВМ-а-50, 4 – ВМ-а-70. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчёт с оптимальными параметрами β и k_{Σ} ; штриховая линия – расчёт по уравнению (4.68).

Параметры модели: $c_s = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $c_w = 0,01 \text{ М}$; $d_a = 0,45 \text{ мм}$; $c_f^c = 0,7 \text{ М}$; $c_f^a = 1,5 \text{ М}$; $\delta = 0,1 \text{ мм}$

Результаты представленные на рисунках 52 и 53 показывают некоторое расхождение между рассчитанными и экспериментальными вольтамперными характеристиками. Причиной расхождений может быть не полное соответствие принятых допущений реальным условиям функционирования как биполярных, так и бислойных мембран. Также возможно расхождение между параметрами, взятыми для расчёта и реальными величинами. Например, несмотря на большое количество исследований биполярных мембран в литературе очень редко встречаются данные об обменной ёмкости индивидуальных слоёв биполярных мембран. В качестве первого предположения обменную ёмкость монополярных слоёв принимают равной величине обменной ёмкости монополярной мембраны на основе которой получена биполярная. Однако, существуют исследования показывающие, что в бислойных и многослойных мембранах обменная ёмкость может изменяться как в большую, так и в меньшую сторону благодаря изменению плотности бислойной мембраны и частичной взаимной нейтрализации ионогенных групп в области межфазной границы [334]. Другим неизвестным фактором является строение межфазной границы. Хотя в модели принимается модель «резкой» границы, в случае гетерогенных мембран межфазная граница скорее всего имеет большую извилистость и протяженность (относительно оси перпендикулярной к поверхности мембраны). Такая модель биполярной границы обычно носит название «извилистой», а в случае наличия отдельных зёрен ионита и инертного связующего – «гетерогенной». В случае бислойных мембран также возможно образование микрополостей, содержащих раствор электролита на межфазной границе [6]. Также в литературе отсутствуют данные о гидродинамике в измерительных ячейках либо о толщине диффузионного слоя. Все эти расхождения не позволяют точно рассчитать падение потенциала в системе. Тем не менее, при высоких плотностях тока, когда $i \approx i_w$ (что легко выполняется в разбавленных растворах), расхождение

между экспериментальными данными и расчётом становится значительно меньше.

На рисунке 52, кривая 4 представляет результат расчёта, в котором реакция диссоциации воды рассматривается как «быстрая». В рассматриваемом примере значение параметра k_{Σ} принято равным 10^4 с^{-1} . Большое значение параметра k_{Σ} фактически приводит к тому, что ток по продуктам диссоциации воды становится большим уже при малых скачках потенциала, что следует из анализа уравнения (4.49), если $\eta_b \rightarrow 0$, то $i_w \sim f(k_{\Sigma})$.

Результаты подбора параметров представлены в таблице 16. В таблице также приведены литературные данные, которые использовались для расчётов вольтамперных характеристик показанных на рисунках 52 и 53.

Таблица 16 – Значения параметров β и k_{Σ} для биполярных и бислойных (асимметричных биполярных) мембран найденные с помощью модели общей вольтамперной характеристики

Мембрана	Модель парциальной ВАХ		Модель общей ВАХ	
	$k_{\Sigma}, \text{с}^{-1}$	$\beta \cdot 10^9, \text{м/В}$	$k_{\Sigma}, \text{с}^{-1}$	$\beta \cdot 10^9, \text{м/В}$
МБ-1 ¹ [338]	8,95	3,65	12,0	3,87
МБ-2 ¹ [338]	0,40	7,17	5,8	4,10
МБ-3 ¹ [338]	248	6,41	127	2,88
МБ-2 ²	0,40	7,17	222	1,58
МБ-3 ²	248	6,41	642	4,05
ВМ-а-10	3,3	5,42	11,4	4,80
ВМ-а-30	2,7	5,59	1,7	6,20
ВМ-а-50	4,5	5,33	1,1	8,47
ВМ-а-70	6,1	5,18	3,2	6,18
ВМ-ас-2К	18,2	6,27	78,7	3,12

¹результаты приведены для расчёта в системе «кислота-щёлочь» с концентрацией электролитов 0,01 М

²результаты приведены для расчёта в системе «кислота-щёлочь» с концентрацией электролитов 0,1 М

Полученные результаты показывают, что если известны параметры k_{Σ} и β отвечающие за перенапряжение реакции диссоциации воды (уравнение (4.52)), то полученное аналитическое уравнение, несмотря на ряд принятых допущений, одинаково хорошо позволяет рассчитывать вольтамперные характеристики как биполярных, так и бислойных (асимметричных

биполярных) мембран. Для определения указанных параметров в рамках подхода, предложенного Умновым и соавт. [338], необходимо три набора независимых экспериментальных данных: перенапряжение биполярной области рассчитывается на основании измерения спектров электрохимического импеданса (уравнение (2.6)); парциальный ток по продуктам диссоциации воды определяется из результатов измерения чисел переноса ионов; общая вольтамперная характеристика мембраны.

Данные приведенные в таблице 16 показывают качественное совпадение величины параметров k_{Σ} и β между двумя моделями.

Стоит отметить, что несмотря расхождения с имеющимися данными использование предложенного аналитического решения позволяет установить и провести качественное сравнение биполярных мембран между собой на основании только данных вольтамперометрии.

5 Применение бислойных мембран в допредельном токовом режиме – разделение ионов

Проблема создания ионообменных мембран с выраженной специфической селективностью является одной из старейших и главных проблем мембранной электрохимии. Тем более, что с ростом числа применений электромембранных систем в последние годы возрастает и необходимость в увеличении селективной проницаемости между противоионами и ко-ионами, а также противоионами с различными или одинаковыми (например, NO_3^- и Cl^-) зарядами. В частности, такие процессы, как проточные редокс батареи, диффузионный диализ, микробные топливные элементы и биореакторы с ионообменной мембраной, требуют высокой селективности мембран между противоионами с различными зарядами [39].

Оговоримся, что под селективностью в рамках данного раздела будем понимать преимущественный перенос одного из пары (или нескольких) ионов с одинаковым знаком заряда – катионов или анионов. В то время как обычно под селективностью ионообменной мембраны понимают её способность переносить «преимущественно» ионы одного заряда без различия между ними. В этом смысле у ионообменных мембран можно выделить зарядовую селективность (к величине заряда, например, Li^+ и Mg^{2+}), специфическую селективность (например, по химической природе ионов с одинаковым зарядом).

Sata и соавт. подробно исследовали возможности по модификации ионообменных мембран для придания им селективности по одновалентным ионам и изучали влияние модификации на результирующие характеристики процесса электролиза. Эти экспериментальные работы были обобщены в двух обзорах по анионообменным [48] и катионообменным [49] мембранам. В обзоре [372] обобщены патенты на методы получения моновалентселективных катионообменных мембран. Тема селективности

ионообменных мембран также кратко обсуждается в обзоре Рап и соавт. [373] и подробно в обзоре Лю и соавт. [39]. Ху и соавт. [374] опубликовали монографию о моновалентселективных катионообменных мембранах с акцентом на традиционные и новые методы получения/модификации этих мембран. В работе [374] приведен график компромисса между потоком ионов и селективностью проницаемости для нескольких пар одно-/двухзарядных катионов. В более общем случае, применительно к другим мембранным процессам, данный компромисс – проницаемость-селективность – хорошо известен и широко обсуждается в научной литературе, например в обзоре [375].

Возможность разделения противоионов открывает новые направления использования электродиализа – селекродиализ [119], электродиализ двойного обмена (metathesis electrodialysis) [376], а также может привести к появлению новых нишевых применений электродиализа – диминерализация молочной сыворотки [377], выделения нутриентов (в частности фосфора и фосфатов) из сточных вод [378], выделению высокочистого изолята казеина [43] и др.

Для описания селективных свойств ионообменных мембран обычно используют несколько параметров. В случае тернарных растворов (два противоиона с общим ко-ионом) широко применяются эффективные числа переноса (T_j) и коэффициент избирательной проницаемости ($P_{1,2}$) (здесь и далее будем использовать терминологию и обозначения, введенные в работе Заболоцкого и соавт. [51]):

$$T_j = \frac{z_j j_j F}{i}, \quad (5.1)$$

$$P_{1,2} = \frac{j_1 c_2^0}{j_2 c_1^0} = \frac{T_1 z_1 c_2^0}{T_2 z_2 c_1^0}. \quad (5.2)$$

Коэффициент разделения ($T_{1,2}$) позволяет установить связь между ионным составом внутри мембраны и раствором [118]:

$$T_{1,2} = \frac{\bar{c}_1 c_2^0}{\bar{c}_2 c_1^0}, \quad (5.3)$$

где $\bar{c}_j = \left(\int_0^d \bar{c}_j(x) dx \right) / d$ – усредненная по толщине мембраны концентрация иона j .

В равновесных (в отсутствии внешней поляризации) условиях ионообменное равновесие описывается уравнением Никольского:

$$\frac{\bar{c}_1^{1/z_1}}{\bar{c}_2^{1/z_2}} = K_{1,2} \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}}. \quad (5.4)$$

Если $z_1 = z_2$ и система находится в равновесии ($i = 0$), то $K_{1,2} = T_{1,2}$.

К настоящему времени в большом количестве работ были изучены зависимость эффективных чисел переноса разделяемых ионов и коэффициента избирательной проницаемости в тернарных растворах электролитов от условий электродиализного разделения с использованием изотропных (гомогенных и гетерогенных) мембран.

Gregor и Wetstone [379] экспериментально показали, что отношение эффективных чисел переноса разделяемых противоионов в тернарном электролите уменьшается с увеличением плотности тока, а коэффициент избирательной проницаемости приближается к единице.

Теоретическое описание конкурирующего переноса ионов через ионообменные мембраны началось с внутридиффузионного подхода, в котором использовались уравнения Нернста-Планка для ионообменной мембраны с условием электронейтральности [380,381]. Внутридиффузионный подход объясняет увеличение коэффициента избирательной проницаемости с

увеличением обменной емкости и толщины мембраны [382], но не объясняет его снижение с увеличением плотности тока.

Peers [383,384], а также Di Benedetto и Lightfoot [385] с использованием внешнедиффузионного подхода (уравнения переноса были записаны для диффузионного слоя) показали, что при достижении предельной плотности тока коэффициент избирательной проницаемости достигает некоторого предельного значения ($P_{1,2 \text{ lim}}$), что связано с ограниченной скоростью доставки ионов из объема раствора к поверхности мембраны.

Oren и Litan [386], и Di Benedetto и Lightfoot [387] предложили использовать смешаннодиффузионный подход. Математическая модель была разработана для системы, состоящей из трех слоев: диффузионный слой I / мембрана / диффузионный слой II. Модель включала систему уравнений Нернста-Планка, записанных для ионов как в диффузионных слоях, так и в мембране, условия протекания тока, условие электронейтральности и локальное термодинамическое равновесие (равенство электрохимических потенциалов на границах раздела мембрана/раствор). Модель позволила описать зависимость коэффициента избирательной проницаемости от плотности тока во всем диапазоне плотностей тока. На примере катионообменной мембраны АМ-С-100 в смешанном растворе, содержащем CaCl_2 и NaCl авторы [386] экспериментально зафиксировали изменение ионного состава в мембране при увеличении плотности тока. Концентрация ионов кальция в мембране уменьшалась, а концентрация ионов натрия увеличивалась, что, в свою очередь, приводило к уменьшению коэффициента избирательной проницаемости в паре $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ (увеличение селективности по однозарядным ионам Na^{+}).

Полное решение краевой задачи для трехслойной мембранной системы в тернарном электролите (противоионы 1 и 2, и общий коион 3) было получено в работах [388–390]. Авторы показали, что поведение электромембранной системы определяется безразмерным критерием подобия r :

$$r = \left(\frac{D_1 z_1 c_1^0}{\bar{D}_1 |z_1| c_3^0} + \frac{D_2 z_2 c_2^0}{\bar{D}_2 |z_2| c_3^0} \right) \frac{d|z_3| c_3^0}{\delta Q}. \quad (5.5)$$

Параметр r характеризует относительное сопротивление мембраны диффузии – отношение максимальных диффузионных потоков ионов через диффузионный слой и мембрану. При $r \rightarrow \infty$ имеет место контроль диффузии в мембране: малое падение концентрации иона в растворе достаточно для поддержания относительно высокого диффузионного потока. Случай, когда $r \rightarrow 0$ относится к полному контролю диффузии в диффузионном слое.

При больших значениях r и малой плотности тока профили концентрации ионов в мембране близки к горизонтальным, а $T_{1,2}$ и $P_{1,2}$ определяются квазиравновесными электромиграционными числами переноса в мембране ($\bar{t}_j^0$); при малых r и любых конечных плотностях тока коэффициент избирательной проницаемости определяется квазиравновесными электромиграционными числами переноса в растворе (t_j^0).

Увеличение плотности тока приводит не только к изменению ионного состава мембраны, но и к уменьшению коэффициента избирательной проницаемости $P_{1,2}$. При достижении предельного состояния коэффициент избирательной проницаемости определяется только коэффициентами диффузии и зарядами разделяемых ионов в растворе:

$$P_{1,2}^{\text{lim}} = \frac{(z_1 - z_3) D_1}{(z_2 - z_3) D_2}. \quad (5.6)$$

Эффект снижения селективности экспериментально наблюдался в ряде электромембранных систем, в том числе в системах с модифицированными мембранами [39,391–395].

При нанесении на мембрану слоя ионполимера с зарядом матрицы противоположным заряду матрицы мембраны-подложки (например,

нанесение катионита на анионит, как в бислойных мембранах серии ВМ-а) разделяемые ионы являются противоионами для мембраны-подложки, но ко-ионами для модифицирующего слоя. Поэтому данный процесс будем называть процессом разделения ко-ионов. Механизм разделения ко-ионов несколько отличается от процесса разделения противоионов. В первую очередь при разделении ко-ионов главным механизмом разделения является более сильное электростатическое взаимодействие многозарядных ионов с полимерной матрицей модифицирующего слоя и меньшее значение играет физико-химическое взаимодействие между ионами и материалом ионполимера (хотя полностью и не исключается). Вторым отличием является снижение величины предельного тока в электромембранной системе, вызванное переходом от внешнедиффузионной кинетики переноса к внутريدиффузионной (см. раздел 3.5). Как было показано в разделе 3.5 для сохранения внешнедиффузионного контроля толщина модифицирующего слоя должна составлять несколько десятков нанометров. В тоже время очевидно, что разделение будет тем эффективнее чем больше толщина модифицирующего слоя. Таким образом уже на этапе планирования дизайна бислойной мембраны для селективного разделения ко-ионов возникает необходимость поиска компромисса между общим потоком вещества и величиной коэффициента избирательной проницаемости мембраны путём задания толщины модифицирующего слоя. Отметим также, что для таких бислойных мембран характерна высокая активность в реакции диссоциации воды, что требует учёта возможности протекания реакций протонирования/депротонирования и/или осадкообразования в разделяемой смеси (подробнее об этом будет сказано в главе 6). Третьим отличием является более выраженная селективность к однозарядным ионам (большие значения коэффициентов избирательной проницаемости), что также обусловлено электростатическим характером механизма разделения.

Некоторые результаты по изучению селективности изотропных, бислойных и многослойных мембран для разделения ко-ионов приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Коэффициенты избирательной проницаемости для коммерческих и экспериментальных мембран

Разделяемые ионы (1/2)	Концентрация, c_1/c_2 , моль/л	Мембрана	Плотность тока, i , мА/см ²	$P_{1,2}$	Ссылка
Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	0,1/0,1	ACS**	-	3,61	[396]
		DMC4		7,31	
	0,01/0,01	AMX*	2	0,77	[65]
		LbL AMX		1,82	
		ACS**		2,50	
	0,1/0,1	AMX	5	1,26	[397]
			10	1,95	
			20	1,81	
		MAEM-10	5	6,5	
			10	52,4	
			20	24	
		MAEM-30	5	5,5	
			10	32	
			20	7,5	
	0,05/0,05	ASV**	2,5	6,52	[52]
		C16-0,75-pr		9,0	
	0,05/0,05	QP-P11-1	3,5	13,1±0,5	[398]
	0,05/0,05	PAES-6C-IM anion-exchange membrane	5	7,10	[399]
	0,05/0,05	PDA anion-exchange membrane	5	2,2	[400]
	0,05/0,05	PEI-QPPO	5,1	4,3	[401]
	0,05/0,05	LbL PSS/PDDA	1,6	11,5	[402]
		ASV**		4,81	
	0,05/0,05	PEI anion-exchange membrane	10	2,9	[403]
	0,05/0,05	S-rGO anion-exchange membrane	5	2,3	[57]
	0,05/0,05	D-5 anion-exchange membrane	5	11,2	[404]
		S-10 anion-exchange membrane		3,92	
	-	PQC76/DSA-0,5		10,3	[405]
		PQC76/DMA-0,5		≈ 9	

Продолжение таблицы					
Разделяемые ионы (1/2)	Концентрация, c_1/c_2 , моль/л	Мембрана	Плотность тока, i , мА/см^2	$P_{1,2}$	Ссылка
$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	0,02/0,02 0,05/0,05 0,1/0,1	s-anion-exchange membrane-18	1,7	$5,5 \pm 0,5$	[406]
			7,8	$3,6 \pm 0,4$	
			25	$2,7 \pm 0,3$	
	0,02/0,02	s-anion-exchange membrane-18	0,60 1,15 1,54 2,9	2,9 5,5 5,3 2,9	
$\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$	-	PQC76/DSA-0,5		0,98	[405]
		PQC76/DMA-0,5		≈ 1	
$\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$	0,05/0,05	CMX*	15	0,64	[64]
		CMS**		1,23	
		CSO**		1,72	
	0,05/0,05	CMX*	6,2	0,45	[407]
			9,3	0,76	
			14,3	0,85	
		CMS**	6,2	2,86	
			9,3	1,89	
			14,3	1,31	
		CMX qP2VP	6,2	3,04	
			9,3	1,19	
			14,3	1,17	

* коммерческие ионообменные мембраны

**коммерческие мембраны селективные к однозарядным ионам

Из анализа данных, приведенных в таблице 17, следует, что изотропные мембраны AMX и CMX имеют более выраженную селективность к многозарядным ионам [65,407]. Также из данных [407] следует, что с ростом плотности тока селективность к многозарядным ионам снижается, что хорошо согласуется с теорией [386]: с ростом плотности тока концентрация многозарядных ионов в мембране снижается, что приводит к снижению коэффициента избирательной проницаемости. Промышленные моновалентселективные мембраны ACS, ASV показывают достаточно широкий разброс величины коэффициента избирательной проницаемости 2,50-6,52, что, видимо, связано с различиями в условиях проведения экспериментов. Катионообменные моновалентселективные мембраны CMS и CSO имеют более близкие характеристики, лежащие в интервале 1,23-2,86. Экспериментальные мембраны, полученные разными авторами,

демонстрируют либо схожую с коммерческими образцами селективность по отношению к однозарядным ионам, либо существенно их превосходят. Мембраны МАЕМ-10 (мембрана-подложка АМХ с электроосажденным из раствора сульфированным поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксидом) при плотности тока 10 мА/см^2 , осадок на поверхности мембраны закрепляли сушкой при 60°C в течении 6 часов) показывают величину коэффициента избирательной проницаемости в диапазоне 6,5-52,4 [397]; многослойная мембрана с 10,5 слоями образованных чередованием натрия полистиролсульфоната и диаллилдиметиламоония хлорида нанесенных на мембрану-подложку АМХ имеет коэффициент избирательной проницаемости в паре хлорид/сульфат равный 11,2 [402]; мембрана D-5 (коммерческая анионообменная мембрана JMA-II-07 с поверхностным слоем из динатриевой соли 4,4-диазо-2,2-стилбендисульфокислоты пришитым фотополимеризацией, модифицирующий слой вводили выдерживанием анионообменной мембраны в растворе модификатора в течение 5 минут) показывает не только высокую селективность к хлорид иону – 11,2, но и неизменность характеристик в течение 80 часов [404]; также коэффициент избирательной проницаемости больше десяти (13,1) имеет изотропная мембрана полученная из сополимера бромметилированного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) и QUP (продукт реакции 2-(N,N-диметиламино) метилперидина с 11-бром-1-ундеканолом) [398].

Обратим внимание на работы Roghmans и соавт. [407], Jiang и соавт. [397], Голубенко и Ярославцева [406]. Во всех трёх работах зависимость коэффициента избирательной проницаемости от плотности тока проходит через максимум (отдельно отметим, что в работе [397] такая зависимость проявляется и для изотропной мембраны АМХ). Roghmans и соавт. [407] пришли к выводу, что снижение коэффициента избирательной проницаемости с ростом плотности тока связано с изменением строения модифицирующего слоя. Структурные изменения в модифицирующем слое могут вызвать

снижение плотности заряда фиксированных ионов, тем самым уменьшая электростатическое отталкивание многозарядных ионов. К возможным причинам структурных изменений происходящих с ростом плотности тока авторы [407] отнесли изменение влагосодержания модифицирующего слоя. Голубенко и Ярославцев [406] показали, что в системе с бислойной мембраной у которой модифицирующий слой имеет заряд противоположный заряду полимерной матрицы мембраны-подложки зависимость коэффициента избирательной проницаемости от плотности тока может проходить через максимум. Авторы [406] не отрицая предложенную Roghman и соавт. версию об изменении свойств модифицирующего слоя предложили иную интерпретацию причины этих изменений. Главной причиной изменений авторы [406] назвали реакцию диссоциации воды на межфазной границе катионообменник/анионообменник. В результате появления протонов часть сульфокислотных групп модифицирующего слоя может протонироваться (хотя для сульфокислотных групп протонирование не так характерно, как для фосфорнокислотных [348]), что снижает плотность заряда и электростатическое отталкивание многозарядных ко-ионов. Другим, как кажется более значимым, фактором является взаимодействие сульфат ионов с протонами, в результате чего двухзарядные сульфат ионы превращаются в однозарядные гидросульфат ионы. В этом случае в сверхпредельном токовом режиме возникает конкурентный перенос трёх видов ко-ионов в модифицирующем слое – однозарядных хлорид и гидросульфат и двухзарядных сульфат ионов.

Горобченко и соавт. [408] теоретически установили, что коэффициент избирательной проницаемости бислойной мембраны зависит не только от толщины и заряда модифицирующего слоя, но также и от состояния границы мембрана/раствор (имеется ввиду граница обедненный диффузионный слой/модифицирующий слой). Для описания преимущественной

селективности мембраны-подложки к двухзарядным ионам уравнение Нернста-Планка было записано в виде [408]:

$$j_i = -D_i \left(\left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right) \frac{dc_i}{dx} - z_i c_i \psi \right), \quad (5.7)$$

где $\left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right)$ – поправочный коэффициент учитывающий, что коэффициент активности иона в мембране не равен единице (в работе [408] для растворов и модифицирующего слоя γ_i принималось равным единице, для мембраны подложки – 1,5 для двухзарядных и 0,5 для однозарядных противоионов и 1 для ко-ионов (относительно мембраны подложки)). Введение поправочного коэффициента для коэффициента диффузии является главным отличием работы Горобченко и соавт. от работ Raghmans и соавт., Голубенко и Ярославцева, Заболоцкого и соавт. [409]. Согласно выводам полученным в [408] на зависимости коэффициента избирательной проницаемости от плотности тока существуют три участка: на первом селективность бислойной мембраны между ко-ионами задаётся свойствами мембраны-подложки; на втором – модифицирующим слоем, на этот этап приходится максимум на зависимости $P_{1,2}(i)$; на третьем участке коэффициент избирательной проницаемости определяется переносом ионов в обедненном диффузионном слое. На первых двух участках коэффициент избирательной проницаемости увеличивается и достигает максимума, после перехода к третьему участку начинается снижение и по достижении предельного электродиффузионного тока в растворе $P_{1,2} = P_{1,2}^{\text{lim}}$.

Задачей данной главы является экспериментальное исследование и теоретическое описание зависимостей коэффициента избирательной проницаемости для бислойных мембран применительно к переносу противоионов и ко-ионов (относительно модифицирующего слоя).

5.1 Разделение противоионов на бислойных мембранах

В данном разделе исследовались зависимости коэффициента избирательной проницаемости от плотности тока для бислойных мембран, полученных нанесением слоя ПФСК на поверхность гетерогенной мембраны МК-40. Толщина модифицирующего слоя составляла 5 ± 2 и 17 ± 2 микрометров (мембраны ВМ-с40-5 и ВМ-с40-17).

Для исследования распределения ионов в индивидуальных слоях мембраны отдельно были исследованы равновесные и кинетические характеристики (сорбция ионов, электропроводность, диффузионная проницаемость) для мембраны-подложки и плёнки ПФСК (толщина плёнки 410 мкм).

Вольтамперные характеристики и эффективные числа переноса ионов через мембрану (T_j) изучались методом вращающегося мембранного диска (см. раздел 2.3.5). Для определения эффективных чисел переноса ионов Ca^{2+} и Na^+ использовали следующую методику: порция рабочего раствора строго определенного объема (3 мл) вводилась в верхнюю камеру установки; концентрация смешанного раствора хлоридов кальция и натрия (концентрация хлорид-ионов) поддерживалась постоянной и равной 0,03 моль/л. Вращающийся мембранный диск включался со скоростью 100 об/мин и включался постоянный ток определенной величины. Раствор в верхней камере выдерживали определенное время, минимально достаточное для того, чтобы изменение концентрации ионов превышало 0,1 ммоль/л (порог определения) в 2-3 раза. Для разных плотностей тока это время различно, в ходе экспериментов оно варьировалось от 7 до 3 минут. Изменение концентрации ионов Ca^{2+} и Na^+ регистрировали на ионном хроматографе Аквилон Стайер.

На основании зависимостей эффективных чисел переноса ионов Ca^{2+} и Na^+ от плотности тока были рассчитаны коэффициенты избирательной проницаемости ($P_{1,2}$) по уравнению (5.2).

5.1.1 Низкие плотности тока (условие квазиравновесия ($i \ll i_{\text{lim}}$))

При низких плотностях тока, намного меньших предельного электродифузионного тока ($i \ll i_{\text{lim}}$), распределение ионов как в мембране-подложке, так и в модифицирующем слое близко к равновесным значениям. На рисунке 54 показаны изотермы ионного обмена для мембраны-подложки (МК-40) и модифицирующего слоя (ПФСК). Здесь и далее символы с верхней чертой ($\bar{}$) и верхней волной ($\tilde{}$) относятся соответственно к мембране-подложке и модифицирующему слою. Нижний индекс для ионов обозначает: 1 – Ca^{2+} , 2 – Na^{+} .

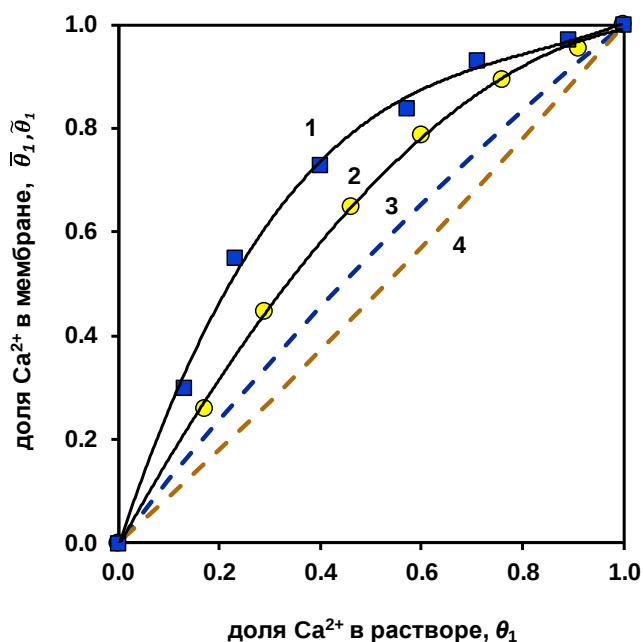


Рисунок 54 – Зависимость эквивалентной доли иона кальция в фазе мембраны от эквивалентной доли иона кальция в равновесном растворе.

Сплошная линия – расчёт по уравнению (5.4), при $\bar{K}_{1,2} = 2,75$ и $\tilde{K}_{1,2} = 1,56$; штриховая линия – расчёт для предельного случая [51]; точки – экспериментальные данные
1, 3 – МК-40; 2, 4 – ПФСК

Как видно из рисунка 54, как плёнка ПФСК, формирующая селективный слой, так и мембрана-подложка МК-40 обладают более высокой

селективностью по отношению к ионам кальция по сравнению с ионами натрия. Однако содержание ионов Ca^{2+} в мембране МК-40 выше, чем в модифицирующем слое. Из полученных данных по обменной сорбции электролита были рассчитаны константы ионного обмена $\tilde{K}_{1,2} = 1,56$ (ПФСК) и $\bar{K}_{1,2} = 2,75$ (МК-40). Как правило такое различие в поведении сульфокатионообменников связывают с разным числом переноса воды в гидратных оболочках ионов кальция и натрия.

Goswami и соавт. [410] показали, что ион кальция имеет более низкий относительный коэффициент диффузии (подвижность) в мембране Нафион-117 по сравнению с ионами натрия. По данным [410] отношение коэффициентов диффузии в мембране и растворе для Na^+ лежит в пределах 0,70-0,84, а для Ca^{2+} в пределах 0,3-0,6. Tandon и Pentauro показали, что в порах мембраны Нафион концентрация двухвалентных катионов ниже, чем концентрация одновалентных катионов [411]. Согласно Yeager [412], два фактора должны быть основной причиной более низкого содержания и подвижности ионов кальция в матрице Нафион. Во-первых, перфторированная полимерная матрица обладает более низкой плотность заряда сульфогрупп, что приводит к меньшему количеству ионов, образующих ионные пары между двухвалентными ионами и ионогенными группами. Во-вторых, отсутствие сшивки создает динамическую морфологию в объёме мембраны типа Нафион, в которой содержание воды в полимере будет в значительной степени зависеть от характеристик гидратации противоиона. Оба эти фактора приводят к небольшим отрицательным изменениям энтальпии и энтропии при ионном обмене между двухвалентными и одновалентными ионами в матрице Нафион.

Наоборот, образование ионных пар выгодно в сшитой смоле (например, КУ-2-8, которая используется в производстве мембраны МК-40) с более низким содержанием воды из-за увеличения электростатических взаимодействий. Взаимодействие между двухвалентными и одновалентными

ионами в сшитой смоле происходит с повышением энтропии. Большая часть этого прироста энтропии является результатом прироста энтропии раствора, когда двухвалентный ион заменяется двумя одновалентными ионами с гораздо меньшей энтропией гидратации. При переходе двухвалентных ионов в фазу смолы высвобождается большее количество воды, вероятно, из-за образования ионных пар, что также вызывает увеличение энтропии в системе.

Эти термодинамические факторы приводят к различию химического и «механического» состава мембран, различному внутреннему строению и различному сродству к кальцию ионообменной матрицы. С термодинамической точки зрения мембрана МК-40 должна быть более селективной по отношению к ионам кальция, тогда как ПФСК должен быть более селективным по отношению к ионам натрия.

Зависимости ионного состава модифицирующего слоя и мембраны-подложки от состава раствора в неравновесных условиях (рис. 54, кривые 3,4), показывают, что в неравновесном состоянии выраженная селективность ионообменных материалов к ионам кальция существенно снижается.

В отсутствии градиентов концентраций ионов в модифицирующем слое и мембране-подложке при больших значениях $\bar{r}$ и $\tilde{r}$ (случай когда мембрана контролирует диффузию) эффективные числа переноса ионов T_j стремятся к электромиграционным числам переноса (1,2 – противоионы, 3 – ко-ионы):

$$\bar{t}_j^0 = \frac{z_j^2 \bar{D}_j \bar{c}_j^0}{\sum_{i=1}^{i=3} z_i^2 \bar{D}_i \bar{c}_i^0}, \quad (5.8)$$

$$\tilde{t}_j^0 = \frac{z_j^2 \tilde{D}_j \tilde{c}_j^0}{\sum_{i=1}^{i=3} z_i^2 \tilde{D}_i \tilde{c}_i^0}. \quad (5.9)$$

Замена T_j на $\bar{t}_j^0$ и $\tilde{t}_j^0$ в уравнении (5.2) и подстановка уравнений (5.8) и (5.9) позволяет получить выражения для квазиравновесного коэффициента избирательной проницаемости для модифицирующего слоя ($\tilde{P}_{1,2}^0$) и мембраны-подложки ($\bar{P}_{1,2}^0$):

$$\bar{P}_{1,2}^0 = \frac{z_1 \bar{D}_1}{z_2 \bar{D}_2} \bar{T}_{1,2}^0, \quad (5.10)$$

$$\tilde{P}_{1,2}^0 = \frac{z_1 \tilde{D}_1}{z_2 \tilde{D}_2} \tilde{T}_{1,2}^0. \quad (5.11)$$

Как видно из полученных выражений (5.10) и (5.11) коэффициент избирательной проницаемости для обоих слоёв бислойной мембраны зависит от кинетических параметров (отношение коэффициентов диффузии ($\tilde{D}_1 / \tilde{D}_2$) и ($\bar{D}_1 / \bar{D}_2$)), термодинамических параметров ($\tilde{T}_{1,2}^0$ и $\bar{T}_{1,2}^0$) и отношения зарядов ионов (z).

Уравнения (5.10) и (5.11) являются точными при условии $\bar{r} \rightarrow \infty$ и $\tilde{r} \rightarrow \infty$, когда точно выполняются условия $\tilde{T}_j = \tilde{t}_j^0$ и $\bar{T}_j = \bar{t}_j^0$. При любых конечных значениях параметров $\bar{r}$ и $\tilde{r}$, кинетика переноса ионов является смешанной (контролируется как мембраной, так и диффузионным слоем) и полученные уравнения становятся приближенными.

Из соотношения Нернста-Эйнштейна можно выразить связь коэффициента диффузии противоиона в мембране и электропроводности мембраны в форме этого иона. С использованием данных кондуктометрии были найдены значения квазиравновесных коэффициентов избирательной проницаемости: $\tilde{P}_{1,2}^0 = 1,3$ (модифицирующий слой); $\bar{P}_{1,2}^0 = 3,9$ (мембрана-подложка). Это подтверждает данные, представленные на изотерме ионообменной сорбции (рис. 54): мембрана-подложка МК-40 более

селективна к ионам кальция, а модифицирующий слой обладает некоторой задерживающей способностью по отношению к ионам кальция и легче переносит ионы натрия.

Если зависимости $\tilde{T}_{1,2}^0$ и $\bar{T}_{1,2}^0$ от состава раствора близки к линейным ($\tilde{T}_{1,2}^0 \approx 1$ и $\bar{T}_{1,2}^0 \approx 1$), то значения $\tilde{P}_{1,2}^0$ и $\bar{P}_{1,2}^0$ можно найти, используя только электропроводность мембран в моноионных формах соответствующих ионов:

$$\bar{P}_{1,2}^0 \approx \frac{z_1 \bar{K}_1}{z_2 \bar{K}_2}, \quad (5.12)$$

$$\tilde{P}_{1,2}^0 \approx \frac{z_1 \tilde{K}_1}{z_2 \tilde{K}_2}. \quad (5.13)$$

Для бислойной мембраны квазиравновесный коэффициент избирательной проницаемости $P_{1,2}^0$ находятся в интервале между коэффициентами для отдельных слоев, составляющих мембрану (для исследуемой системы $1,3 < P_{1,2}^0 < 3,9$).

На рисунке 55 представлена зависимость квазиравновесных коэффициентов избирательной проницаемости $P_{1,2}^0$, рассчитанных для бислойных мембран, от безразмерной толщины модифицирующего слоя $H = \tilde{d} / (\bar{d} + \tilde{d})$.

Численное решение даёт зависимость квазиравновесного коэффициента избирательной проницаемости для бислойной мембраны от безразмерной толщины модифицирующего слоя близкую к линейной (рис. 55, кривая 1). При этом два экстремальных случая дают коэффициенты для индивидуальных слоёв: $P_{1,2}^0(0) = \bar{P}_{1,2}^0$ и $P_{1,2}^0(1) = \tilde{P}_{1,2}^0$.

Принимая зависимость линейной получим:

$$P_{1,2}^0 = \bar{P}_{1,2}^0 - H(\bar{P}_{1,2}^0 - \tilde{P}_{1,2}^0). \quad (5.14)$$

Линейный характер зависимости квазиравновесного коэффициента избирательной проницаемости от толщины модифицирующего слоя, а также возможность определения величины квазиравновесного коэффициента избирательной проницаемости отдельных слоев из их электропроводности в моноионных формах открывает возможность целенаправленного создания новых бислойных мембран, предназначенных для селективного извлечения ионов из растворов.

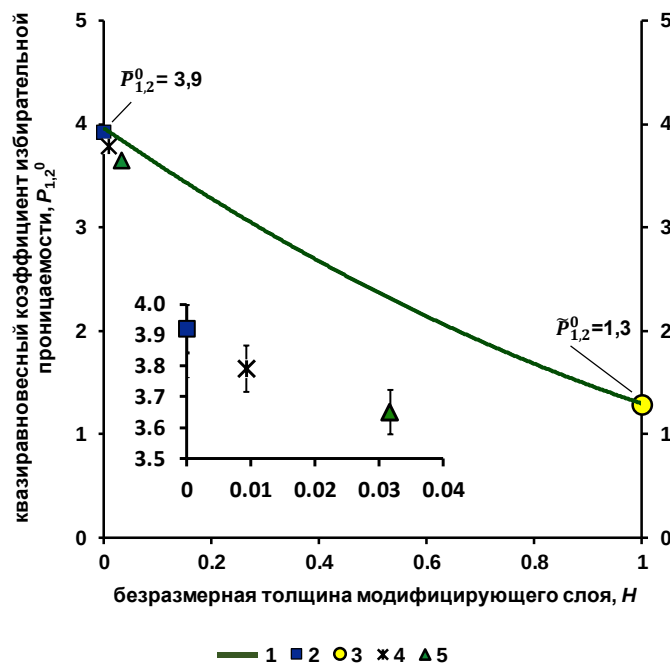


Рисунок 55 – Зависимость квазиравновесного коэффициента избирательной проницаемости от безразмерной толщины модифицирующего слоя. Линия 1 – численное решение [51]; точки – экспериментальные данные для мембран: 2 – МК-40, 3 – ПФСК, 4 – ВМ-с40-5, 5 – ВМ-с40-17

5.1.2 Высокие плотности тока (условия предельного тока ($i = i_{\text{lim}}$))

При прохождении через электромембранную систему конечного электрического тока развивается концентрационная поляризация и возникают

градиенты концентрации в диффузионных пограничных слоях, модифицирующем слое и мембране-подложке. При достижении предельного электродиффузионного состояния системы концентрации всех ионов в растворе на границе раздела обедненный диффузионный слой/модифицирующий слой становятся равными нулю, при этом концентрационные профили в диффузионных слоях, как справа, так и слева от мембраны становятся линейными.

Из условия линейности концентрационных профилей ионов в обедненном диффузионном слое и пренебрегая потоком ко-ионов через мембрану ($j_3 = 0$), получаем уравнение Пирса для парциальной предельной плотности тока (i_j^{lim}) для противоионов 1 и 2:

$$i_j^{\text{lim}} = \frac{FD_j z_j c_j^0}{\delta} \left(1 + \frac{z_j}{|z_3|} \right). \quad (5.15)$$

Предельная плотность тока одного противоиона не зависит от концентрации другого противоиона и уравнение имеет тот же вид, что и для бинарного электролита.

Используя уравнение Пирса (уравнение (5.15)) и определение коэффициента избирательной проницаемости (уравнение (5.2)), получаем формулу для предельного значения коэффициента избирательной проницаемости в системе с бислойной мембраной:

$$P_{1,2}^{\text{lim}} = \frac{i_1^{\text{lim}} c_2^0}{i_2^{\text{lim}} c_1^0} = \frac{(z_1 - z_3) D_1}{(z_2 - z_3) D_2}. \quad (5.16)$$

Предельное значение коэффициента избирательной проницаемости определяется только отношением коэффициентов диффузии разделяемых ионов в растворе и их зарядом.

Отношения коэффициентов диффузии ионов в растворе, как и в мембране, для большинства электромембранных систем (исключением является система соль/кислота) стремятся к единице. Следовательно, по сравнению с квазиравновесным ионным составом мембраны при $i \rightarrow i_{\text{lim}}$ модифицирующий слой, мембрана-подложка и бислойная мембрана в целом обогащены менее адсорбируемыми ионами (в исследуемой системе ионами Na^+).

Подтверждение потери селективности бислойных мембран МК-40М1 и МК-40М2 хорошо видно из экспериментальных данных (рис. 56).

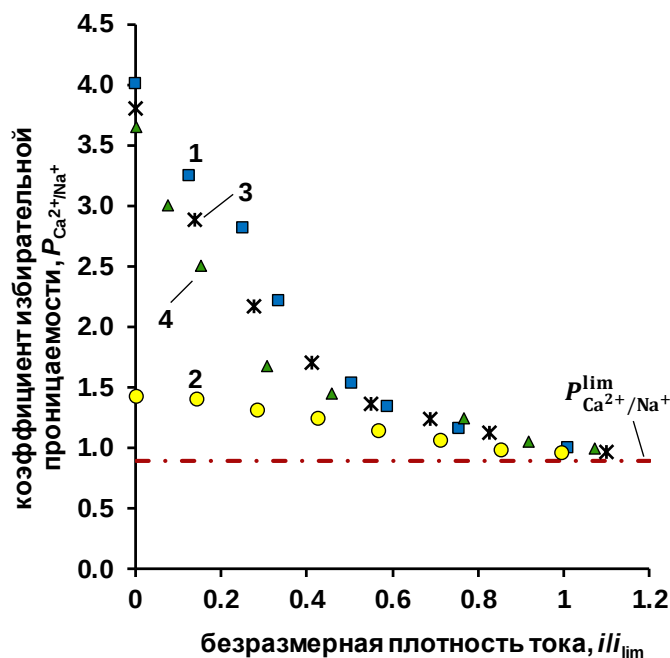


Рисунок 56 – Зависимость коэффициента избирательной проницаемости мембран от безразмерного тока для мембран: 1 – МК-40, 2 – ПФСК, 3 – ВМ-с40-5, 4 – ВМ-с40-17

Величины коэффициентов избирательной проницаемости на оси ординат соответствуют квазиравновесным значениям ($P_{1,2}^0$). Как видно зависимость $P_{1,2}(i)$ носит нелинейный характер и получить простое аналитическое выражение для описания зависимости во всём интервале токов не представляется возможным.

С увеличением плотности тока происходит перераспределение ионного состава мембраны-подложки и модифицирующего слоя. При низких плотностях тока повышение проницаемости для ионов натрия в исследуемой электромембранной системе достигается за счет наличия на поверхности бислойной мембран гидрофобной пленки-модификатора. С увеличением толщины модифицирующего слоя увеличивается и проницаемость всей мембраны для ионов натрия. При приближении к предельному состоянию селективность между противоионами для изотропной мембраны МК-40 и плёнки ПФСК, а также для бислойных мембран МК-40М1 и МК-40М2 перестают зависеть от природы и архитектуры мембраны и $P_{1,2}$ определяется только кинетическими характеристиками ионов в растворе.

5.2 Разделение ко-ионов на бислойных мембранах

5.2.1 Разделение смеси сульфата и нитрата натрия на бислойной мембране серии ВМ-а

В данном разделе приведены результаты исследований зависимости коэффициента избирательной проницаемости от плотности тока для бислойных мембран, полученных нанесением слоя ПФСК на поверхность гетерогенной мембраны МА-41. Толщина модифицирующего слоя составляла (5 ± 2) , (15 ± 2) и (40 ± 2) микрон (мембраны ВМ-а41-5, ВМ-а41-15, ВМ-а41-40). Исследования проводились в смешанных тернарных растворах сульфата и нитрата натрия в широком диапазоне плотностей тока на установке с вращающимся мембранным диском. Для получения зависимостей эффективных чисел переноса ионов через бислойную мембрану применялась та же методика, что и при изучении переноса ионов натрия и кальция (см. раздел 5.1.1). Зависимости коэффициентов избирательной проницаемости взяты из работы Ачох и соавт. [409].

5.2.1.1 Математическая модель переноса ионов в четырёхслойной электромембранной системе в растворе тернарного электролита

Для описания переноса ионов в системе была поставлена краевая задача для четырёхслойной (трёхслойной) электромембранной системы – бислойная (или изотропная) мембрана с двумя прилегающими диффузионными слоями в растворе тернарного электролита. Изучаемая система представляет собой бислойную мембрану с толщинами анионообменного и катионообменного слоёв d_a и d_c (слои 2 и 3). С обеих сторон от мембраны расположены диффузионные слои толщиной δ (слои 1 и 4).

Далее будем опираться на имеющиеся экспериментальные данные, поэтому зададим, что в системе присутствуют три вида ионов: катионы Na^+ и анионы NO_3^- и SO_4^{2-} . Растворы по обе стороны мембраны – одинаковые по своему химическому составу.

В электрическом поле мембрана ориентирована таким образом, что модифицирующий слой направлен к катоду, а мембрана-подложка – к аноду. Поток разделяемых ионов (NO_3^- и SO_4^{2-}) сначала проходит через модифицирующий слой, а затем через мембрану-подложку. Ионы натрия движутся в противоположном направлении. Направление тока совпадает с направлением переноса ионов натрия.

В каждом из четырёх слоёв перенос каждого из ионов задается уравнением Нернста-Планка для одномерного случая:

$$j_i^k = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{d\varphi}{dx} \right); \quad k=1,2,3,4; \quad i = \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Na}^+, \quad (5.17)$$

В дальнейшем при записи уравнений вводится следующее обозначение: 1 – SO_4^{2-} , 2 – NO_3^- , 3 – Na^+ .

Задается условие стационарности потоков для каждого из четырёх ионов:

$$\frac{dj_i^k}{dx} = 0. \quad (5.18)$$

Для описания зависимости электрического потенциала от плотности электрического заряда используется уравнение Пуассона:

$$\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -F \left(\sum z_i c_i \pm c_f^j \right), \quad (5.19)$$

где c_f^j – концентрация фиксированных ионов в катионообменном (c_f^c) и анионообменном (c_f^a) слоях. Для диффузионных слоёв $c_f^{k=1,4} = 0$.

Система уравнений (5.17)-(5.19) дополняется граничными условиями:
на левой границе ($x = 0$):

$$c_i(0) = c_i^0, \quad (5.20)$$

$$\varphi(0) = 0, \quad (5.21)$$

на правой границе ($x = 2\delta + d_a + d_c$):

$$c_i(2\delta + d_c + d_a) = c_i^0, \quad (5.22)$$

$$\varphi(2\delta + d_c + d_a) = U. \quad (5.23)$$

На всех межфазных границах выполняется условие равенства электрохимических потенциалов:

$$c_i(X_n - 0)e^{\varphi(X_n - 0)} = c_i(X_n + 0)e^{\varphi(X_n + 0)}, \quad (5.24)$$

где $(X_n - 0)$ – соответствует точкам слева от границы (точки 1, 3, 5); $(X_n + 0)$ – соответствует точкам справа от границы (точки 2, 4, 6); $n = l, r, b$ – граница катионообменный слой/раствор, граница анионообменный слой/раствор, граница катионообменник/анионообменник.

Ток, протекающий через систему, можно выразить через сумму потоков ионов:

$$i = F \sum_i z_i j_i. \quad (5.25)$$

Система уравнений (5.17)-(5.19) с граничными условиями (5.20)-(5.25) представляет собой краевую задачу в четырёхслойной области (рис. 57).

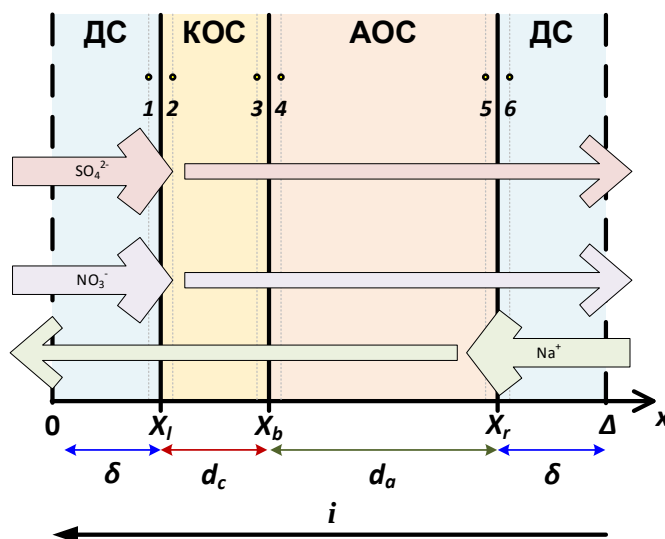


Рисунок 57 – Схематичное изображение электромембранной системы и направления, и величины потоков ионов. ДС – диффузионный слой, КОС – катионообменный слой, АОС – анионообменный слой

В модели не учитывается возможность протекания реакции диссоциации воды на межфазной границе катионообменник/анионообменник.

Задача ставится как прямая краевая задача, т. е. по известным начальным параметрам модели необходимо рассчитать вольтамперную характеристику бислойной мембраны, потоки индивидуальных ионов и концентрационные профили в каждом из слоёв. Для описания процессов переноса в изотропной мембране толщина катионообменного слоя может быть принята равной нулю, что превращает четырёхслойную задачу в трёхслойную.

Параметры, использованные для расчётов приведены в таблице 18. Нижние индексы обозначают ионы в системе: 1 – SO_4^{2-} , 2 – NO_3^- , 3 – Na^+ .

Решение краевой задачи осуществлялось в программном пакете COMSOL Multiphysics 5.5.

Таблица 18 – Исходные параметры модели

Параметр модели	Обозначение	Значение
Толщина слоя, мкм	d_a	5, 15, 40
	d_c	430
	δ	53
Концентрация ионов, М	c_1	0,0075
	c_2	0,015
	c_3	0,03
Концентрация фиксированных ионов, М	c_f^c	0,9
	c_f^a	1,3
Коэффициенты диффузии ионов в растворе, $\text{см}^2/\text{с}$	D_1	$1,03 \cdot 10^{-5}$
	D_2	$1,9 \cdot 10^{-5}$
	D_3	$1,33 \cdot 10^{-5}$
Коэффициенты диффузии ионов в катионообменном* слое, $\text{см}^2/\text{с}$	D_1^{c**}	$0,34 \cdot 10^{-7}$
	D_2^c	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	D_3^c	$1,33 \cdot 10^{-7}$
Коэффициенты диффузии ионов в анионообменном* слое, $\text{см}^2/\text{с}$	D_1^a	$3,1 \cdot 10^{-7}$
	D_2^a	$4,8 \cdot 10^{-7}$
	D_3^a	$1,33 \cdot 10^{-7}$

*коэффициенты диффузии сульфат и нитрат-ионов в отдельных слоях мембраны взяты из работы [409]

**приведено исходное значение коэффициента диффузии

5.2.1.2 Разделение сульфат- и нитрат-ионов на бислойной мембране.

Результаты экспериментов и численных расчётов

Коэффициенты избирательной проницаемости в паре сульфат/нитрат полученные для мембраны-подложки МА-41 и бислойных мембран ВМ-а41-5, ВМ-а41-15 и ВМ-а41-40 приведены на рисунке 58. Данные на рисунке 58а нормированы на экспериментально измеренную величину предельного тока, найденную из общих вольтамперных характеристик мембран. Закономерности зависимости величины предельного тока для системы с бислойной мембраной от толщины модифицирующего слоя показанные в главе 3, также выполняются и для тернарных электролитов – с ростом толщины модифицирующего слоя величина предельного тока на бислойной мембране уменьшается.

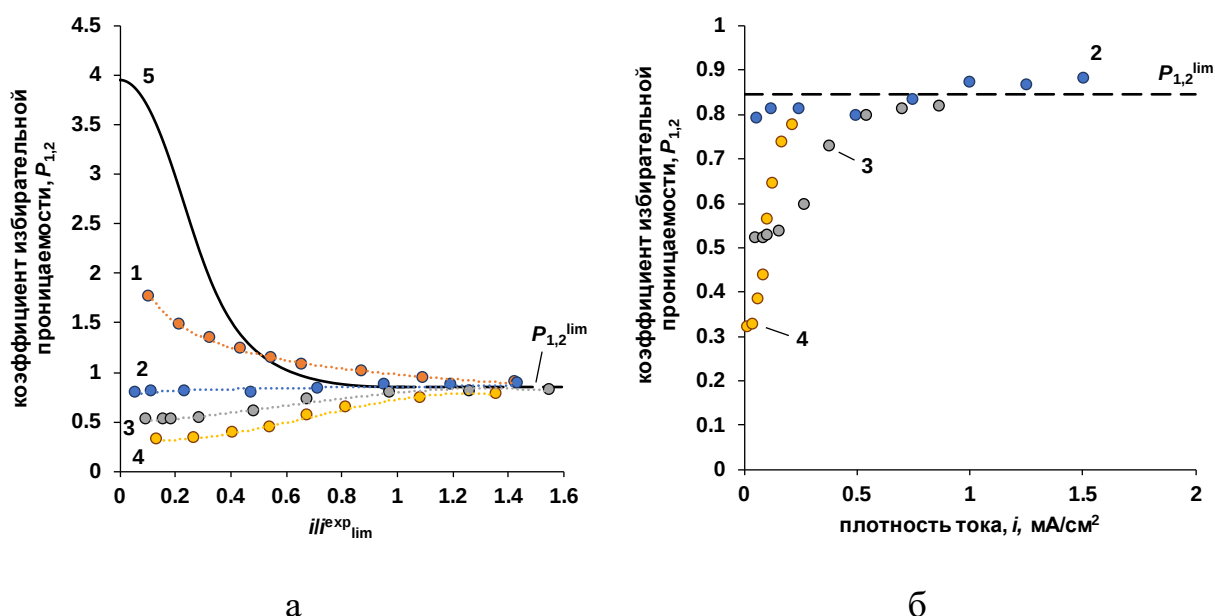


Рисунок 58 – Зависимости коэффициентов избирательной проницаемости в паре сульфат/нитрат от безразмерной (а) и размерной (б) плотности тока измеренные в растворе содержащем 0,015 М $NaNO_3$ и 0,015 М Na_2SO_4 для мембран: 1 – МА-41, 2 – ВМ-а41-5, 3 – ВМ-а41-15, 4 – ВМ-а41-40, 5 – рассчитанная зависимость для мембраны МА-41

Для мембраны МА-41 экспериментальная величина предельного тока несколько выше величины рассчитанной по уравнению Пирса [409] – 19,2 и 17,4 мА/см²; для бислойных мембран значения предельного тока составляют – 1,05, 0,56 и 0,16 мА/см².

Из рисунка 58а следует, что мембрана-подложка МА-41 в равновесных условиях и при малых плотностях тока более селективна к двухзарядным ионам. С ростом плотности тока и по мере приближения поляризующего тока к предельному электродиффузионному току селективность к сульфат ионам снижается, что согласуется с теоретическими представлениями [386] и численными расчётами (рис. 58а, кривая 5). Численное решение краевой задачи позволяет получить концентрационные профили отдельных ионов в каждом из слоёв системы, после чего можно найти среднюю концентрацию иона в мембране. В состоянии равновесия ($i = 0$) анионообменная мембрана содержит больше двухзарядных ионов, по мере роста тока происходит перераспределение концентраций одно- и двухзарядных противоионов (рис. 59).

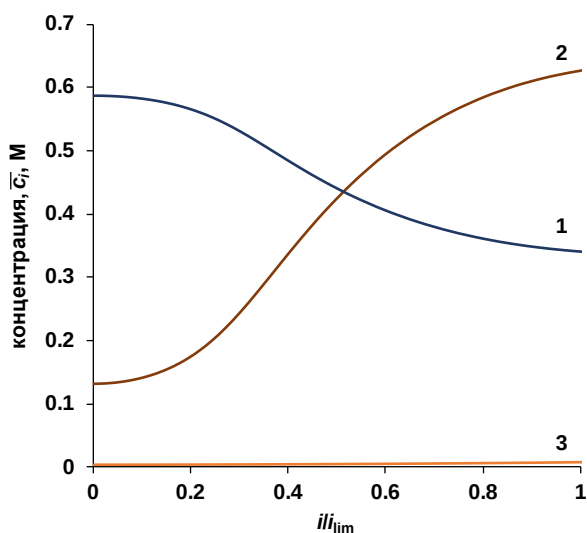


Рисунок 59 – Рассчитанные зависимости средней концентрации ионов в анионообменной мембране МА-41 от безразмерной плотности тока. При расчётах использованы значения параметров, приведенные в Таблице 18.

Ионы: 1 – SO_4^{2-} , 2 – NO_3^- , 3 – Na^+

На кривых зависимости коэффициента избирательной проницаемости в паре сульфат/нитрат для бислойных мембран наблюдается минимум (рис. 58а), после которого коэффициент увеличивается и стремится к некоторому постоянному значению, которое также близко к предельному значению коэффициента для внешнедиффузионных ограничений. Однако, величина предельного тока для данных мембран намного ниже теоретической величины предельного тока, рассчитанного по уравнению Пирса. Увеличение коэффициента избирательной проницаемости в паре сульфат/нитрат свидетельствует о снижении селективности бислойной мембраны к однозарядным ионам по мере приближения тока к предельному значению. Этот результат совпадает с результатами полученными другими авторами [406,407], и качественно совпадает с численным расчётам (рис. 60).

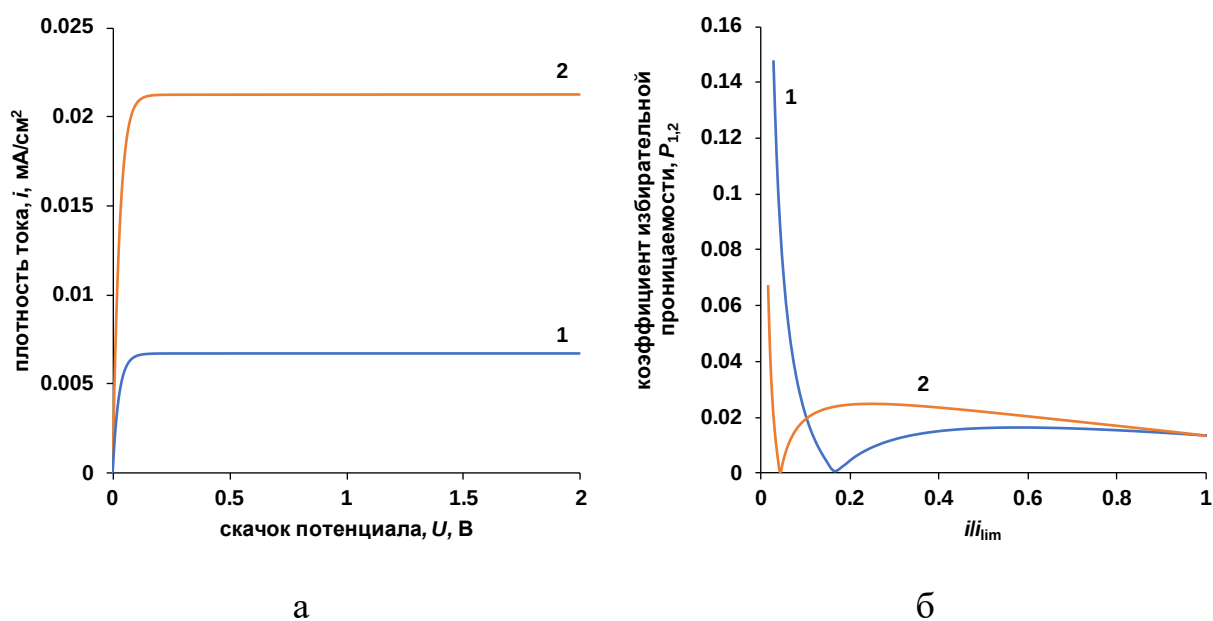


Рисунок 60 – Рассчитанные общие вольтамперные характеристики (а) и зависимости коэффициентов избирательной проницаемости в паре сульфат/нитрат от безразмерной плотности тока (б) для бислойных мембран: 1 – ВМ-а41-5, 2 – ВМ-а41-15. При расчётах использованы значения параметров, приведенные в Таблице 18

При низких плотностях тока, в условиях близких к равновесным, бислойные мембраны обладают большей селективностью по отношению к

двухзарядным ионам. Отметим, что даже в условиях близких к равновесным концентрационные профили ко-ионов в модифицирующем слое не линейны, что также отличает данный случай от случая разделения противоионов, описанного в разделе 5.1. Увеличение плотности тока приводит снижению коэффициента избирательной проницаемости по двухзарядным ионам. Поскольку концентрация и подвижность (коэффициент диффузии) однозарядных ионов в модифицирующем слое выше, чем концентрация и особенно подвижность двухзарядных ионов, то суммарный поток однозарядных ионов в системе выше, чем поток двухзарядных ионов, что и приводит к снижению коэффициента избирательной проницаемости по двухзарядным ионам. Прохождение зависимости через минимум также связано с формой концентрационного профиля ионов в модифицирующем слое мембраны. При малых токах из-за электростатических затруднений концентрация двухзарядных ионов в модифицирующем слое у границы раствор/модифицирующий слой ниже, чем у границы модифицирующий слой/мембрана-подложка (что связано с тем, что концентрация двухзарядных ионов в растворе и в мембране-подложке отличается на два порядка). Для однозарядных хлорид-ионов, на которые электростатическое отталкивание действует в меньшей степени наоборот, концентрация на левой границе (раствор/модифицирующий слой) незначительно выше, чем концентрация на межфазной границе модифицирующий слой/мембрана-подложка. Таким образом при малых токах для двухзарядных ионов диффузионный и миграционный потоки направлены в разные стороны, в то время как для однозарядных ионов оба потока совпадают по направлению. При определенном поляризующем потенциале концентрационный профиль по двухзарядным ионам «разворачивается», что приводит к увеличению суммарного потока по сульфат-ионам и росту коэффициента избирательной проницаемости.

Снижение селективности к двухзарядным ионам после прохождения максимума связано с перестроением концентрационных профилей в мембране-подложке.

При достижении предельного тока, независимо от толщины модифицирующего слоя величина коэффициента избирательной проницаемости достигает предельного значения, которое отличается от величины $P_{1,2}^{\text{lim}}$, рассчитанной по уравнению (5.16) (отметим, что во всём интервале токов бислойная мембрана остаётся селективной к однозарядным ионам, при использовании для расчётов коэффициентов диффузии ионов в отдельных слоях мембраны найденных из независимых экспериментов). Причиной снижения селективности к многозарядным ионам, как и в случае с изотропной мембраной является перестроение концентрационных профилей ионов в фазе мембраны-подложки по мере приближения тока к предельному значению, но изменения эти крайне незначительны даже для случая когда толщина модифицирующего слоя составляет пять микрометров (рис. 61).

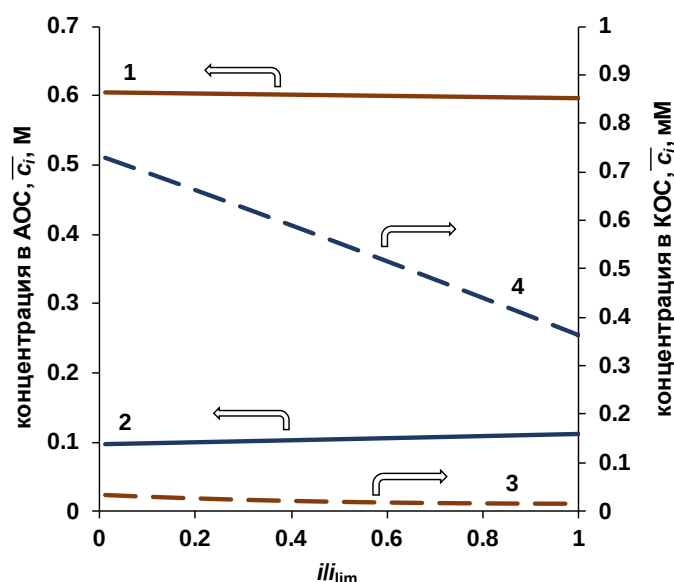


Рисунок 61 – Рассчитанные зависимости средней концентрации ионов в мембране-подложке (1, 2) и модифицирующем слое (3, 4) бислойной мембраны МА-41М1 от безразмерной плотности тока. При расчётах использованы значения параметров, приведенные в Таблице 18.

Ионы: 1, 3 – SO_4^{2-} , 2, 4 – NO_3^-

5.2.2 Удаление нитрат-ионов из модельных растворов молочной сыворотки и природных вод

Изучение кинетики денитрификации многоионных растворов электролитов проводилось с использованием лабораторного электродиализатора LabED (Глава 2, раздел 2.4). В мембранном пакете электродиализатора использовались гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 и бислойные мембраны ВМ-а-10. Для сравнения тех же условиях исследовался электродиализатор мембранный пакет которого был образован гетерогенной мембраной МК-40 и анионообменной гетерогенной мембраной Ralex АМН. Исследования проводились в циркуляционном режиме при постоянном напряжении на электродиализаторе (потенциостатический режим).

В качестве растворов использовался модельный раствор, имитирующий ионный состав молочной сыворотки, содержащий хлорид натрия и сульфат натрия (макрокомпоненты) и фосфат натрия и нитрат натрия (микрокомпоненты). В качестве модельного раствора природной воды использовался раствор содержащий хлорид и нитрат натрия, и раствор содержащий сульфат и нитрат натрия. Ионный состав растворов приведен в таблице 19.

Таблица 19 – Состав модельных растворов

Модельный раствор	Молочная сыворотка	Природная вода хлоридного класса	Природная вода сульфатного класса
Электропроводность, κ , мСм/см	39	0,63	0,63
рН	6,5	6,5	-
Хлориды, моль/л	0,3	0,01	-
Сульфаты, моль/л	0,022	-	0,005
Дигидрофосфаты, моль/л	0,105	-	-
Нитраты, моль/л	0,005	0,001	0,001
Натрий, моль/л	0,445	0,011	0,011

Концентрации ионов определялись на ионном хроматографе Стайер. На основании полученных зависимостей концентраций ионов от времени процесса электродиализа рассчитывались потоки и выходы по току по всем компонентам.

Анализ полученных данных показал, что бислойные мембраны обладают повышенной селективностью по отношению к нитрат ионам по сравнению с другими ионными компонентами раствора. Так для бислойных мембран средний коэффициент избирательной проницаемости в паре нитрат/хлорид составляет 1,8, в паре нитрат/сульфат составляют 1,40, в паре нитрат/дигидрофосфат – 3,0 и только в паре нитрат/сульфат коэффициент избирательной проницаемости в среднем ниже единицы – 0,9 (рис. 62а). Для мембраны-подложки Ralex AMH среднее значение коэффициент избирательной проницаемости в паре нитрат/хлорид составляет 0,8, нитрат/дигидрофосфат – 2,2, нитрат/сульфат – 0,8 (рис. 62б).

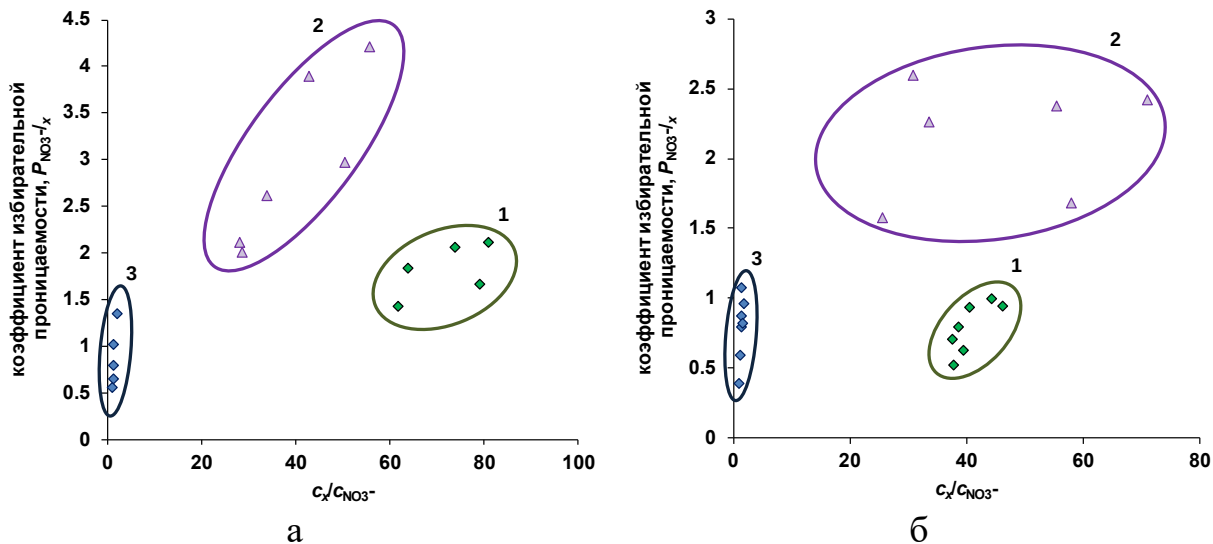


Рисунок 62 – Зависимость коэффициента избирательной проницаемости от соотношения концентраций ионов ходе электродиализа с использованием бислойных мембран VM-a-10 (а) и Ralex AMH (б) для пар ионов: 1 – нитрат/хлорид, 2 – нитрат/дигидрофосфат, 3 – нитрат/сульфат

Большой разброс значений коэффициентов избирательной проницаемости связан с непрерывно изменяющимся составом раствора в

процессе электродиализа. Помимо общего удаления солей также из-за значительной разницы в концентрациях компонентов и селективности мембран к ним происходит перераспределение долей макро- и микрокомпонентов в растворе.

При изучении денитрификации раствора, моделирующего природные воды, изучались характеристики с использованием трёх анионообменных мембран: бислойной ВМ-а-10, анионообменных Ralex АМН и МА-40. При обработке раствора содержащего смесь нитрата натрия и хлорида натрия для всех мембран наблюдается некоторое снижение выхода по току по хлориду натрия в ходе процесса электродиализа. Этот эффект вызван присутствием двух сортов анионов в растворе, что приводит к их конкурирующему переносу через анионообменную мембрану. Особенно сильно этот эффект выражен для ВМ-а-10, что связано с её большей селективностью к нитрат ионам по сравнению с другими исследованными мембранами. Коэффициенты избирательной проницаемости для изученных мембран при 15-20-ти кратном избытке хлорид ионов составляют 1,7, 1,5 и 1,2 для мембран ВМ-а-10, Ralex АМН и МА-40 (рис. 63).

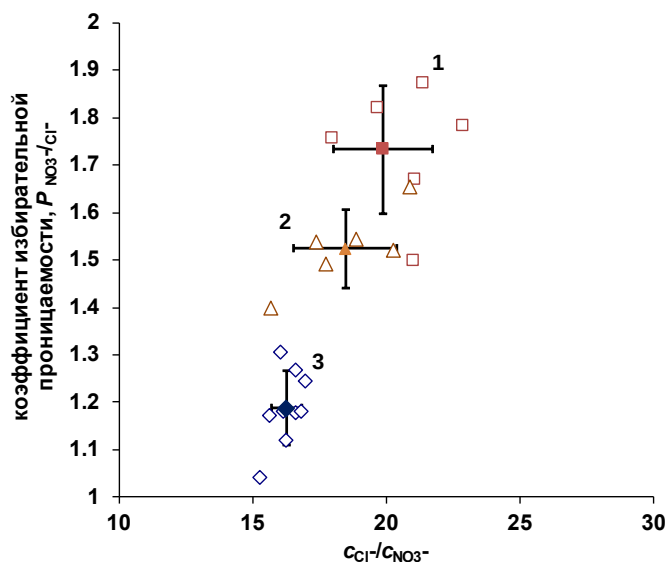


Рисунок 63 – Зависимость коэффициента избирательной проницаемости в паре нитрат/хлорид от отношения концентраций хлорид/нитрат для мембран: 1 – ВМ-а-10, 2 – Ralex АМН, 3 – МА-40. Закрашенными точками показаны средние значения коэффициентов

При изучении зарядовой селективности (раствор содержащий сульфат и нитрат натрия) анизотропные бислойные мембраны проявляют существенно большую селективность по отношению к однозарядным ионам. При обработке раствора содержащего смесь сульфата натрия и нитрата натрия наблюдается резкое падение выхода по току по сульфату натрия на бислойной мембране. Величина коэффициента избирательной проницаемости в паре нитрат/сульфат для бислойной мембраны составила 2,5, в то время как для мембран Ralex AMH и MA-40 наблюдается большая селективность к сульфат иону (значение коэффициента избирательной проницаемости для Ralex AMH составляет 0,6, для MA-40 – 0,4).

5.2.3 Разделение гидроксил ионов и анионов карбоновых кислот

При получении органических кислот путём ферментации биомассы (как правило побочных продуктов пищевых производств) [413] одним из этапов выделения является перевод кислот в растворимое состояние. Для достижения этого смесь содержащую органические кислоты нейтрализуют избытком щёлочи, получая хорошо растворимые в воде соли натрия или калия. Для дальнейшего выделения индивидуальных органических кислот могут использоваться различные методы, например, нейтрализация раствора солей с использованием сильной кислоты или переработка биполярным электродиализом [414]. Как при дозировании кислоты, так и в биполярном электродиализе избыток гидроксил ионов в растворе приводит к избыточным затратам ресурсов и энергии.

В работе [415] авторы использовали бислойную мембрану BM-a-SPEEK (модифицирующий слой – плёнка сульфированного поли(эфир эфир)кетона толщиной 30 микрон, см. Главу 2) для разделения нафтенных кислот и избытка щёлочи. В результате применения бислойной мембраны удаётся в пять раз (с 10 до 50) повысить коэффициент избирательной проницаемости к

гидроксил ионам и предотвратить отравление мембраны нафтенат анионами (подробнее об отравлении мембран нафтенат анионами см. раздел 7.2).

С использованием вращающегося мембранного диска (методика эксперимента описана в разделе 2.3.5) были исследованы коэффициенты избирательной проницаемости в паре гидроксил ион/анион карбоновой кислоты для бислойной мембраны BM-a-SPEEK и мембраны подложки Ralex AMH. Для исследования были выбраны карбоновые кислоты различной основности – уксусная, янтарная, лимонная, этилендиаминтетрауксусная. Исследования проводились на растворе, содержащем 0,05 моль-экв/л анионов соответствующей кислоты и гидроксид натрия, концентрация которого подбиралась так, чтобы обеспечить 0,01 М избыток гидроксил ионов.

Результаты исследований представлены на рисунке 64.

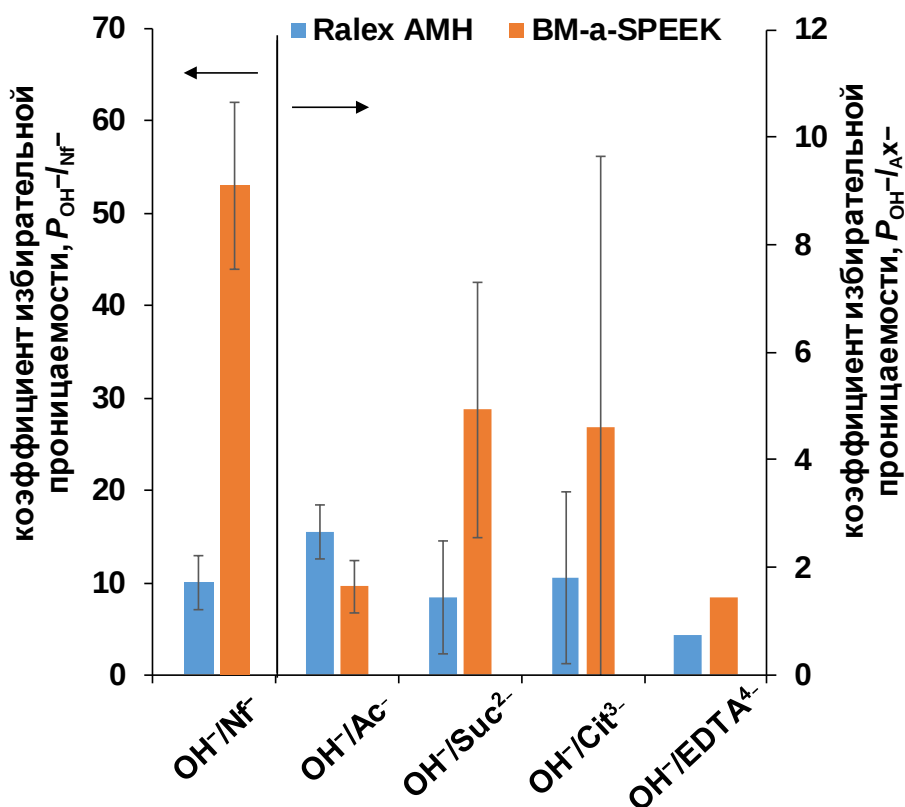


Рисунок 64 – Значение коэффициента избирательной проницаемости в паре гидроксил-ион/анион карбоновой кислоты для мембран Ralex AMH и BM-a-SPEEK. На графике приведены средние значения коэффициентов полученные при допредельных токовых режимах для каждой из электромембранных систем

Как видно из рисунка во всех изученных электромембранных системах содержащих смесь из анионов органической кислоты и гидроксил-иона исходная мембрана Ralex АМН в допроедильном токовом режиме обладает большей селективностью по отношению к анионам кислоты. Величина коэффициентов избирательной проницаемости для всех систем лежит в пределах 1,5-3,0 с учётом погрешности определения концентрации. В случае ионной пары гидроксил-ион/смесь анионов нафтенных кислот (OH^-/Nf^-) значение коэффициента может достигать 10, что, видимо, связано с низкой подвижностью органических анионов содержащих пента и гексациклические алифатические заместители (подробнее строение нафтенных кислот рассмотрено в разделе 7.2).

Нанесение слоя СПЭЭК практически во всех случаях приводит к увеличению коэффициента избирательной проницаемости, то есть к увеличению потока гидроксил-ионов через бислойную мембрану. Таким образом низкая исходная подвижность органических анионов в анионообменной мембране дополняется снижением их концентрации благодаря электростатическому барьерному эффекту, который оказывает катионообменная плёнка. Исключением является система гидроксил-ион/ацетат-ион, для которой наблюдается увеличение селективности мембраны к анионам органической кислоты. Такой же эффект наблюдается и при использовании плёнки ПФСК (см. раздел 6.1.2) [416]. Возможным объяснением наблюдаемого роста селективности бислойной мембраны к ацетат-ионам может быть специфическое взаимодействие анионов с фиксированными группами мембраны.

6 Применение бислойных мембран в «смешанном» токовом режиме

6.1 Реакционное разделение смеси сильного и слабого электролита

При электродиализной переработке растворов, содержащих «амфолиты», т.е. соединения способные присоединять или отдавать протоны, химический состав раствора может изменяться протекания реакций протонирования/депротонирования с их участием вблизи поверхности ионообменной мембраны. Сама мембрана может являться как непосредственно источником протонов или гидроксил ионов, возникающих в результате процесса диссоциации воды на межфазной границе мембрана/раствор при плотностях тока превышающих предельный ток [146,147,158], так и служит средством доставки этих ионов из смежной камеры или выводить их из своей фазы в результате доннановского исключения ко-ионов, которые появляются в результате протекания равновесных химических реакций уже в фазе мембраны. Последний фактор получил как теоретическое, так и экспериментальное подтверждение. Белашова и соавт. [417] показали, что дигидрофосфат ион переходит в монофосфат ион при переносе через анионообменную мембрану. Рыбалкина и соавт. [418], а также Сколотнева и соавт. [419] показали, что схожий механизм реализуется и для иона аммония. В указанных работах депротонирование дигидрофосфат иона и иона аммония протекало из-за резкого изменения (увеличения) показателя pH при переходе из фазы раствора в фазу мембраны, а протон под действием доннановского исключения удаляется во внешний раствор.

Шапошник и Елисеева в работе [420] показали, что возможно использование способности мембраны к диссоциации воды для разделения смесей аминокислот с солями. Согласно теории Бренстеда аминокислоты могут реагировать и как кислоты и как основания отщепляя или присоединяя протон в зависимости от показателя pH. Данные реакции протолиза могут

изменять не только величину массопереноса аминокислоты, но и его направление. Ионы водорода и гидроксила могут взаимодействовать с цвиттер-ионами аминокислот переводя их в форму положительно (катион) или отрицательно (анион) заряженных частиц. При этом образующиеся ионы имеют тот же заряд, что и фиксированные группы ионообменной мембраны, рядом с которой они образуются (например, цвиттер-ион $\text{Gly}^{\pm}$ превращается в анион Gly^{-} при взаимодействии с гидроксил ионом вблизи с поверхностью катионообменной мембраны). В результате таких превращений вновь образовавшиеся частицы переносятся электрическим полем от поверхности мембраны вглубь раствора. Этот эффект авторы [420] назвали «барьерным», поскольку он препятствует переносу аминокислоты из камеры обессоливания электродиализатора. На основании этого эффекта возможно разделение смесей аминокислот, поскольку они обладают различными константами ионизации. Так в работе [420] коэффициент разделения глицина и аргинина составил 25; в работе [421] для смеси глицин-сахароза – 40; в работе [422] для смесей гистидин-тирозин и аргинин-тирозин – 22 и 42 соответственно.

В работах [420–422] применялся сверхпределный токовый режим. При использовании допределных режимов авторы [249,385,423] показали, что перенос минеральных компонентов смеси сопровождается переносом аминокислот, что приводит к нежелательным потерям и снижению эффективности разделения.

Теоретическое объяснение «барьерного» эффекта наблюдавшегося в работах [250,252,420,424] было дано в работе Никоненко и соавт. [425] для растворов, содержащих анионы угольной кислоты. В сверхпределном токовом режиме в результате химических реакций, протекающих вблизи поверхности мембраны, могут образовываться молекулы угольной кислоты, которые под действием диффузии удаляются от поверхности мембраны вглубь раствора. В объеме раствора показатель pH отличается от величины pH вблизи поверхности мембраны, что приводит к диссоциации угольной кислоты на

гидрокарбонат ион и протон. Таким образом протекание тока в электромембранной системе, находящейся в сверхпредельном токовом режиме в присутствии ионов слабого электролита, сводится к компенсации диффузии молекулярной кислоты от поверхности мембраны вглубь раствора. В этом случае в системе отсутствует полезный массоперенос несмотря на протекание тока.

Проблема разделения смесей содержащих органические и неорганические соединения касается не только аминокислот и солей, но также смесей карбоновых кислот и солей [426], моно- и полизарядных карбоновых кислот [427], и переработки муниципальных сточных вод [9]. «Небольшие» органические кислоты (карбоновые кислоты, аминокислоты, ненасыщенные жирные кислоты с молекулярной массой меньше 200 г/моль) обнаруживаются во вторичных канализационных стоках, продуктах ферментации и других промышленных стоках [9,428]. Анионы таких кислот переносятся через анионообменные мембраны практически с той же скоростью, что и неорганические анионы [429]. С другой стороны, органические кислоты с молекулярной массой выше 200 г/моль могут быть легко и эффективно отделены от неорганических ионов в ходе электродиализа, как было показано в работах Novalic и соавт. [430], Lee и соавт. [431], Kim и соавт. [432].

В главе 3 было показано, что свойства бислойных мембран не определяются на стадии синтеза, хотя и во многом зависят от «внутренних» факторов, но могут изменяться в зависимости от условий работы [305,433]. Такие мембраны могут эффективно использоваться в т.н. «смешанном» режиме, когда ток по продуктам диссоциации воды (i_w) находится в промежутке $0 < i_w < 0,9i_{total}$. В этом режиме реакция диссоциации воды протекает одновременно с переносом ионов соли. Эта особенность позволяет проводить процесс «реакционного разделения» органических кислот с небольшой молекулярной массой от ионов соли. Поток ионов водорода сгенерированный бислойной мембраной может быть использован для

протонирования анионов органических кислот внутри диффузионного слоя у поверхности мембраны, в то время как неорганические анионы могут переноситься через бислойную мембрану.

Процессы реакционного разделения являются объектом интереса многих учёных и инженеров уже продолжительное время, например реакционная дистилляция [434,435], реакционная абсорбция [436], реакционная экстракция [437]. Ключевой особенностью данных процессов является то, что химическая реакция протекает одновременно с выделением продуктов.

На рисунке 65 схематично показана разница между проведением процесса электродиализа смеси хлорида и ацетата натрия с использованием обычных ионообменных мембран, биполярного электродиализа и электродиализа с бислойной мембраной.

При обычном электродиализе смешанного раствора возникают условия конкурентного переноса ионов с одинаковым знаком заряда через ионообменные мембраны. На рисунке 65а показан процесс разделения смеси, содержащей хлорид и ацетат натрия с применением катионообменной и анионообменной мембран. Поскольку мембраны обладают различным сродством к разным ионам, то и величины потоков каждого из ионов будут зависеть от величины данного сродства и концентрации ионов в растворе. Для описания коэффициента избирательной проницаемости мембраны ($P_{1/2}$) можно использовать общепринятое выражение, приведенное в главе 5 (уравнение (5.2)).

Для коммерческих мембран, обладающих выраженной специфической селективностью к определенному типу ионов (как правило к однозарядным ионам типа Na^+ или Cl^-) величина $P_{1/2}$ обычно составляет 1,7-2,5 [64,65], для экспериментальных мембран этот показатель как правило выше и лежит в пределах 1,81-6,4 [33]. Стоит отметить, что данные коэффициенты как правило приведены для пар ионов однозарядный/двухзарядный ион и в случае, когда

оба иона имеют одинаковый заряд коэффициенты ещё меньше. Таким образом для достижения эффективного разделения требуется использование многоступенчатого электродиализа или достаточно длинного пути разделения.

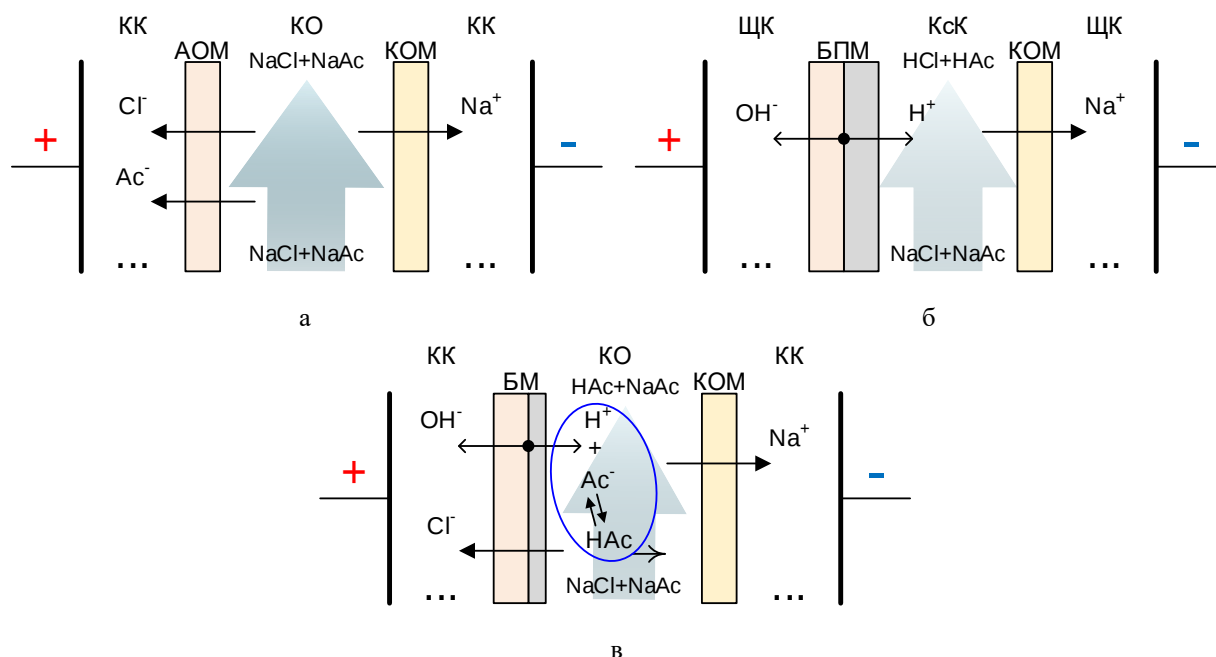


Рисунок 65 – Потоки ионов для различных мембранных пакетов: а – обычный электродиализ, б – биполярный электродиализ с двухкамерной ячейкой, в – электродиализ с бислойной мембраной

В случае биполярного электродиализа (рис. 65б) источником ионов водорода и гидроксил-ионов служит биполярная мембрана. Ионы натрия выводятся из кислотной камеры (камера электродиализатора, в которую поступают протоны), а им на замену приходят ионы водорода. При этом, из-за низкой проницаемости коммерческих биполярных мембран по ионам соли (в данном случае анионам) их концентрация остаётся примерно на постоянном уровне. В результате протекания такого процесса на выходе из электродиализатора получается смесь двух кислот.

В случае применения бислойной мембраны вместо биполярной также сохраняется процесс диссоциации воды, но также сохраняется и перенос анионов через бислойную мембрану. (рис. 65в). Ионы водорода

взаимодействуют с ацетат ионами, находящимися в растворе. Образующаяся уксусная кислота не обладает зарядом и может переноситься только диффузией. Поскольку концентрация уксусной кислоты вблизи поверхности мембраны выше, чем в объёме раствора, а внутри мембраны её подвижность ограничена [438] она должна диффундировать в объём раствора, таким образом предотвращая попадание ацетат ионов в бислойную мембрану. Хлорид-ионы не участвуют в химических реакциях и могут независимо переноситься через бислойную мембрану в камеру концентрирования. Оба эти явления должны приводить к высоким коэффициентам разделения между органическим (ацетат-ион) и неорганическим (хлорид-ион) компонентами раствора.

Для реализации процесса показанного на рисунке 65в необходимо чтобы в электромембранной системе одновременно протекали две реакции: реакция диссоциации воды на биполярной границе бислойной мембраны или на границе мембрана/раствор (для монополярной мембраны) и реакция рекомбинации продуктов предыдущей реакции с ионами находящимися в диффузионном слое.

6.1.1 Разделение смеси с использованием мембранной пары катионообменная мембрана/бислойная мембрана

Для исследования массообменных характеристик процесса разделения смеси хлорида натрия и ацетата натрия использовался тестовый стенд (рис. 12) с лабораторным электродиализатором с двухкамерной элементарной ячейкой LabED-mini (рис. 13, табл. 4). Разделение смеси солей сильного и слабого электролита проводилось с использованием мембранной пары Ralex CM/BM-as-2K. Для сравнения характеристик также был изучен электродиализа смесис использованием коммерческих мембран Ralex CM и Ralex AMH.

При использовании коммерческих мембран для обессоливания смешанного раствора, содержащего хлорид и ацетат натрия, не наблюдается отличий от обычного электродиализного процесса обессоливания. Концентрации всех ионов в растворе в камере обессоливания уменьшаются с течением времени, причём скорость уменьшения электропроводности возрастает с ростом плотности тока на электродиализаторе, что говорит об увеличении потока ионов через мембраны.

Найденные значения коэффициентов избирательной проницаемости для мембранного пакета с коммерческими мембранами слабо зависят от плотности тока и в среднем составляют $3,3 \pm 0,2$ (величина коэффициента избирательной проницаемости немного возрастает от $3,0 \pm 0,3$ при $5,6 \text{ мА/см}^2$ до $3,7 \pm 0,3$ при $13,3 \text{ мА/см}^2$). Из найденных значений следует, что анионообменные мембраны Ralex АМН более селективны к хлорид-ионам. Равновесное и предельное значения коэффициента избирательной проницаемости, рассчитанные по уравнениям (5.12) и (5.6) для пары хлорид/ацетат составляет 4,9 и 1,9 соответственно.

Рассмотрим, как изменяется концентрация ионов в растворе в тракте обессоливания в зависимости от плотности тока (рис. 66). При низкой плотности тока ($1,1 \text{ мА/см}^2$) наблюдается одновременное уменьшение концентрации всех частиц в растворе. При увеличении плотности тока до $5,0 \text{ мА/см}^2$ в растворе уменьшается концентрация хлорид иона, в то время как концентрация общего ацетата практически не меняется. Ещё меньше изменения концентрации общего ацетата наблюдаются при дальнейшем увеличении плотности тока до $10,0$ и $33,3 \text{ мА/см}^2$. При этом, с повышением плотности тока также происходит замедление удаления хлорид-ионов. При самой высокой плотности тока перенос анионов через бислойную мембрану практически прекращается.

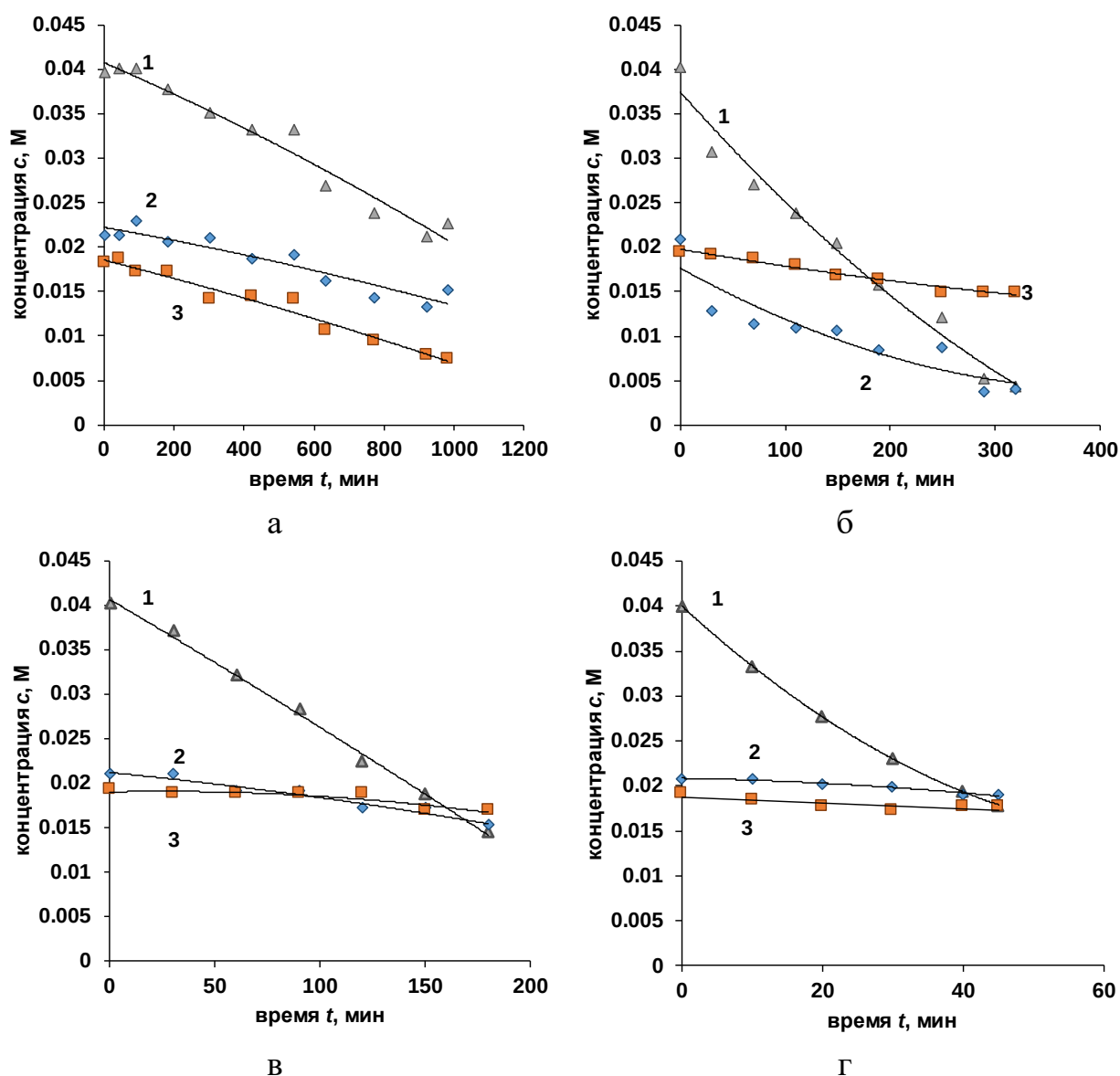


Рисунок 66 – Зависимость концентрации ионов натрия и хлора, а также общего ацетата от времени при различных плотностях тока (мА/см²): а – 1,1, б – 5,0, в – 10,0, г – 33,3; 1 – Na⁺, 2 – Cl⁻, 3 – общий ацетат

При всех плотностях тока снижение концентрации ионов натрия существенно превосходит убыль концентрации анионов хлора. Такое поведение исследованной системы объясняется тем, что при использовании бислойной мембраны, за счёт поступления ионов водорода в раствор в камере обессоливания ацетат ионы превращаются в молекулярную уксусную кислоту и их концентрация в растворе непрерывно уменьшается, в то время как концентрация суммарного ацетата остаётся практически постоянной.

На основании полученных данных были рассчитаны величины потоков ионов и коэффициент избирательной проницаемости бислойной мембраны к иону хлора. При расчёте вместо потока ацетат ионов использовался поток общего ацетата, поскольку за счёт химических превращений, протекающих в камере обессоливания убыль концентрации ацетат ионов, является весьма существенной, однако эта убыль не связана с переносом ацетат иона через бислойную мембрану.

При низкой плотности тока ($1,1 \text{ мА/см}^2$) для бислойной мембраны ВМ-ас-2К характерна селективность к ацетат иону ($P_{\text{Cl}^-/\text{Ac}^\Sigma} = 0,7 \pm 0,5$). Появление специфической селективности у мембраны между анионами с одинаковым зарядом может быть объяснено специфическими взаимодействиями карбоксильной группы ацетат иона и матрицы перфторированного сульфополимера нанесенного на мембрану-подложку или с фосфоновыми группами катализатора. Сам по себе такой эффект выявлен впервые и позволяет использовать бислойные мембраны типа ВМ-ас-2К для разделения органических кислот и неорганических ионов в допредельных токовых режимах.

При повышении плотности тока до $10,0 \text{ мА/см}^2$, когда бислойная мембрана находится в сверхпредельном состоянии и реакция диссоциации воды протекает с заметной скоростью происходит рост величины коэффициента избирательной проницаемости до величины в $4,74 \pm 2,41$ и $61,4 \pm 21,3$, соответственно. В ходе эксперимента наблюдается снижение коэффициента специфической проницаемости, связанное с накоплением молекулярной уксусной кислоты в тракте обессоливания, что приводит к увеличению диффузионных потерь кислоты через бислойную мембрану.

Этот же механизм является причиной снижения коэффициента специфической проницаемости при плотности тока $33,3 \text{ мА/см}^2$ до $P_{\text{Cl}^-/\text{Ac}^\Sigma} = 0,8 \pm 1,1$.

Обобщая полученные данные, можно сделать вывод, что высокоэффективное удаление сильного электролита (хлорид-иона) из смеси с анионом слабой кислоты возможно в том случае, когда реакция диссоциации воды на бислойной мембране протекает с заметной скоростью, но при этом скорость накопления молекулярной кислоты в объёме обрабатываемого раствора ещё достаточно низкая. Оценим числа переноса ионов хлора и водорода через бислойную мембрану.

Число переноса ионов хлора можно найти напрямую из полученных экспериментальных данных. Для того чтобы оценить число переноса ионов водорода через бислойную мембрану примем что вся убыль ацетат иона связана с протеканием химической реакции, тогда $j_{H^+} = j_{Ac^-}$. Это условие выполняется при небольших временах проведения эксперимента, когда в тракте обессоливания ещё не накопилась молекулярная уксусная кислота. Рассчитанные числа переноса приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Числа переноса ионов хлора и водорода через бислойную мембрану ВМ-ас-2К

Плотность тока i , mA/cm^2	1,1	5,0	10,0	33,3
T_{Cl^-}	0,1	0,24	0,23	0,05
T_{H^+}	-	0,37	0,41	0,7
T_{H^+}/T_{Cl^-}	-	1,5	1,8	14

Как видно из рассчитанных значений чисел переноса эффективное разделение возможно в достаточно узком интервале соотношений чисел переноса ионов соли (хлорид ионов) и ионов водорода. Такой режим работы бислойной мембраны можно назвать «смешанным», поскольку при нём реализуется и перенос ионов соли, и диссоциация воды с достаточной эффективностью. Возможность работы бислойных мембран в таком режиме обсуждалась ранее [25], непосредственное применение бислойных мембран в «смешанном режиме» для разделения солей сильных и слабых электролитов показано впервые. При высоких плотностях тока снижение селективности к

хлорид ионам объясняется тем, что в системе практически полностью отсутствует поток ионов соли через бислойную мембрану, при этом идёт быстрое накопление молекулярной уксусной кислоты в тракте обессоливания и система работает в режиме характерном для биполярного электродиализа.

Следует отметить, что для осуществления подобного процесса разделения, базирующегося на протекании химических реакций в объёме диффузионного слоя, помимо бислойных мембран могут быть использованы также другие мембраны. Основным требованием к ним является высокая активность в реакции диссоциации воды, поэтому такие мембраны существенно редко встречаются среди коммерческих образцов, поскольку в большинстве процессов диссоциация воды на поверхности мембраны ухудшает характеристики электродиализного процесса. Можно специально выделить анионообменную мембрану МА-40 (АО «Щёкиноазот», Россия), хотя она обладает низкой электропроводностью в растворах органических веществ и амфолитов [439]. Также возможно применение коммерческих моновалентноселективных мембран, поскольку по своей структуре они являются бислойными, как описано в главе 5. При этом использование мембраны с катализатором реакции диссоциации воды имеет ряд преимуществ – такие мембраны обладают меньшим рабочим напряжением; возможность достижение высоких соотношений чисел переноса иона водорода к неорганическому аниону при относительно небольших плотностях тока; поток ионов водорода на бислойных мембранах не зависит от гидродинамических условий в канале обессоливания.

6.1.2 Толщина реакционного слоя

Рассмотрим электромембранную систему, состоящую из катионообменного слоя бислойной мембраны и прилегающего диффузионного слоя (рис. 67). Правая граница катионообменного слоя (точка

0) является источником ионов водорода. Справа от катионообменного слоя располагается пограничный диффузионный слой толщиной δ . Внутри диффузионного слоя у поверхности мембраны находится реакционный слой толщиной δ_r .

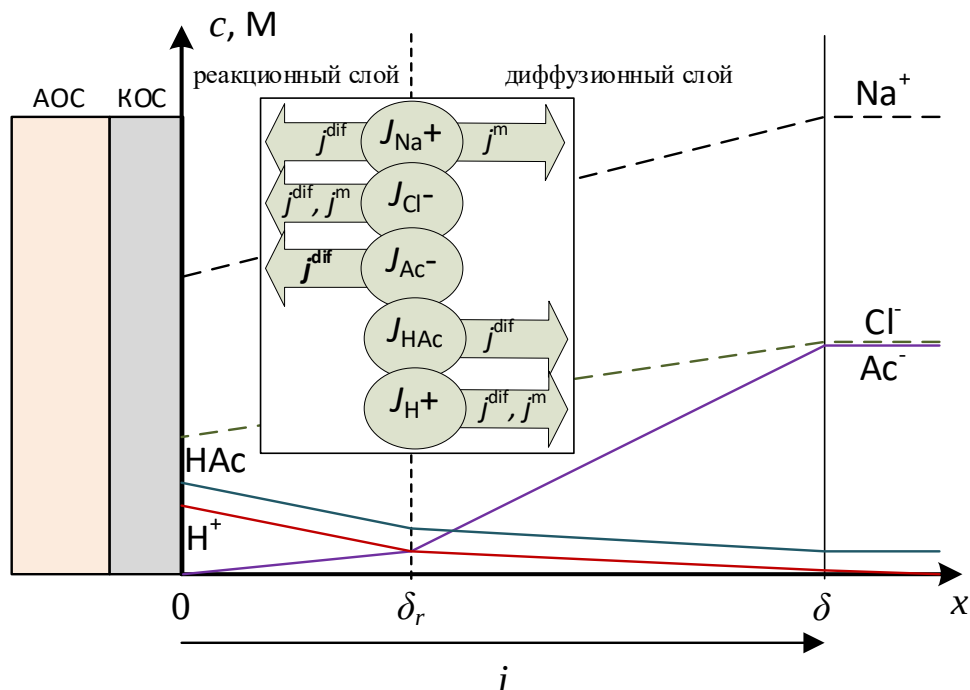


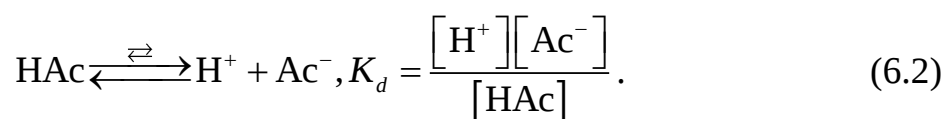
Рисунок 67 – Схематическое изображение, показывающее реакционный слой и профили концентрации ионов и уксусной кислоты в исследуемой системе

Примем следующие допущения:

1. Предположим, что в результате протекания химической реакции между ионом водорода и ацетат-ионом концентрация последних на поверхности катионообменной мембраны (точка 0) равна нулю. Примем также, что ионы натрия не переносятся через бислойную мембрану. Тогда через катионообменный слой бислойной мембраны могут переноситься только ионы водорода и хлорид ионы. Поток ионов водорода через катионообменный слой ($\bar{j}_{H^+}$) зависит от общего тока в системе пропорционально эффективному числу переноса:

$$\bar{j}_{H^+} = \frac{iT_{H^+}}{F}. \quad (6.1)$$

2. Примем, что реакция диссоциации уксусной кислоты достаточно быстрая, чтобы не учитывать автопротолиз молекул воды в реакционном слое. Тогда химическое равновесие в системе описывается уравнением:



Примем, что химическое равновесие в реакции (6.2) устанавливается достаточно быстро, чтобы условие квазиравновесия выполнялось в любой момент времени, тогда:

$$c_{Ac^-} = [Ac^-], c_{H^+} = [H^+]. \quad (6.3)$$

3. Пусть реакция рекомбинации протекает с достаточно высокой скоростью, такой, что можно принять концентрацию ионов водорода за пределами реакционного слоя за величину близкую к нулю (это условие хорошо выполняется в начальный момент времени). С учётом условия непрерывности потоков ($\bar{j}_{H^+} = j_{H^+}$) поток ионов водорода в объём раствора (j_{H^+}) равен потоку в объёме реакционного слоя:

$$j_{H^+} = \frac{J_{H^+}}{S} = k_r \delta_r c_{H^+} c_{Ac^-}. \quad (6.4)$$

В уравнении (6.4) принято, что j_{H^+} это плотность потока выраженная в моль/(см²·с), а J_{H^+} это поток выраженный в моль/с. S это площадь сечения реакционного слоя в точке $x = \delta_r$, выраженная в см² (принята равной рабочей площади мембраны).

4. Концентрация иона водорода падает внутри реакционного слоя. Из-за протекания реакции рекомбинации концентрация ацетат-ионов на границе раздела реакционный слой/диффузионный слой снижается до величин, обусловленных химическим равновесием (уравнение (6.2)). В связи с этим возрастает диффузионный поток ацетат-ионов из объёма раствора. В этом случае, подобно [440], пренебрежём миграционным потоком и будем считать поток ацетат-ионов внутри диффузионного слоя чисто диффузионным:

$$j_{Ac^-} = -D_{Ac^-} \frac{dc_{Ac^-}}{dx}. \quad (6.5)$$

В качестве упрощения примем, что концентрационные профили внутри реакционного слоя линейны, тогда в точке $x=0$, $c_{Ac^-}=0$, а в точке $x=\delta_r$, $c_{Ac^-} = (c_{Ac^-})_{x=\delta_r}$, получим:

$$j_{Ac^-} = D_{Ac^-} \frac{(c_{Ac^-})_{x=\delta_r}}{\delta_r}. \quad (6.6)$$

Принимая, что на границе реакционный слой/диффузионный слой $c_{H^+} = c_{Ac^-} = (c_{Ac^-})_{x=\delta_r}$ и $j_{H^+} = j_{Ac^-}$, то приравнивая уравнения (6.4) и (6.6) получим:

$$k_r (c_{Ac^-})_{x=\delta_r} \delta_r^2 = D_{Ac^-}. \quad (6.7)$$

Выражая толщину реакционного слоя из уравнения (6.4), а концентрацию ацетат ионов на границе реакционный слой/диффузионный слой $(c_{\text{Ac}^-})_{x=\delta_r}$ из уравнения (6.7), получим:

$$\delta_r = \frac{j_{\text{H}^+}}{k_r (c_{\text{Ac}^-})_{x=\delta_r}^2}, \quad (6.8)$$

$$(c_{\text{Ac}^-})_{x=\delta_r} = \frac{D_{\text{Ac}^-}}{k_r \delta_r^2}. \quad (6.9)$$

Подставив уравнение (6.8) в уравнение (6.9) получим:

$$(c_{\text{Ac}^-})_{x=\delta_r} = \sqrt[3]{\frac{j_{\text{H}^+}^2}{D_{\text{Ac}^-} k_r}}. \quad (6.10)$$

Уравнение (6.10) позволяет найти концентрацию ацетат-ионов на границе реакционный слой/диффузионный слой зная поток ионов водорода в системе, а затем найти толщину реакционного слоя, используя уравнение (6.8)

Предложенный метод расчёта имеет некоторые ограничения. Во-первых, он применим только для случаев, когда поток ионов водорода от бислойной мембраны гораздо больше, чем поток ионов водорода, образующихся в результате диссоциации уксусной кислоты или автопротолиза воды. Во-вторых, для расчётов требуется точно знать эффективное число переноса иона водорода, которое в свою очередь зависит от плотности тока и концентрации внешнего раствора, а также свойств мембраны (для биполярных мембран можно принять, что эффективное число переноса иона водорода равно единице).

Значения толщины реакционного слоя и граничной концентрации ацетат-ионов рассчитанные с использованием уравнений (6.8) и (6.10) приведены в таблице 21. Для расчётов использованы экспериментальные данные полученные в разделе 6.1.2. Коэффициент диффузии ацетат иона в диффузионном слое принят равным $1,089 \cdot 10^{-5}$ см²/с; константа рекомбинации уксусной кислоты $1,28 \cdot 10^8$ л/(моль·с) [441].

Таблица 21 – Толщина реакционного слоя и граничная концентрация ацетат-иона

Плотность тока i , мА/см ²	Эффективное число переноса T_{H^+}	Толщина диффузионного слоя δ , мкм	Граничная концентрация $(c_{Ac^-})_{x=\delta_r}$, М	Толщина реакционного слоя δ_r , нм
5	0,37	63*	$6,60 \cdot 10^{-6}$	36
10	0,41		$1,12 \cdot 10^{-5}$	27
33,3	0,70		$3,57 \cdot 10^{-5}$	15

*рассчитано из уравнения Пирса для катионообменной мембраны Ralex CM

Из полученных данных, приведенных в таблице 21 следует, что для всех изученных плотностях тока толщина реакционного слоя составляет несколько десятков нанометров. Найденные значения толщины реакционного слоя намного меньше, чем толщина диффузионного слоя (толщина диффузионного слоя была рассчитана из величины предельного тока для катионообменной мембраны с использованием уравнения Пирса). Граничная концентрация ацетат ионов на границе реакционный слой/диффузионный слой (в точке $x = \delta_r$) составляет примерно 10^{-6} - 10^{-5} М, что на 3-4 порядка ниже концентрации в объёме раствора.

Стоит отметить, что по своему определению точка $x = \delta_r$ – это точка, в которой можно принять $c_{H^+} = c_{Ac^-}$. Данное условие не выполняется во всём диффузионном слое. Толщина реакционного слоя δ_r определяет толщину слоя в котором ионы водорода, сгенерированные бислойной мембраной, могут находится и переносится до того как будут поглощены в результате

протекания реакции рекомбинации [442]. Это допущение должно выполняться для достаточно тонкого слоя, за пределами которого произведение концентраций реагентов меньше величины $K_d/[Hac]$. Учитывая это, можно считать, что вне реакционного слоя реакция рекомбинации не протекает.

Высокая скорость ионных реакций, и, в частности, реакции рекомбинации уксусной кислоты, может объяснить малую толщину реакционного слоя. Из уравнения (6.8) следует, что толщина реакционного слоя будет уменьшаться при увеличении константы скорости реакции рекомбинации. Flavin и соавт. [443] показали, что толщина реакционного слоя для реакций комплексообразования вблизи поверхности мембраны также составляет несколько десятков нанометров.

6.2 Электродиализное обессоливание с одновременной корректировкой pH

Обычно для регулировки показателя pH применяется дозирование кислот или оснований, что приводит к появлению в растворах балластных ионов, которые впоследствии необходимо удалять. Данный метод широко применяется для снижения кислотности фруктовых соков [444,445], выделения казеина [446], в химическом синтезе [220,447]. Ионообменные смолы используют в виноделии для тартартной стабилизации вина [448–450], контроля кислотности фруктовых соков [451], а также при производстве казеина [452], недостатком использования ионообменных смол является необходимость их регенерации для которой используются дополнительные реагенты, а стоки после регенерации содержат значительное количество минеральных примесей. Электромембранные методы предподготовки и переработки растворов лишены вышеназванных недостатков.

Использованию биполярного электродиализа в пищевой промышленности посвящены многочисленные исследования и ряд обзоров

[1,6,453–455]. Изучены процессы выделения казеина [456], корректировки показателя pH молочной сыворотки [238] разделение белков, нейтрализация кислотности фруктовых соков [457,458]. Использование электродиализа с биполярными мембранами позволяет проводить обработку вина с непрерывным снижением pH и одновременным удалением калия, сохраняя в вине анионы, а также незаряженные молекулы (сахара, спирты, полифенолы и т.д.) [245]. Подкисления растворов, иногда значительного, достигают при использовании электродиализа с биполярными мембранами для получения органических кислот [455,459–461].

При корректировке pH разбавленных растворов за счет снижения требований к селективности биполярных мембран возможно использование в таких процессах бислойных мембран, с учётом их бифункциональных свойств (позволяют наряду с корректировкой pH раствора одновременно его обессоливать) [416,433]. Впервые опреснение раствора хлорида натрия с одновременной корректировкой pH среды методом электродиализа с применением асимметричных биполярных мембран было предложено Лейтцем в патенте 1971 г. [15].

Описанию процесса электродиализа с биполярными мембранами в электродиализных аппаратах посвящены различные работы: описывающие диссоциацию воды на биполярной границе [339,462], оценку эффективности работы аппарата [463], транспорт ионов через биполярную мембрану [360] и факторы влияющие на кинетику процесса [346,464,465]. В большинстве исследований рассматривается процесс конверсии хлорида натрия в соответствующие кислоту и щелочь [6,466], либо частные случаи получения слабых органических кислот [467–469].

Исследования и моделирование процесса коррекции pH методом биполярного электродиализа была проделана группой Заболоцкого и соавт., для системы содержащей только сильный электролит [470] и для системы содержащей ионы слабого электролита (гидрокарбонатные ионы), а также для

сложных систем многокомпонентных систем (умягченная природная вода) [471].

В данном разделе приводятся результаты испытаний лабораторных электродиализаторов предназначенных для обессоливания растворов с одновременной корректировкой pH с использованием бислойных мембран. Для теоретического описания процесса будут получены аналитические выражения, описывающие кинетические кривые изменения показателя pH и концентрации ионов соли.

Для исследования массообменных и технико-экономических характеристик процесса обессоливания хлорида натрия с одновременной корректировкой pH с использованием бислойных мембран использовался тестовый стенд (рис. 12) с лабораторным электродиализатором LabED-mini с двухкамерной элементарной ячейкой (табл. 4). Элементарная ячейка электродиализатора была образована катионообменной мембраной МК-40 и бислойной мембраной, расположенной в электрическом поле таким образом, что катионообменный слой был обращен к катоду. Для сравнения характеристик были использованы бислойные мембраны ВМ-а-30 (толщина катионообменного слоя 30 микрон) и ВМ-ас-2К (с фосфорнокислотным катализатором, в количестве 2 мг/см²).

6.2.1 Кинетическая модель электродиализного обессоливания с одновременной корректировкой pH

Исследуемая электромембранная система представляет собой два канала – канал обессоливания и канал концентрирования, ограниченные бислойной и катионообменной мембранами (рис. 68).

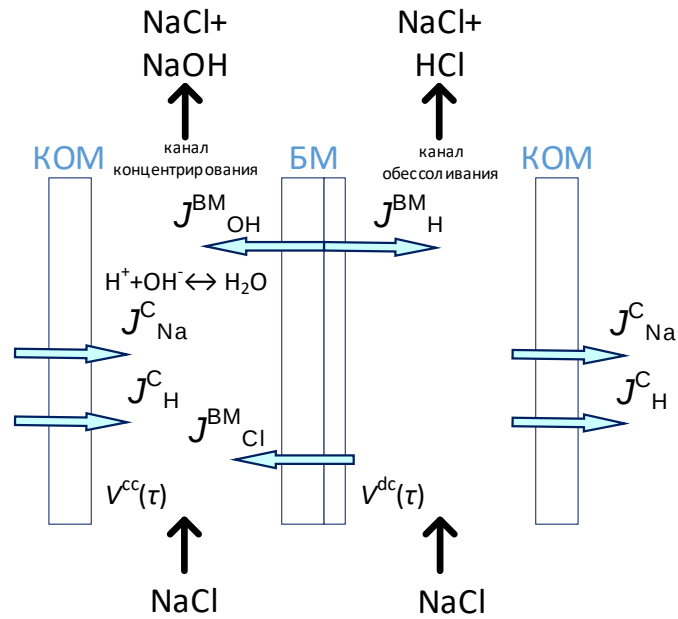


Рисунок 68 – Схема потоков ионов в изучаемой электромембранной системе

Неизвестными в модели являются потоки ионов в каждом из каналов и концентрация ионов к моменту времени τ .

Поток ионов водорода в системе определяется как разница потоков ионов водорода сгенерированных бислойной мембраной (J_H^{BM}) и прошедших через катионообменную мембрану (J_H^C):

$$V^{dc}(\tau) \frac{dc_H^{dc}}{d\tau} = J_H^{BM} - J_H^C. \quad (6.11)$$

Изменение концентрации ионов гидроксила в камере концентрирования из-за реакции рекомбинации с образованием молекул воды также связано с потоком ионов водорода через катионообменную мембрану:

$$V^{cc}(\tau) \frac{dc_{OH}^{cc}}{d\tau} = J_{OH}^{BM} - J_H^C. \quad (6.12)$$

Для ионов натрия и хлорид ионов:

$$V^{dc}(\tau) \frac{dc_{\text{Na}}^{dc}}{d\tau} = -J_{\text{Na}}^C, V^{cc}(\tau) \frac{dc_{\text{Na}}^{cc}}{d\tau} = J_{\text{Na}}^C, \quad (6.13)$$

$$V^{dc}(\tau) \frac{dc_{\text{Cl}}^{dc}}{d\tau} = -J_{\text{Cl}}^{\text{BM}}, V^{cc}(\tau) \frac{dc_{\text{Cl}}^{cc}}{d\tau} = J_{\text{Cl}}^{\text{BM}}. \quad (6.14)$$

Поскольку реакция рекомбинации ионов водорода и гидроксила является быстрой, а также учитывая, что $J_{\text{OH}}^{\text{BM}} > J_{\text{H}}^C$ когда бислойная мембрана находится в «режиме генерации» изменением концентрации ионов водорода в камере концентрирования и ионов гидроксила в камере обессоливания можно пренебречь:

$$V^{cc}(\tau) \frac{dc_{\text{H}}^{cc}}{d\tau} = 0, V^{dc}(\tau) \frac{dc_{\text{OH}}^{dc}}{d\tau} = 0. \quad (6.15)$$

Потоки ионов также связаны друг с другом следующими соотношениями:

$$J_{\text{H}}^{\text{BM}} = J_{\text{OH}}^{\text{BM}}, \quad (6.16)$$

$$J_{\text{H}}^C + J_{\text{Na}}^C = J_{\text{H}}^{\text{BM}}, \quad (6.17)$$

$$J_{\text{OH}}^{\text{BM}} + J_{\text{Cl}}^{\text{BM}} = \frac{i}{F}. \quad (6.18)$$

Кроме того, потоки ионов водорода и натрия через катионообменную мембрану связаны между собой соотношением:

$$\frac{J_{\text{Na}}^{\text{C}}}{J_{\text{H}}^{\text{C}}} = P_{\text{Na/H}}(i) \frac{c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)}{c_{\text{H}}^{\text{dc}}(\tau)}, \quad (6.19)$$

где $P_{\text{Na/H}}(i)$ – коэффициент избирательной проницаемости катионообменной мембраны в паре натрий/протон. Данный коэффициент зависит от протекающего в системе тока причём зависимость эта носит нелинейный характер.

Условия материального баланса накладывает следующие ограничения на концентрации ионов в каналах:

$$\begin{aligned} V^{\text{dc}}(\tau)c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) + V^{\text{cc}}(\tau)c_{\text{Na}}^{\text{cc}}(\tau) &= V^{\text{dc}}(0)c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + V^{\text{cc}}(0)c_{\text{Na}}^{\text{cc}}(0) \\ V^{\text{dc}}(\tau)c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + V^{\text{cc}}(\tau)c_{\text{Cl}}^{\text{cc}}(\tau) &= V^{\text{dc}}(0)c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(0) + V^{\text{cc}}(0)c_{\text{Cl}}^{\text{cc}}(0) \end{aligned} \quad (6.20)$$

Учитывается также условие электронейтральности в каналах обессоливания и концентрирования:

$$c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(\tau) = c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{OH}}^{\text{dc}}(\tau), \quad c_{\text{Na}}^{\text{cc}}(\tau) + c_{\text{H}}^{\text{cc}}(\tau) = c_{\text{Cl}}^{\text{cc}}(\tau) + c_{\text{OH}}^{\text{cc}}(\tau). \quad (6.21)$$

В обоих каналах также выполняется условие химического равновесия в любой момент времени:

$$c_{\text{H}}^{\text{dc}}(\tau)c_{\text{OH}}^{\text{dc}}(\tau) = K_{\text{w}}, \quad c_{\text{H}}^{\text{cc}}(\tau)c_{\text{OH}}^{\text{cc}}(\tau) = K_{\text{w}}. \quad (6.22)$$

В общем случае объёмы растворов в каждом из каналов являются переменными величинами, что связано как с протеканием реакции диссоциации воды на бислойной мембране, так и с переносом воды в составе гидратных оболочек ионов натрия и хлорид-ионов. В результате объём раствора в канале обессоливания ($V^{\text{dc}}(\tau)$) уменьшается, а объём раствора в

камере концентрирования ($V^{cc}(\tau)$) увеличивается. Изменение объёма растворов в канале обессоливания и концентрирования можно также выразить через потоки ионов с учётом числа гидратации ионов соли и осмотической проницаемости мембран, однако, проще это сделать, введя некоторую постоянную R учитывающую суммарный вклад всех механизмов переноса воды в каналах:

$$V^{dc}(\tau) = V^{dc}(0) - R\tau, \quad V^{cc}(\tau) = V^{cc}(0) + R\tau. \quad (6.23)$$

Если начальные объёмы в каждом из каналов равны, то:

$$V^{dc}(\tau) + V^{cc}(\tau) = 2V(0). \quad (6.24)$$

Полученная система уравнений содержит в том числе нелинейные дифференциальные уравнения и может быть решена только численно.

Рассмотрим несколько частных случаев, для идеально селективных биполярных мембран и бислойных мембран и разных по составу растворов электролитов.

6.2.1.1 Идеально селективная биполярная мембрана в растворе сильного 1-1 электролита (случай I)

Рассмотрим систему, работающую в циркуляционном режиме. В трактах обессоливания и концентрирования циркулирует раствор хлорида натрия. Пусть ток, протекающий в системе, превышает предельный электродиффузионный ток на катионообменной мембране. Пусть вместо бислойной мембраны используется идеально селективная биполярная мембрана. Пренебрежём изменением объёма раствора в трактах электродиализатора во времени. Пусть начальный рН раствора в камере

обессоливания равен 7. Пусть начальная концентрация хлорида натрия равна 0,02 М.

Сверхпредельный токовый режим позволяет преобразовать уравнение (6.19) с учётом [51] и результатов изложенных в главе 5 к следующему виду:

$$\frac{J_{\text{Na}}^{\text{C}}}{J_{\text{H}}^{\text{C}}} = \frac{D_{\text{Na}}}{D_{\text{H}}} \frac{c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)}{c_{\text{H}}^{\text{dc}}(\tau)}. \quad (6.25)$$

Идеально селективная биполярная мембрана не пропускает никакие ионы, кроме продуктов диссоциации воды, тогда уравнения (6.16)-(6.18) можно преобразовать к следующему виду:

$$J_{\text{H}}^{\text{BM}} = J_{\text{OH}}^{\text{BM}} = \frac{i}{F}, \quad (6.26)$$

$$J_{\text{H}}^{\text{C}} + J_{\text{Na}}^{\text{C}} = \frac{i}{F}. \quad (6.27)$$

Совместным решением (6.25) и (6.27) с последующей подстановкой результата в уравнение для изменения концентрации ионов натрия во времени (уравнение (6.13)) получим (с учётом постоянного объёма в тракте):

$$V^{\text{dc}} \frac{dc_{\text{Na}}^{\text{dc}}}{d\tau} = -\frac{i}{F} \frac{D_{\text{Na}} c_{\text{Na}}^{\text{dc}}}{D_{\text{Na}} c_{\text{Na}}^{\text{dc}} + D_{\text{H}} c_{\text{H}}^{\text{dc}}}. \quad (6.28)$$

С учётом идеальной селективности биполярной мембраны, из которого следует $V^{\text{dc}} \frac{dc_{\text{Cl}}^{\text{dc}}}{d\tau} = 0$, и условия (6.15) можно представить, что в камере обессоливания происходит постепенное замещение ионов натрия на ионы

водорода. Если в системе также не протекают реакции с участием ионов водорода, то из условия электронейтральности следует:

$$c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(\tau) = c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0). \quad (6.29)$$

Выражая c_{H}^{dc} из уравнения (6.29) и подставляя в уравнение (6.28), получим:

$$V^{\text{dc}} \frac{dc_{\text{Na}}^{\text{dc}}}{d\tau} = -\frac{i}{F} \frac{D_{\text{Na}} c_{\text{Na}}^{\text{dc}}}{(D_{\text{Na}} - D_{\text{H}}) c_{\text{Na}}^{\text{dc}} + D_{\text{H}} (c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0))}. \quad (6.30)$$

После перестановки, разделения переменных и интегрируя с учётом, что при $\tau = 0$ $c_{\text{Na}}^{\text{dc}} = c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0)$, а при некотором $\tau > 0$ $c_{\text{Na}}^{\text{dc}} = c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)$, получим:

$$(D_{\text{Na}} - D_{\text{H}}) c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) + D_{\text{H}} (c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0)) \ln(c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)) = D^I, \quad (6.31)$$

где

$$D^I = (D_{\text{Na}} - D_{\text{H}}) c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + D_{\text{H}} (c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0)) \ln(c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0)) - \frac{i D_{\text{Na}}}{V^{\text{dc}} F} \tau. \quad (6.32)$$

Аналитическое выражение для $c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)$ получим с использованием W -функции Ламберта [472]:

$$c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) = \frac{D_{\text{H}} (c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0))}{D_{\text{Na}} - D_{\text{H}}} W(z^I), \quad (6.33)$$

где $W(z^I)$ – W -функция Ламберта от аргумента z^I :

$$z^I = \frac{D_{\text{Na}} - D_{\text{H}}}{D_{\text{H}} (c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0))} \exp \left[\frac{D^I}{D_{\text{H}} (c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0))} \right]. \quad (1)$$

6.2.1.2 Бислойная мембрана в растворе сильного 1-1 электролита (случай II)

Рассмотрим систему, работающую в циркуляционном режиме. В трактах обессоливания и концентрирования циркулирует раствор хлорида натрия. Пусть ток, протекающий в системе, превышает предельный электродиффузионный ток на катионообменной мембране. Пусть используется бислойная мембрана (асимметричная биполярная) с заданным числом переноса по хлорид ионам. Пренебрежём изменением объёма раствора в трактах электродиализатора во времени. Пусть начальный pH раствора в камере обессоливания равен 7. Пусть начальная концентрация хлорида натрия равна 0,02 М.

В данном случае через биполярную мембрану могут проникать хлорид-ионы. Поток хлорид ионов может быть задан эффективным числом переноса $T_{\text{Cl}}^{\text{BM}}$. Как было показано в главе 3 в разбавленных растворах электролитов в зависимости от толщины катионообменного слоя число переноса хлорид-ионов для асимметричной биполярной мембраны изменяется в пределах 0,2-0,5. Кроме того, число переноса хлорид-ионов зависит от концентрации внешнего электролита. В рамках данного исследования примем, что число переноса хлорид-иона является величиной постоянной.

Получим выражение для потоков хлорид-ионов, ионов водорода и натрия с учётом (6.25):

$$J_{\text{Cl}}^{\text{BM}} = \frac{i T_{\text{Cl}}^{\text{BM}}}{F}, \quad (6.34)$$

$$J_{\text{H}}^{\text{BM}} = \frac{i}{F} - J_{\text{Cl}}^{\text{BM}} = (1 - T_{\text{Cl}}^{\text{BM}}) \frac{i}{F}, \quad (6.35)$$

$$J_{\text{Na}}^{\text{C}} = \frac{(1 - T_{\text{Cl}}^{\text{BM}})i}{F} \frac{D_{\text{Na}} c_{\text{Na}}^{\text{dc}}}{D_{\text{Na}} c_{\text{Na}}^{\text{dc}} + D_{\text{H}} c_{\text{H}}^{\text{dc}}}. \quad (6.36)$$

Из условия электронейтральности выразим концентрацию ионов водорода:

$$c_{\text{H}}^{\text{dc}}(\tau) = c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0) - c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau). \quad (6.37)$$

Концентрация хлорид-ионов в камере обессоливания может быть найдена из уравнения (6.14) с учётом (6.34) при интегрировании с условием, что при $\tau = 0$ $c_{\text{Cl}}^{\text{dc}} = c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(0)$, а при некотором $\tau > 0$ $c_{\text{Cl}}^{\text{dc}} = c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau)$:

$$c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) = c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(0) - \frac{i T_{\text{Cl}}^{\text{BM}}}{V^{\text{dc}} F} \tau. \quad (6.38)$$

После подстановки $c_{\text{H}}^{\text{dc}}(\tau)$ из уравнения (6.37) в уравнение (6.36) и решая уравнение (6.13), получим:

$$(D_{\text{Na}} - D_{\text{H}}) c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) + D_{\text{H}} (c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0)) \ln(c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)) = D^{\text{II}}, \quad (6.39)$$

где

$$D^{\text{II}} = (D_{\text{Na}} - D_{\text{H}}) c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + D_{\text{H}} (c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0)) \ln(c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0)) - \frac{(1 - T_{\text{Cl}}^{\text{BM}}) i D_{\text{Na}}}{V^{\text{dc}} F} \tau.$$

(6.40)

Аналитическое выражение для $c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)$, как и в случае с идеально селективной биполярной мембраной, получим с использованием W -функции Ламберта [472]:

$$c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) = \frac{D_{\text{H}}(c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0))}{D_{\text{Na}} - D_{\text{H}}} W(z^{\text{II}}), \quad (6.41)$$

где

$$z^{\text{II}} = \frac{(D_{\text{Na}} - D_{\text{H}})c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0)}{D_{\text{H}}(c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0))} \exp \left[\frac{(D_{\text{Na}} - D_{\text{H}})c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) - (1 - T_{\text{Cl}}^{\text{BM}})iD_{\text{Na}}\tau}{V^{\text{dc}}FD_{\text{H}}(c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0))} \right]. \quad (6.42)$$

6.2.1.3 Бислойная мембрана в сильном 1-1 электролите при произвольной плотности тока (случай III)

Рассмотрим систему, работающую в циркуляционном режиме. В трактах обессоливания и концентрирования циркулирует раствор хлорида натрия. Пусть ток, протекающий в системе, не превышает предельный электродиффузионный ток на катионообменной мембране. Пусть используется бислойная мембрана (асимметричная биполярная) с заданным числом переноса по хлорид ионам. Пренебрежём изменением объёма раствора в трактах электродиализатора во времени. Пусть начальный рН раствора в камере обессоливания равен 7. Пусть начальная концентрация хлорида натрия равна 0,02 М.

Данный случай во многом аналогичен случаю II, с той лишь разницей, что величина коэффициента избирательной проницаемости не может быть выражена уравнением (6.25). В этом случае необходимо использовать общий вид уравнения (6.19), связывающего потоки противоионов через

катионообменную мембрану. Коэффициент $P_{\text{Na/H}}(i)$ зависит от плотности тока, однако, известно, что его численное значение лежит в пределах $P_{\text{Na/H}}^0 < P_{\text{Na/H}}(i) < P_{\text{Na/H}}^{\text{lim}}$. Равновесное значение коэффициента избирательной проницаемости можно найти из значений электропроводности гелевой фазы мембраны в моноионных формах. Альтернативным методом является использование электропроводности мембраны и набухаемости [473]. Как показано в главе 5 зависимость $P_{\text{Na/H}}(i)$ от плотности тока носит нелинейный характер. Примем, что при некоторой произвольной плотности тока величина коэффициента избирательной проницаемости для данной ионной пары известна из независимого эксперимента. Для краткости записи будем использовать обозначение $P_{\text{Na/H}}(i) = P$.

Также, как и в случае II примем, что поток хлорид ионов может быть задан эффективным числом переноса $T_{\text{Cl}}^{\text{BM}}$ и данная величина является постоянной. Тогда поток ионов натрия через катионообменную мембрану с учётом уравнения (6.19) и условия электронейтральности (уравнение (6.37)) можно выразить как:

$$J_{\text{Na}}^{\text{C}} = \frac{(1 - T_{\text{Cl}}^{\text{BM}})i}{F} \frac{c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)P}{c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0) + c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + (P - 1)c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)}. \quad (6.43)$$

После подстановки полученного выражения в уравнение (6.13), разделения переменных и интегрирования с учётом, что при $\tau = 0$ $c_{\text{Na}}^{\text{dc}} = c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0)$, а при некотором $\tau > 0$ $c_{\text{Na}}^{\text{dc}} = c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)$, получим:

$$(P - 1)c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) + (c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(0))\ln(c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)) = D^{\text{III}}, \quad (6.44)$$

где

$$D^{III} = (P-1)c_{Na}^{dc}(0) + (c_{Cl}^{dc}(\tau) + c_H^{dc}(0)) \ln(c_{Na}^{dc}(0)) - \frac{(1-T_{Cl}^{BM})iP}{V^{dc}F} \tau. \quad (6.45)$$

Аналитическое выражение для $c_{Na}^{dc}(\tau)$:

$$c_{Na}^{dc}(\tau) = \frac{(c_{Cl}^{dc}(\tau) + c_H^{dc}(0))}{P-1} W(z^{III}), \quad (6.46)$$

где

$$z^{III} = \frac{P-1}{c_{Cl}^{dc}(\tau) + c_H^{dc}(0)} \exp \left[\frac{(P-1)c_{Na}^{dc}(0)V^{dc}F - (1-T_{Cl}^{BM})iP\tau}{V^{dc}F(c_{Cl}^{dc}(\tau) + c_H^{dc}(0))} + \ln c_{Na}^{dc}(0) \right] \quad (6.47)$$

.

6.2.3 Результаты корректировки pH раствора NaCl с одновременным обессоливанием в циркуляционном режиме

Сопоставление расчётных кривых для случаев I и II с экспериментальными результатами показано на рисунке 69.

Как видно из данных приведенных на рисунке как в случае идеально селективной биполярной мембраны, так и в случае когда бислойная мембрана способна пропускать ко-ионы (в данном случае ионы хлора) показатель pH раствора в камере обессоливания быстро снижается до величины около 3,5 (в течении 120 секунд), после чего снижение замедляется. В течение первых 20 минут показатель pH падает до 2,5 и в дальнейшем изменяется очень медленно, что связано с конкурентным переносом иона водорода через катионообменную мембрану. Все расчётные кривые дают значения конечного показателя pH ниже, чем величина, наблюдаемая в эксперименте. Возможным объяснением этого эффекта является нарушение условия (6.15) в реальном

процессе. Перенос ионов гидроксила, как ко-ионов, через катионообменную мембрану возможен, при условии их избытка в камере концентрирования, как по миграционному, так и по диффузионному механизмам.

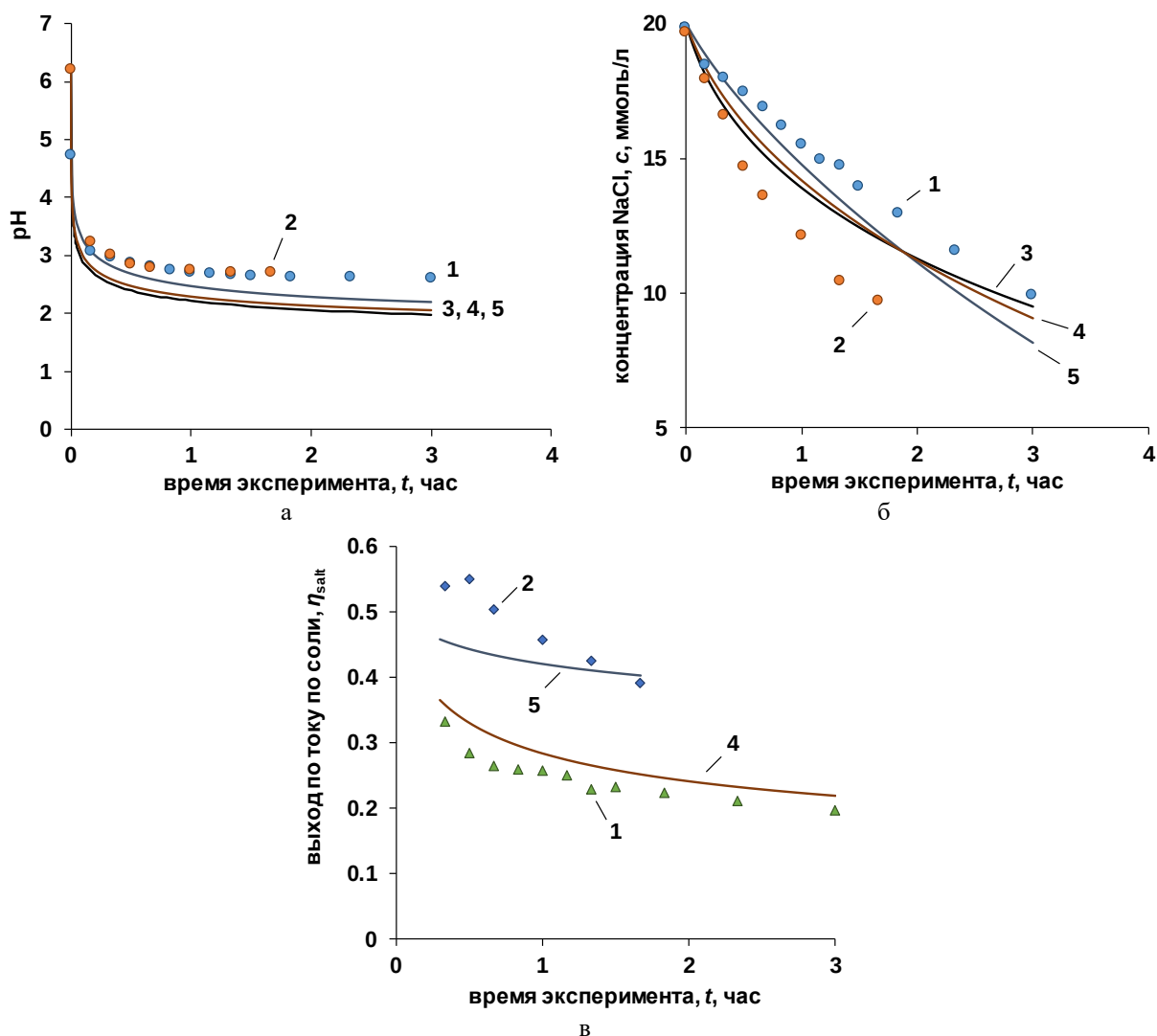


Рисунок 69 – Экспериментальные и рассчитанные зависимости показателя рН (а), концентрации (б) и выхода по току (в) по хлориду натрия от времени эксперимента при плотности тока 10 мА/см².

Точки – эксперимент, линии – результаты расчёта.

- 1 – бислойная мембрана ВМ-а-30, 2 – бислойная мембрана ВМ-ас-2К,
 3 – расчёт для случая I (идеально селективная биполярная мембрана),
 4 – расчёт для случая II ($T_{\text{Cl}}^{\text{BM}} = 0,22$), 5 – расчёт для случая II ($T_{\text{Cl}}^{\text{BM}} = 0,53$)

Скорость изменения показателя рН, а также его конечное значение не зависят от величины числа переноса хлорид-ионов через бислойную мембрану

(фактически не зависят от эффективности бислойной мембраны в переносе продуктов реакции диссоциации воды). Что также наблюдается в эксперименте.

Расчёт зависимости концентрации соли в канале обессоливания от времени протекания эксперимента (рис. 69б) и выхода по току по ионам соли (рис. 69в) показывает хорошее совпадение между экспериментальными и расчётными данными для бислойной мембраны с без катализатора (расчёт для случая II с $T_{\text{Cl}}^{\text{BM}} = 0,22$). Для мембраны с катализатором (расчёт для случая II с $T_{\text{Cl}}^{\text{BM}} = 0,53$) наблюдается существенное расхождение экспериментальных и рассчитанных кривых, что особенно сильно проявляется на кривой зависимости выхода по току по ионам соли от времени. В обоих случаях значение числа переноса хлорид-ионов через бислойную мембрану взято из экспериментальных данных.

6.2.4 Декарбонизация умягченной водопроводной воды

Целью данного раздела являлось исследование процесса коррекции рН умягченной воды гидрокарбонатно-сульфатного класса с использованием лабораторного электродиализатора с биполярными (бислойными) мембранами.

Состав исходной воды приведен в таблице 22.

Таблица 22 – Параметры исследуемой умягченной воды

Наименование параметра	Измеренное значение
рН	8
Электропроводность мСм/см	0,70
Содержание общего углерода, мг-экв/л	5
Содержание натрия, ммоль/л	7,4
Содержание хлоридов, ммоль-экв/л	1,3
Содержание сульфатов, ммоль-экв/л	1,3

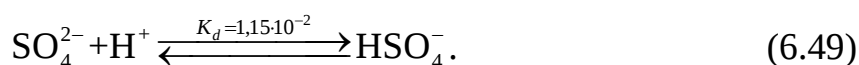
Мембранный пакет электродиализатора LabED состоял из пяти парных камер, образованными чередующимися биполярными мембранами МБ-2м, модифицированными ионполимерами, содержащими каталитически активные фосфорнокислотные группы [6,199]. В качестве катионообменных мембран использовались гетерогенные мембраны Ralex CM-Pes.

Технические характеристики лабораторного электродиализатора приведены в главе 2.

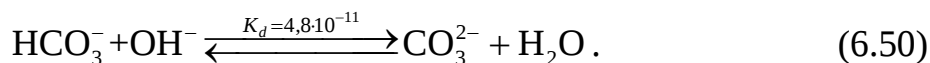
Исследование процесса декарбонизации умягченной воды гидрокарбонатно-сульфатного класса проводилось в прямопроточном гидродинамическом режиме. Скорость потока варьировалась от 20 до 100 л/ч. Электрический режим работы электродиализатора – гальваностатический. Все измерения производились после достижения стационарного состояния. Определение компонентного состава исходного раствора и отобранных проб осуществляли на ионном Хроматографе Аквилон «Стайер». Содержание общего углерода проводилось потенциометрическим титрованием.

Процесс декарбонизации осуществлялся в две стадии. На первой стадии проводилось безреагентное подкисление воды с помощью электродиализатора, при этом происходит снижение показателя кислотности исходной умягченной воды до значений $pH = 4,0-2,8$, на второй стадии – декарбонизация подкисленной воды путём аэрации. Для этого вода на выходе из кислотного тракта электродиализатора продувается воздухом, очищенным от CO_2 , в результате чего происходит удаление из неё угольной кислоты. Поскольку в ходе электромембранного процесса ионы натрия удаляются из кислотных камер через катионообменную мембрану в щелочные камеры, а анионы угольной кислоты переводятся в форму растворенного углекислого газа и также удаляются аэрацией, то обрабатываемый в кислотной камере раствор частично обессоливается. В щелочной камере, наоборот, концентрация растворенных примесей растёт.

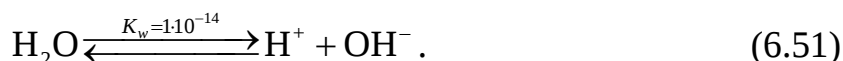
В кислотной камере протекают химические реакции протонирования гидрокарбонат-ионов и сульфат-ионов, по окончании которых (после того как названные ионы больше не способны присоединять протоны) происходит замещение оставшихся ионов натрия на ионы водорода. Химические реакции протекающие в кислотной камере:



В щелочной камере протекает реакция депротонирования гидрокарбонат иона с образованием карбонат-ионов:



В обеих камерах учитывается реакция автопротолиза воды:



Многоионный раствор (умягченная вода) содержит 9 различных компонентов. Присвоим этим компонентам следующие индексы: 1 – H_2CO_3 , 2 – HCO_3^- , 3 – CO_3^{2-} , 4 – OH^- , 5 – H^+ , 6 – HSO_4^- , 7 – SO_4^{2-} , 8 – Na^+ , 9 – Cl^- . Обозначения: c_j ($j=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$) – концентрация j -го компонента в умягченной воде, моль/см³. γ_j γ_i ($j=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$) – скорость образования компонентов по реакциям (6.48)-(6.50) во всем объеме камеры V , моль/с, V_0 – линейная скорость течения раствора через каждую камеру, см/с, Q_v – объемная скорость течения раствора через каждую камеру, см³/с, S_0 – площадь

поперечного сечения камеры, см^2 , S_m – площадь мембраны, см^2 , $p = \frac{S_m}{S_0 \nu_0}$ – нормировочный параметр, учитывающий конструкционные и гидродинамические характеристики электродиализной ячейки, с/см , $c_j^{\text{вх}}$ и $c_j^{\text{вых}}$ – концентрации j -го компонента на входе и выходе исследуемых камер соответственно.

По каждому компоненту запишем условия материального баланса:

$$\text{H}_2\text{CO}_3: \quad c_1^{\text{ex}} + \frac{\gamma_1}{Q_v} = c_1^{\text{blx}}, \quad (6.52)$$

$$\text{HCO}_3^-: \quad c_2^{\text{ex}} + \frac{\gamma_2}{Q_v} \pm T_2^K \frac{i}{F} p = c_2^{\text{blx}}, \quad (6.53)$$

$$\text{CO}_3^{2-}: \quad c_3^{\text{ex}} + \frac{\gamma_3}{Q_v} \pm \frac{T_3^K}{2} \frac{i}{F} p = c_3^{\text{blx}}, \quad (6.54)$$

$$\text{OH}^-: \quad c_4^{\text{ex}} + \frac{\gamma_4}{Q_v} + (T_{\text{OH}^-}^{\text{BM}} \pm T_4^K) \frac{i}{F} p = c_4^{\text{blx}}, \quad (6.55)$$

$$\text{H}^+: \quad c_5^{\text{ex}} + \frac{\gamma_5}{Q_v} + (T_{\text{H}^+}^{\text{BM}} \mp T_5^K) \frac{i}{F} p = c_5^{\text{blx}}, \quad (6.56)$$

$$\text{HSO}_4^-: \quad c_6^{\text{ex}} + \frac{\gamma_6}{Q_v} \pm T_6^K \frac{i}{F} p = c_6^{\text{blx}}, \quad (6.57)$$

$$\text{SO}_4^{2-}: \quad c_7^{\text{ex}} + \frac{\gamma_7}{Q_v} \pm \frac{T_7^K}{2} \frac{i}{F} p = c_7^{\text{blx}}, \quad (6.58)$$

$$\text{Na}^+: \quad c_8^{ex} \mp T_8^K \frac{i}{F} p = c_8^{blx}, \quad (6.59)$$

$$\text{Cl}^-: \quad c_9^{ex} \pm T_9^K \frac{i}{F} p = c_9^{blx}. \quad (6.60)$$

В уравнениях (6.52)-(6.55), (6.57), (6.58), (6.60) знаки « $\pm$ » в случае кислотной камеры используется плюс, в случае щелочной – минус. В уравнениях (6.56), (6.59) знаки « $\mp$ » в случае кислотной камеры используется минус, в случае щелочной – плюс.

Условия химического равновесия (выполняются во всём объёме каждой камеры):

$$c_2 c_5 - K_1 c_1 = 0, \quad (6.61)$$

$$c_7 c_5 - K_2 c_6 = 0, \quad (6.62)$$

$$c_2 c_4 - K_3 c_3 = 0, \quad (6.63)$$

$$c_4 c_5 - K_w = 0, \quad (6.64)$$

где K_1 - K_3 – константы диссоциации в уравнениях (6.48)-(6.50).

Для растворов в обеих камерах справедливы также условие электронейтральности и условие массового баланса по углероду:

$$c_5 + c_8 = c_2 + 2c_3 + c_4 + c_6 + 2c_7 + c_9, \quad (6.65)$$

$$\Sigma C + (\pm T_2^K \pm \frac{T_3^K}{2}) \frac{i}{F} p = c_1 + c_2 + c_3. \quad (6.66)$$

Введём ряд упрощений. Поскольку обрабатываемая вода является разбавленным электролитом (суммарная концентрация ионов $\approx 0,01$ М), то числа переноса ионов H^+ и OH^- на биполярной мембране принимались равными единице ($T_{\text{H}^+}^{BM} = T_{\text{OH}^-}^{BM} = 1$). Электромиграционным переносом катионов и диффузией угольной кислоты через катионообменную мембрану так же пренебрегали: $T_j^K = 0$ ($j = 2, 3, 4, 6, 7, 9$). Эффективные числа переноса ионов натрия описывались уравнением (6.67), полученным в рамках внешнедиффузионного подхода, развитого в [474]:

$$T_{\text{Na}^+}^K, \text{lim} = \frac{D_{\text{Na}^+} c_{\text{Na}^+}}{D_{\text{Na}^+} c_{\text{Na}^+} + D_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}}. \quad (6.67)$$

С учётом сделанных упрощений система уравнений (6.52)-(6.60) принимает вид:

$$\text{H}_2\text{CO}_3: \quad c_1^{ex} + \frac{\gamma_1}{Q_v} = c_1^{blx}, \quad (6.68)$$

$$\text{HCO}_3^-: \quad c_2^{ex} + \frac{\gamma_2}{Q_v} = c_2^{blx}, \quad (6.69)$$

$$\text{CO}_3^{2-}: \quad c_3^{ex} + \frac{\gamma_3}{Q_v} = c_3^{blx}, \quad (6.70)$$

$$\text{OH}^-: \quad c_4^{ex} + \frac{\gamma_4}{Q_v} + \frac{i}{F} p = c_4^{blx}, \quad (6.71)$$

$$\text{H}^+: \quad c_5^{ex} + \frac{\gamma_5}{Q_v} \pm T_8^K \frac{i}{F} p = c_5^{blx}, \quad (6.72)$$

$$\text{HSO}_4^-: \quad c_6^{ex} + \frac{\gamma_6}{Q_v} = c_6^{blx}, \quad (6.73)$$

$$\text{SO}_4^{2-}: \quad c_7^{ex} + \frac{\gamma_7}{Q_v} = c_7^{blx}, \quad (6.74)$$

$$\text{Na}^+: \quad c_8^{ex} \mp T_8^K \frac{i}{F} p = c_8^{blx}, \quad (6.75)$$

$$\text{Cl}^-: \quad c_9^{ex} = c_9^{blx}. \quad (6.76)$$

В каждой камере на выходе имеется 15 неизвестных, для определения которых используется система из 15 уравнений. Задача сводится к безразмерному виду, а уравнения решаются регуляризованным методом Ньютона.

На рисунке 70 показана зависимость рН на выходе из кислотной камеры до и после аэрации раствора от напряжения на электродиализаторе. Результаты расчётов по модели согласуются с экспериментальными данными, полученными на умягчённой воде, не прошедшей стадию аэрации. Это связано с тем, что при аэрации раствора общее содержание углерода в нём уменьшается, что не учитывается в модельных расчётах. Без аэрации содержание общего углерода практически не изменяется, поскольку в кислотной камере происходит эквивалентное превращение бикарбонат-ионов в угольную кислоту. После удаления углекислого газа содержание угольной кислоты снижается практически до нуля, а общее содержание углерода уменьшается до 0,9 мг-экв/л.

Особенностью процесса является увеличение показателя рН при напряжении на аппарате $U \leq 20$ В и аэрации раствора. Это явление объясняется смещением равновесия в реакциях (6.48)-(6.50) по мере удаления углекислого газа из раствора. В результате непрореагировавшие с ионами водорода гидрокарбонат-ионы превращаются в угольную кислоту, поглощая при этом протоны из раствора. В условиях отсутствия избытка протонов в растворе они будут восполняться за счёт диссоциации молекул воды, что приводит к образованию избытка гидроксид-ионов и смещению рН в щелочную область.

При напряжении $U > 20$ В значение рН декарбонизированной и недекарбонизированной воды совпадают. Возможным объяснением является то, что при высоких напряжениях конверсия гидрокарбонат ионов в угольную кислоту достигает 100 % в обоих случаях и происходит накопление избытка ионов водорода в растворе. О чём свидетельствует переход показателя рН в слабокислую область. В этом случае при удалении углекислого газа оставшиеся гидрокарбонат ионы могут вступить с ними в реакцию, без взаимодействия с молекулами воды и сдвига рН раствора в щелочную область.

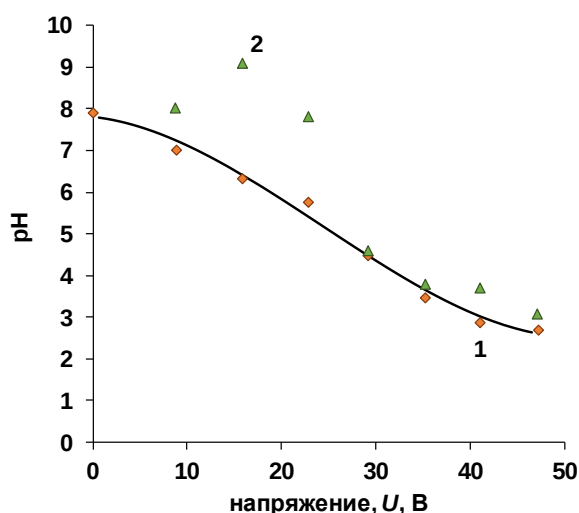


Рисунок 70 – Зависимость рН растворов на выходе из кислотной камеры от напряжения на электродиализаторе при скорости потока 100 л/ч. 1 – рН в кислой камере до аэрации, 2 – рН в кислой камере после аэрации. Точка на оси ординат – значение рН исходной воды. Линия – расчет по модели

При напряжении $U > 20$ В значение рН декарбонизированной и недекарбонизированной воды совпадают. Возможным объяснением является то, что при высоких напряжениях конверсия гидрокарбонат ионов в угольную кислоту достигает 100 % в обоих случаях и происходит накопление избытка ионов водорода в растворе. О чём свидетельствует переход показателя рН в слабокислую область. В этом случае при удалении углекислого газа оставшиеся гидрокарбонат ионы могут вступить с ними в реакцию, без взаимодействия с молекулами воды и сдвига рН раствора в щелочную область.

Проведенные испытания на умягченной натурной воде Краснодарского водоканала показали, что электродиализатор ЭДС-01 обеспечивает эффективное подкисление воды до $\text{pH} \approx 3$ и после деаэрации из него углекислого газа позволяет получать предподготовленную природную воду с содержанием общего углерода менее 1 мг-экв/л, что исключает осадкообразование при последующем обессоливании и деионизации воды электродиализом или обратным осмосом.

Вода, полученная в щелочных камерах с $\text{pH} = 10-12$, может быть использована для нейтрализации кислых растворов и для химического умягчения природных вод.

6.2.5 Расчёт малогабаритного электродиализатора для процесса обессоливания с одновременной корректировкой рН

Предложенная кинетическая модель может быть использована для первоначального расчета биполярных электродиализаторов, предназначенных для корректировки рН. Модель позволяет найти оптимальную длину мембранного канала, образованного биполярной мембраной и катионообменной мембраной, в зависимости от величины рН, которая должна быть достигнута на выходе из канала обессоливания или концентрирования. Для расчетов необходимо знать состав раствора на входе в электродиализную

установку и эффективные числа переноса ионов через монополярные мембраны в этом растворе. Поскольку растворы, требующие незначительной корректировки pH, как правило, имеют низкую минерализацию, для расчетов можно использовать случаи идеальной селективности биполярных мембран (случай I).

Модель может быть использована для расчета концентраций всех компонентов, присутствующих в щелочной и кислотной камерах электродиализной ячейки с длиной канала до 40 см. При длине мембранного канала более 40 см необходимо использовать более сложные математические подходы, например, численное решение модели, предложенной в [471,475]. Необходимость численного расчета связана с нелинейным распределением плотности тока по длине канала, возникающим из-за большой разницы в концентрации компонентов на входе и выходе из канала. Принцип моделирования в длинных каналах заключается в разбиении длины мембранного канала на достаточно большое число участков меньшей длины, расположенных перпендикулярно направлению потока раствора. Расчет проводится таким образом, что выходные расчетные данные на предыдущем участке являются входными данными для следующего участка (метод компартментации [476,477]). Разработанная модель позволяет получить зависимость величины pH раствора от длины канала электродиализатора.

Для учета неравномерного распределения плотности тока по длине канала можно использовать различные подходы. В работах Tanaka [478–480] использовал полином третьей степени для описания распределения плотности тока по длине канала электродиализатора. При работе в потенциостатическом режиме (необходимое условие для применения метода компартментации) уменьшение плотности тока по длине канала может быть описано уравнением:

$$i = \frac{F^2}{RT} \frac{U - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{H}}^{\text{cc}}}{c_{\text{H}}^{\text{dc}}} \right)}{\left(\frac{1}{\sum z_i^2 D_i c_i^{\text{dc}}} + \frac{1}{\sum z_i^2 D_i c_i^{\text{cc}}} \right) h}. \quad (6.77)$$

В приведенном уравнении не учитывается сопротивление катионообменной мембраны и монополярных слоев биполярной мембраны, поскольку в разбавленных растворах их электропроводность в несколько раз превышает электропроводность раствора. Не учитывается также не омический скачок потенциала на биполярной мембране. В первом приближении он не зависит от состава раствора, а определяется концентрацией ионов водорода в катионообменном и анионообменном слоях (фактически обменной емкостью каждого из слоев), тогда его изменением по длине канала можно пренебречь и считать постоянным.

В результате решения математической модели получается набор данных зависимости величины рН раствора в кислотной и щелочной камерах электродиализатора в зависимости от плотности тока и длины мембранного канала (рис. 71).

Для проверки расчетов были проведены две серии экспериментов с использованием лабораторных электродиализных модулей. В первом модуле рабочая длина канала составляла 10 см, во втором - 40 см. В качестве модельного раствора использовалась умягченная водопроводная вода города Краснодара (таблица 22). Процесс электродиализа умягченной водопроводной воды осложняется химическими реакциями с участием одно- и двухзарядных форм углекислоты при изменении рН в кислотной и щелочной камерах, в связи с чем для расчетов был использован случай IV, описанный в [481]. Эксперименты проводились с использованием экспериментальной установки, описанной в разделе 6.2.

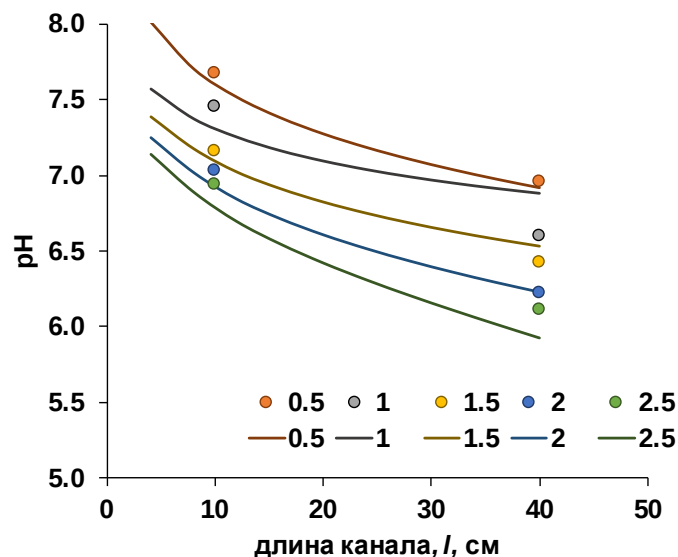


Рисунок 71 – Зависимость величины pH раствора на выходе из кислотных камер электродиализатора с биполярными мембранами от длины канала при различных плотностях тока Точки – экспериментальные значения, кривые – расчет по модели. Цифры в легенде обозначают плотность тока в мА/см²

Видно, что все расчетные кривые качественно хорошо описывают экспериментальные данные. Наилучшее согласие между экспериментальными данными и расчетными кривыми наблюдается для плотностей тока 0,5, 1,5, 2,0 мА/см². Для самой высокой плотности тока (2,5 мА/см²) рассчитанные значения pH ниже экспериментальных данных.

Зная рабочие размеры одной камеры электродиализатора, объемный расход раствора и линейную скорость потока раствора через камеру электродиализатора, можно определить количество парных камер, необходимых для приведения pH к заданному значению:

$$n = \frac{Q_v}{Vwhg}, \quad (6.78)$$

где n – число элементарных ячеек, Q_v – объемный расход, м³/ч, V – линейная скорость раствора, м/с, w – ширина канала мембраны, м, h – межмембранное расстояние (толщина сепаратора), м, g – пористость сепаратора.

Для расчетов предлагается использовать следующий алгоритм:

- задать состав раствора;
- задать необходимую линейную скорость потока раствора через камеру;
- рассчитать возможные варианты регулировки pH для различных длин каналов и плотностей тока и выбрать наиболее подходящий вариант для конкретного случая;
- выбрать наиболее близкий по габаритам доступный электродиализный модуль (например согласно таблице 23);
- рассчитать необходимое количество мембранных пар, добавить 10% к рассчитанному количеству;
- если полученное количество мембранных пар превышает рекомендуемое максимальное количество мембранных пар для данного прибора, повторите расчет для следующего электродиализного модуля.

Таблица 23 – Номенклатура электродиализных модулей разработанных на кафедре физической химии КубГУ

Модуль	Внешние размеры мембраны, см	Активная поверхность мембраны, см ²	Коэффициент полезного использования мембраны	Количество элементарных ячеек	Ссылка
LabEDS	7,5 x 25	5 x 20	0,53	5-25	[199,482]
EDS-Y*	15 x 52	10 x 40	0,51	10-50	[477]
EDS-m	40 x 100	33 x 70	0,57	25-100	[367]
EDS-10	44 x 120	33 x 90	0,55	50-200	-

*такие же размеры, как у EDC-Y, описанного в [477]

7 Применение бислойных мембран в сверхпредельном токовом режиме. Биполярный электродиализ

В настоящей главе будут рассмотрены особенности применения бислойных (биполярных) мембран в процессах получения кислот и щелочей. Поскольку исследуемые системы представляют собой достаточно концентрированные растворы, то применение бислойных мембран с тонким слоем катионообменника и пониженными в сравнении с биполярными мембранами выходами по току не оправдано. В связи с этим основной акцент в данной главе направлен на изучение процессов с классическими биполярными мембранами.

Особенностью приводимых исследований является то, что исследуемые системы содержат органические компоненты: либо анионы органических кислот, либо органические растворители. Известно достаточно большое количество работ, направленных на использование биполярного электродиализа в процессах получения органических кислот: уксусной, лимонной, молочной, янтарной и др. [206,414,483–487]. Обычный электродиализ также находит применение при обработке растворов содержащих органические компоненты [243,244], соки, вина и пиво [1,454,488,489], аминокислоты [250,488], растворы содержащие моноэтаноламин [253]. Отдельно можно выделить электромембранные процессы разделения и концентрирования в области «зелёной» химии [490]: на финишных стадиях переработки биомассы, выделения нутриентов (калий, азот или фосфорсодержащих ионов и веществ), синтеза прекурсоров производства биоразлагаемых материалов. В присутствии органических соединений важную роль играет изменение свойств мембран в результате деградации ионообменного материала или «отравления» мембран [256,258,491]. Также, как было показано в главе 6, кинетика электромембранных процессов в присутствии органических компонентов

может существенно отличаться от процессов переработки водных растворов сильных электролитов [420,421,492,493].

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

В данном разделе представлены результаты испытаний электромембранной установки для комплексной переработки технологического раствора, образующегося при производстве параарамидных волокон. Установка состоит из двух основных блоков и трех разных электродиализаторов: первый блок – электродиализатор с биполярными мембранами предназначенный для получения гидроксида лития; второй блок – обычный электродиализный модуль предназначенный для предварительной обработки технологического раствора и концентрирования хлорида лития, а электродиализатор с ионообменной насадкой служит для финишной очистки и полного удаления ионных примесей из раствора. Подобраны оптимальные параметры процесса, позволяющие перерабатывать 6,3 м³ технологического раствора в сутки. Суммарная наработка установки при испытаниях составила 770 часов.

7.1.1 Принципиальная схема и описание работы установки

Перерабатываемый технологический раствор формируется путем смешения двух потоков различного состава, называемых ваннами «осаждения» и «пластификации». Состав технологического раствора может варьироваться в относительно широком диапазоне концентраций. Например, содержание воды может колебаться от 50 до 15 % в зависимости от соотношения, в которой стоки поступают на очистку. Средний химический

состав технологического раствора для обработки приведен в таблице 24. В таблице приведены данные усредненные по 30 циклам работы установки.

В исходном технологическом растворе после смешения присутствуют: N,N`-диметилацетамид (ДМАА), изобутиловый спирт (ИБС), хлорид лития, соляная кислота, ионы железа, вода.

Таблица 24 – Средний химический состав технологического раствора до и после нейтрализации и микрофильтрации

Компонент	H ₂ O, %	ДМАА, %	ИБС, %	LiCl, %	HCl, %	LiOH, %	pH	Fe ³⁺ , мг/л
До нейтрализации	56,44	27,42	16,04	0,725	0,075	-	3,75	4,11
После нейтрализации и фильтрации	59,71	25,46	14,75	0,730	-	0,07	11,25	-

Существующая технология обработки технологического раствора включает, в том числе, нейтрализацию технологического раствора гидроксидом лития (полученного из твердого LiOH), «доукрепление» раствора безводным ДМАА с последующим удалением хлорида лития кристаллизацией комплекса LiCl·ДМАА при охлаждении. С помощью электродиализа можно удалить хлорид лития и другие ионные примеси, заменить химическую нейтрализацию электрохимической и тем самым упростить технологическую линию.

Принципиальная схема электродиализной установки для обработки технологического раствора представлена на рисунке 72. На рисунке 73 показаны установка и электродиализные модули в цехе регенерации АО «Каменскволокно».

Для достижения требуемой глубины обессоливания и необходимых концентраций кислоты и щелочи установка работает в циклическом режиме. Каждый из циклов работы длится 10 часов. В конце каждого цикла очищенный технологический раствор подают в ректификационную колонну, а в реактор загружают новую порцию технологического раствора.

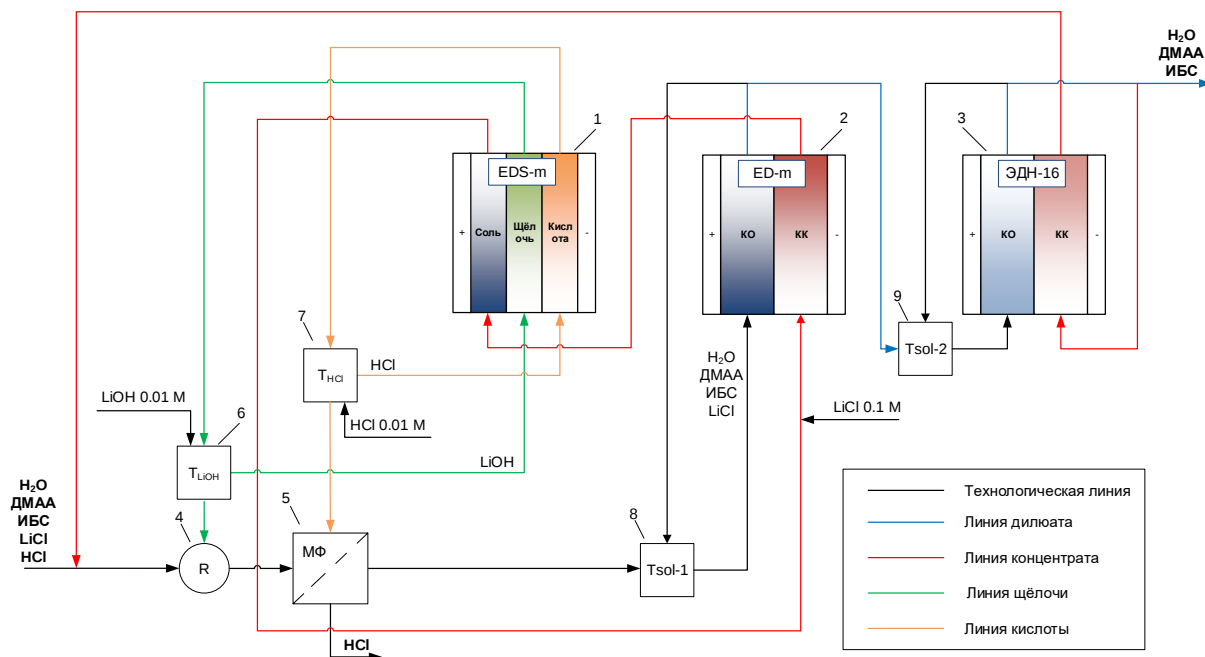


Рисунок 72 – Принципиальная схема электромембранной установки регенерации технологического раствора. 1 – электродиализатор-синтезатор (EDS-m), 2 – электродиализатор (ED-m), 3 – насадочный электродиализатор (ЭДН-16), 4 – реактор-нейтрализатор (R), 5 – микрофльтрация (МФ), 6-9 – промежуточные ёмкости с гидроксидом лития (T_{LiOH}), соляной кислотой (T_{HCl}), технологическим раствором (T_{Sol-1} , T_{Sol-2}). КО – камера обессоливания, КК – камера концентрирования. На схеме не показаны электродные камеры, насосы, источники тока и другое вспомогательное оборудование

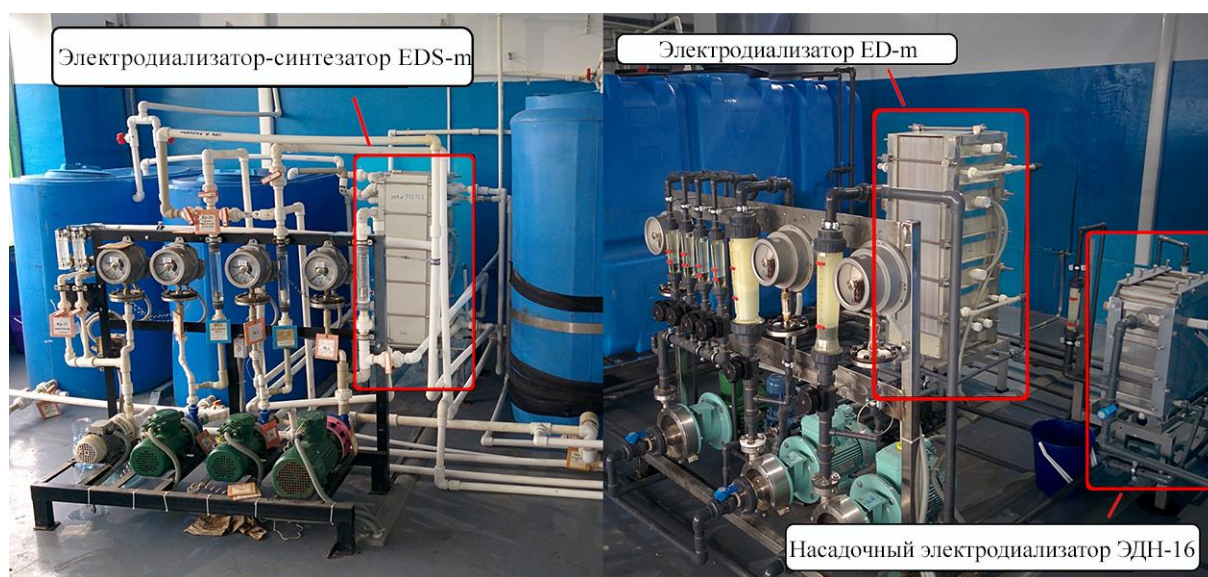


Рисунок 73 – Фотография электродиализной установки в цехе

Технологический раствор, содержащий воду, диметилацетамид, изобутиловый спирт, хлорид лития и соляную кислоту, подают в реактор, где проводят его нейтрализацию литиевой щелочью, получаемой на биполярном электродиализном модуле (EDS-m). В результате из раствора удаляется соляная кислота и образуется гидроксид железа (III). Раствор оставляют на 8 часов в реакторе для созревания осадка, после чего подают на станцию микрофильтрации. Микрофильтрация осуществляется в тупиковом режиме с использованием полипропиленовых микрофильтров с размерами пор 0,3 мкм. Отфильтрованный раствор поступает в накопительную ёмкость, откуда подаётся в камеру обессоливания электродиализной установки (ED-m). После снижения концентрации хлорида лития с 10 г/л до примерно 0,5 г/л раствор направляется на финишную очистку с использованием насадочного электродиализатора ЭДН-16. После финишной очистки из технологического раствора удаляются все ионные примеси, и он может быть передан на дальнейшую переработку в ректификационную колонну. Камеры концентрирования ЭДН-16 промывают частью обессоленного раствора (10 % от объемного расхода) для предотвращения диффузии концентрированного раствора в камеры обессоливания. Поскольку концентрация раствора на выходе из концентрационных камер ЭДН-16 ниже, чем у исходного раствора, и количество его незначительно, концентрат с ЭДН-16 подают обратно в реактор.

Концентрат хлорида лития, образующийся на ED-m, используют в качестве солевого раствора для получения гидроксида лития методом биполярного электродиализа. Параметры процесса подобраны таким образом, чтобы поток ионов лития как в EDS-m, так и в ED-m был примерно одинаковым, что позволяет поддерживать концентрацию в соляной камере EDS-m на постоянном уровне. Таким образом удается удерживать значения тока и напряжения на EDS-m на постоянном уровне, что положительно сказывается на работе биполярного электродиализатора. Щелочь,

образующаяся в процессе работы, используется для нейтрализации технологического раствора в реакторе. Небольшое количество гидроксида лития (около 0,1 м³) используется в качестве промывочного раствора для электродных камер каждого из электродиализных блоков установки. Образующуюся соляная кислота используется для отмывки микрофильтров от осадка гидроксида железа (III).

Технические характеристики каждого из модулей представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Технические характеристики электродиализных модулей

Модуль	EDS-m	ED-m	ЭДН-16
Элементарная ячейка	трёхкамерная	двухкамерная	
Количество элементарных ячеек, шт.	50	100	100
Распределение растворов в каналах	Параллельное сонаправленное		
Материалы			
анод	Сталь 08X18H10	Ti/Pt	Сталь
катод	Ti/Pt	Ti/Pt	Ti/Pt
сепараторы	Полиэтилен		-
Мембраны			
анионообменные	МА-40	МА-41	
катионообменные	МК-40		
биполярные	МБ-3	-	
Размеры канала, мм			
длина	700	700	400
ширина	390	390	400
высота	0,8	0,8	0,6
Общая полезная площадь мембран *, м²	13,7	27,4	16
Доля полезной площади мембраны	0,60	0,60	0,86

*для каждого типа мембран

7.1.2 Результаты испытаний электромембранной установки регенерации (ЭМУР) технологического раствора

Состав растворов на входе и выходе из основных трактов установки приведен в таблице 26. Количественно концентрацию компонентов устанавливали в процентах по массе следующим образом: концентрацию диметилацетамида и изобутилового спирта определяли хроматографически; концентрацию хлорида лития методом меркуриметрического титрования; концентрацию гидроксида лития и соляной кислоты – кислотнo-щелочным титрованием; концентрация воды – это разница между 100 % и массовым содержанием всех остальных компонентов, для точного определения содержания воды определяли плотность раствора.

Таблица 26 – Средний химический состав растворов

Компонент	H ₂ O, %	ДМАА, %	ИБС, %	LiCl, %	HCl, %	LiOH, %	pH
Технологический раствор (циклы 1-30) (вход в установку)	59,71	25,46	14,75	0,84	-	0,03	11,3
Технологический раствор (циклы 31-77) (вход в установку)	98,13	1,31	0,56	2,09	-	0,08	11,8
ED-m выход КО	59,07	27,01	13,93	0,07	-	0,03	9,7
EDS-m выход щёлочи	99,26	0,56	0,18	0,17	-	0,66	12,7
EDS-m выход кислоты	99,41	0,5	0,09	-	0,89	-	0,8
EDN-16 выход КО	57,46	27,32	15,22	-	-	-	7,6

Гидроксид лития и соляная кислота образуются из хлорида лития, содержащегося в растворе в результате протекания реакции диссоциации воды и разделения ионов в мембранном пакете биполярного электродиализатора. Усредненные концентрации растворов в щелочном и кислотном трактах установки приведены в табл. 26.

Процесс получения гидроксида лития был испытан с использованием как водного концентрата хлорида лития, полученного с помощью ED-m (циклы 31-77), так и нейтрализованного технологического раствора, содержащего до 40 % органических растворителей (циклы 1-30) (рис. 74).

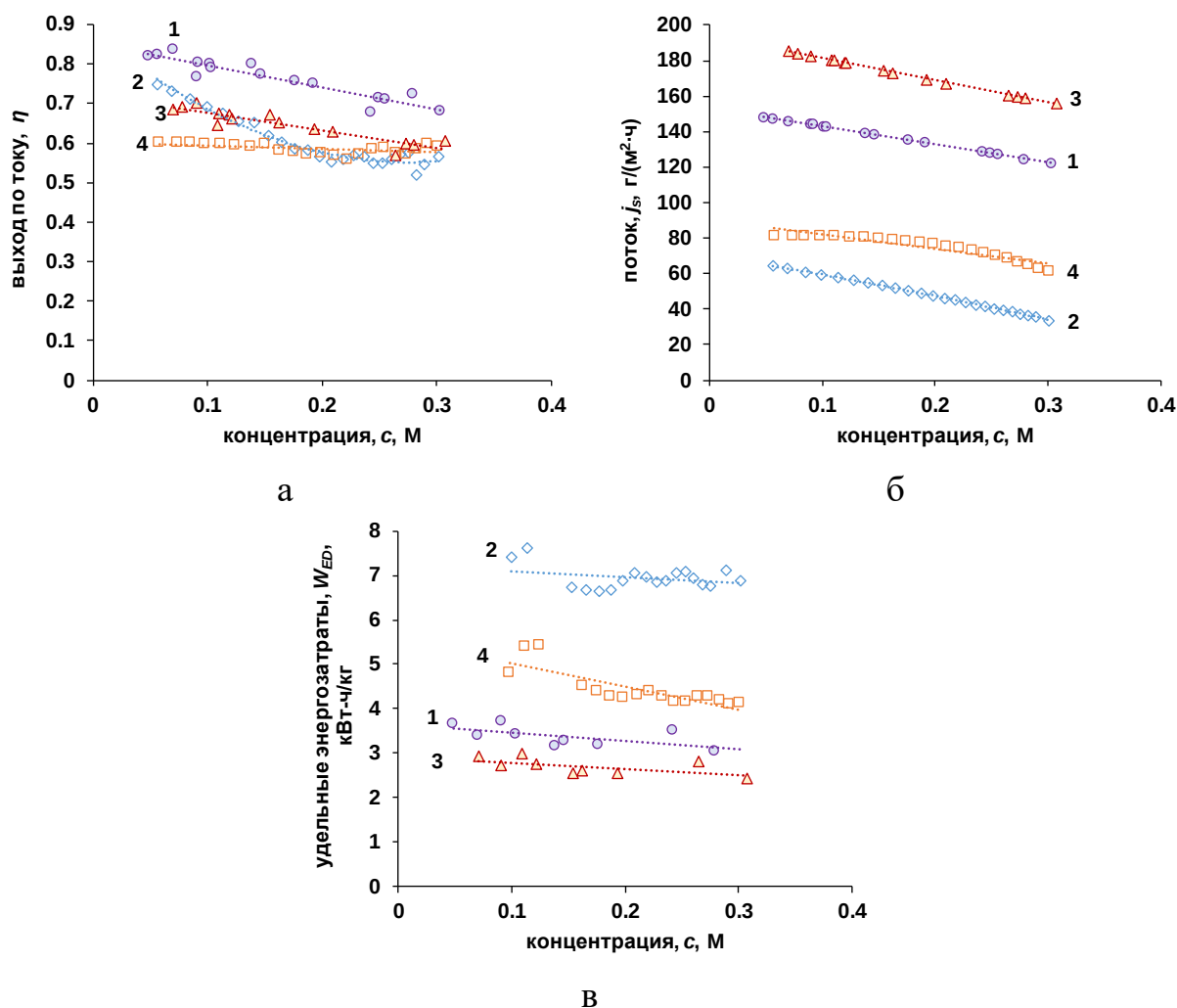


Рисунок 74 – Зависимости выхода по току (а), потока вещества (б) и удельных энергозатрат (в) от концентрации гидроксида лития (1, 2) и соляной кислоты (3, 4) в растворе содержащем 1,8 масс.% органических растворителей (1, 3) и в растворе с 59 масс.% органических растворителей (2, 4)

В случаях, когда солевой раствор богат органическими компонентами, выходы по току (рис. 74а) и потоки (рис. 74б) кислоты и щелочи меньше, а удельные энергозатраты (рис. 74в) больше, чем при в случае использования водного солевой раствор. Увеличение энергозатрат с увеличением

концентрации органических компонентов в солевом растворе связано с уменьшением электропроводности раствора.

Несмотря на большие потоки для водного раствора (циклы 31-77); средняя концентрация кислоты и щелочи, которая может быть достигнута за цикл, составляет 0,3 моль/л, как и в случае раствора, обогащенного органикой (циклы 1-30). Основной причиной этого является потеря селективности биполярной мембраны МБ-3 [494] из-за чего снижается способность катионообменного слоя биполярной мембраны задерживать перенос ионов соли и происходит неселективный перенос хлорид-иона из кислотной камеры в щелочную, что также объясняет наблюдаемое загрязнение щелочи литием хлорид (табл. 26).

Установка электромембранного синтеза гидроксида лития показывает стабильные характеристики на протяжении всех проведенных испытаний. Состав раствора в щелочном тракте в конце каждого цикла показан на рисунке 75. Колебания концентрации щелочи в циклах 31-73 связаны с вариациями состава раствора, поступающего на обработку.

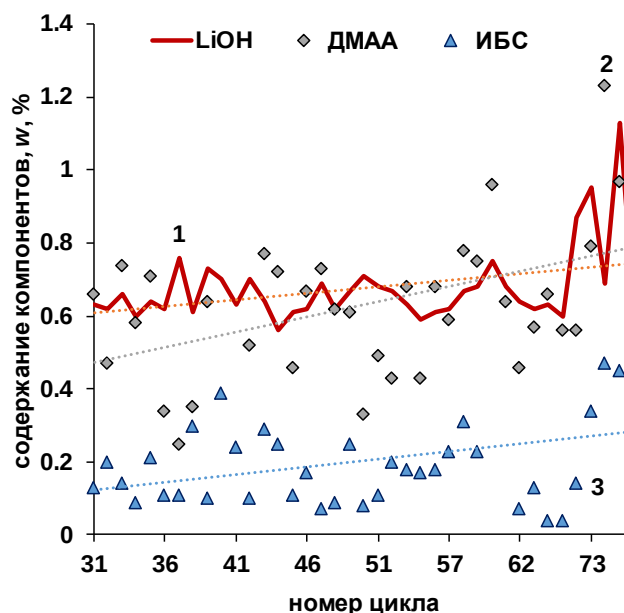


Рисунок 75 – Состав растворов на выходе из щелочного тракта EDS-m.
1 – LiOH, 2 – диметилацетамид, 3 – изобутиловый спирт

Средняя концентрация щелочи в циклах 31-77 составила 0,25 моль/л. Стабильность характеристик раствора на выходе из щелочного тракта в течение длительного времени (на что указывает практически отсутствующий наклон линейной аппроксимирующей кривой) свидетельствует о стабильности и неизменности характеристик мембран, используемых в установке.

Средний поток литиевой щелочи в циклах 31-77 составил 1200 кг/(м²·год) (5,7 моль/(м²·ч)), а удельный расход энергии 6,6 кВт·ч/кг LiOH (0,15 кВт·ч/моль LiOH).

В результате работы пилотной установки регенерации технологического раствора показана принципиальная возможность проведения электромембранных процессов синтеза и удаления ионных примесей при обработке растворов, содержащих полярные органические растворители (ДМАА, ИБС). Внедрение электромембранной технологии позволяет избавиться от химического дозирования гидроксида лития (эта стадия заменяется синтезом LiOH в электродиализаторе с биполярными мембранами), а также полностью удалить хлорид лития и другие ионные примеси (небольшие количества уксусной кислоты, железа (II)) из раствора и подать на ректификацию раствор, содержащий только диметилацетамид, изобутиловый спирт и воду.

Использование гетерогенных ионообменных мембран позволяет поддерживать характеристики электромембранного комплекса на постоянном уровне в течение длительного времени – более 700 часов.

7.2 Выделение нафтеновых кислот из мылонафта натрия

Нефтяные кислоты представляют собой смесь органических кислот различной молекулярной массы, содержащих алифатические, циклоалкановые и ареновые радикалы. Они являются ценным химическим сырьем для

производства таких химических продуктов как пластификаторы, осушители, присадки к моторным топливам и различные поверхностно-активные вещества [495].

Содержание нефтяных кислот на разных месторождениях неодинаково и может колебаться от 0,03 до 1,6 масс. %.

Среди нефтяных кислот отдельно выделяют так называемые нафтеновые кислоты [496]. Нафтеновые кислоты легкокипящих фракций нефти представляют собой в основном монокарбоновые кислоты с углеводородными радикалами преимущественно циклоалканового строения. Средние фракции нефти обычно содержат одно- и двухосновные моно-, би- и полициклические нафтеновые кислоты. Углеводородные радикалы кислот C6-C10 имеют циклопентановое строение, C12 и более - как циклопентановое, так и циклогексановое. Они содержат моно- и бициклические структуры с длинными боковыми алкановыми цепями. Кислоты C19-C23 почти полностью би- и полициклические (рис. 76). Карбоксильная группа обычно присоединена к боковой цепи. Простейшей нафтеновой кислотой является циклопентануксусная кислота.

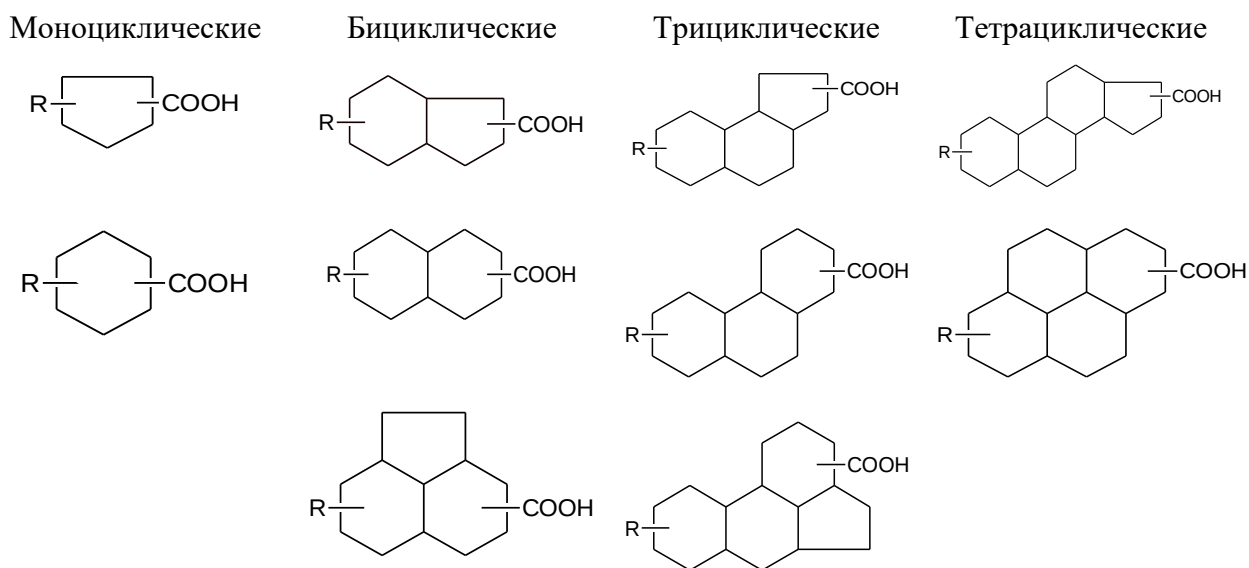


Рисунок 76 – Схематичное представление нафтеновых кислот [496]

Более двух третей производимых нафтеных кислот идет на получение их солей. Наиболее востребованной солью является нафтенат меди, который используется в качестве консерванта древесины [495]. Помимо солей металлов, нафтеные кислоты в чистом виде используются в добавках к бетону, смазочных и моторных маслах, асфальтовых и бетонных покрытиях, для синтеза карбоксилатов металлов [495]. Известны попытки использования нафтеных кислот при флотации руд для извлечения редкоземельных металлов [496].

В промышленных масштабах нафтеные кислоты извлекают из нефтяных дистиллятов (преимущественно дизельной и керосиновой фракций) щелочной экстракцией водным раствором едкого натра [495]. При этом образуются натриевые соли нафтеных кислот, переходящие в водную фазу (далее такой раствор, имеющий сложный химический состав, будем называть нафтенатом натрия). Обработка раствора нафтената натрия сильной кислотой (обычно серной) приводит к образованию двухфазной системы, верхний слой которой (органическая фаза) содержит нафтеные кислоты, а нижний (водный) – сульфат натрия. Образование больших объемов кислых растворов сульфата натрия делает технологию экологически грязной и несовместимой с принципами зеленой химии.

Заменить реагентный метод получения нафтеных кислот можно с использованием биполярного электролиза. При этом нафтеные кислоты утилизируются как обычно, а щелочь может быть повторно использована для извлечения нафтеных кислот из дизельной и керосиновой фракций нефти, отработанных масел и других нефтепродуктов.

Целью данного раздела является исследование процесса электролизной переработки нафтената натрия в электролизаторах с биполярными мембранами с получением нафтеных кислот и щелочи. На основе этих знаний предпринята попытка разработать безреагентную

электромембранную технологию конверсии нафтената натрия в нафтеную кислоту и гидроксид натрия.

Для получения нафтеновых кислот использовали электродиализатор с биполярными мембранами с трехкамерной элементарной ячейкой. Схема мембранного пакета представлена на рисунке 77. Элементарная ячейка электродиализатора отличается от обычной (двухкамерной) для производства органических кислот, а также от трехкамерной, используемой при получении сильных кислот и щелочей [79].

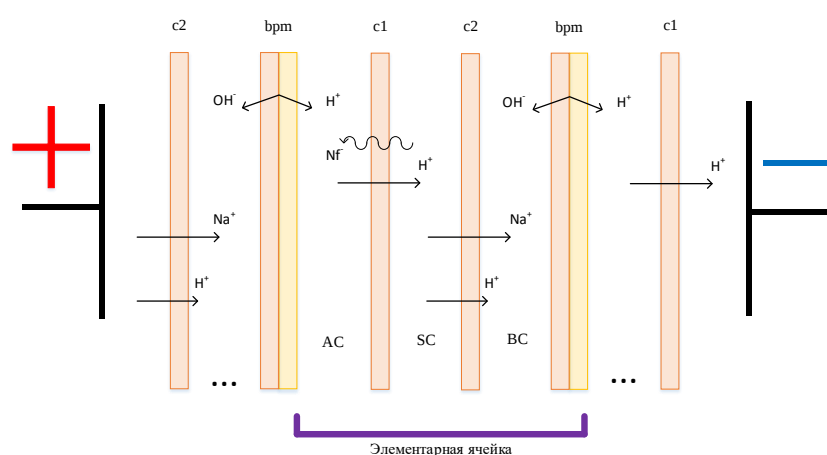


Рисунок 77 – Схема мембранного пакета электродиализатора-синтезатора, предназначенного для выделения нафтеновых кислот из мылонафта натрия.

bpm – биполярная мембрана (МБ-3),
с1, с2 – катионообменные мембраны (МК-40)

В кислотной камере (АС) находится раствор серной кислоты, с концентрацией, достаточной для поддержания выбранного токового режима на электродиализном модуле. При протекании тока через электродиализатор биполярная мембрана (bpm) генерирует потоки ионов H^+ , которые мигрируют через катионообменный слой в кислотную камеру, и ионов OH^- , которые мигрируют в щелочную камеру. Поскольку поток ионов H^+ , генерируемых биполярной мембраной, и поток ионов H^+ через катионообменную мембрану с1 близки, концентрация серной кислоты в кислотной камере остается

практически постоянной (уменьшение концентрации зафиксированное в эксперименте составляло менее 10 % за цикл работы аппарата).

Раствор нафтената натрия подают в солевую камеру (SC) электродиализатора. В отличие от обычной трёхкамерной конфигурации, солевая камера образована двумя катионообменными мембранами (с1 и с2). Миграция ионов водорода из кислотной камеры происходит через катионообменную мембрану с1. В начале процесса ионы H^+ , поступающие в камеру, рекомбинируют с ионами гидроксила свободной (избыточной) щелочи, находящейся в нафтенате натрия, этот процесс продолжается до тех пор, пока не будет удален весь избыток щелочи, присутствующий в растворе. На второй стадии процесса, когда величина показателя pH достигает pK_a нафтеновых кислот, ионы водорода связываются с нафтеновыми анионами. Нафтеновые кислоты нерастворимы в воде образуют с ней двухслойную жидкую систему. Верхний слой представляет собой чистые нафтеновые кислоты, которые менее плотны и легко отделяются от воды. На обеих стадиях ионы Na^+ удаляются через катионообменную мембрану с2 в щелочной раствор.

В щелочной камере (BC), образованной катионообменной мембраной с2 и анионообменной стороной биполярной мембраны, происходит процесс концентрирования гидроксида натрия.

Для проведения лабораторных исследований использовался электродиализатор-синтезатор, собранный на основе лабораторного электродиализатора LabED. Мембранный пакет лабораторного электродиализатора-синтезатора состоял из шести элементных ячеек и двух электродных камер.

Водный раствор нафтената натрия предоставил ООО «Краснодарский нефтеперерабатывающий завод». Технический раствор нафтената натрия содержал 18 масс. % нафтената натрия (≈ 1 М), 24 масс. % гидроксида натрия ($\approx 0,3$ М), 1,5 масс. % углеводородов (масла, дизельное топливо и т.п.).

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л подавали в щелочную и электродную камеры. В кислотную камеру подавался раствор серной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Скорость подачи раствора в солевой, кислотный и щелочной тракты была одинаковой и составляла 60 л/ч (линейная скорость 7,4 см/с). Скорость потока через электродные камеры составляла 20 л/ч (линейная скорость 6,9 см/с), что было достаточно для удаления образующихся на электродах пузырьков газа. Объем растворов в каждом из трактов установки составлял 1 литр.

Электродиализ проводили в циклическом режиме. Для предотвращения нагрева растворов все растворы термостатировали при 25 °С.

В ходе экспериментов на электродиализном модуле поддерживалась постоянная плотность тока (гальваностатический режим) – 2 А/дм².

7.2.1 Результаты лабораторных испытаний электромембранной технологии выделения нафтенных кислот из мылонафта натрия

На рисунке 78а показано изменение рН раствора в солевой камере в процессе электродиализа. Для сравнения приведена кривая титрования исходного раствора нафтената натрия. На начальном этапе происходит нейтрализация свободной щелочи в солевой камере, при этом значение рН изменяется от 12,3 до 8. В ходе удаления избыточной щёлочи степень конверсии нафтената натрия равна нулю (рис. 78б). После нейтрализации свободной щелочи начинается образование нафтенных кислот, примерно 70% которых выделяется в достаточно узком диапазоне рН = 8-6,5. Полная конверсия нафтената натрия достигается при $\text{pH} \leq 2$.

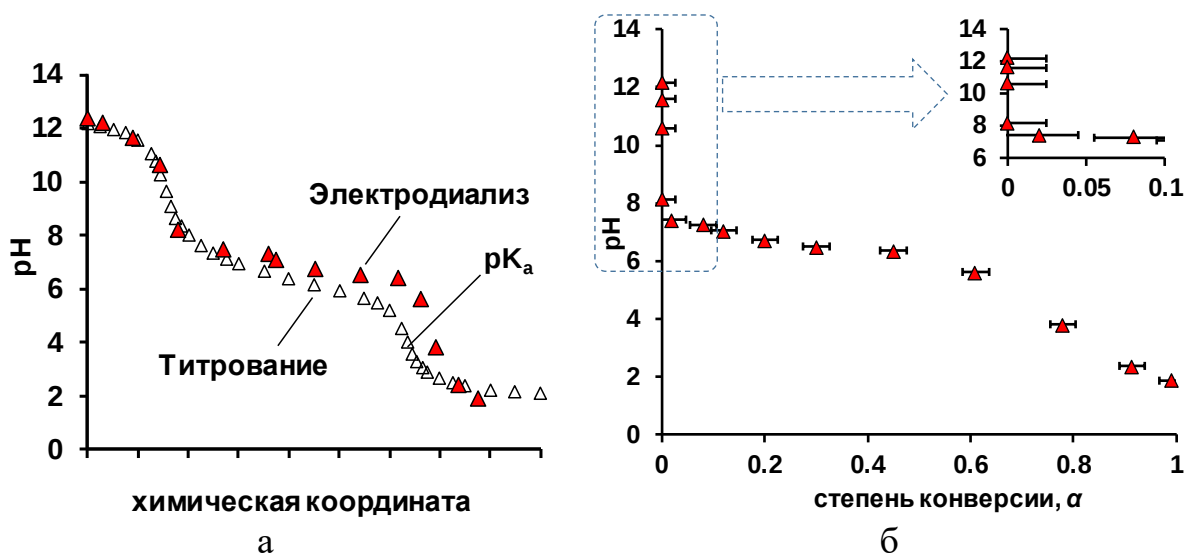


Рисунок 78 – Зависимость показателя pH раствора нафтената натрия в соляной камере от химической координаты (а) и степени конверсии нафтената натрия (б). Для процесса электродиализа химической координатой является время электродиализа. Для процесса титрования химическая координата – объем титранта (0,1 М HCl)

В этом же узком диапазоне значений pH (8-6,5) наблюдается резкое увеличение сопротивления элементарной ячейки электродиализного модуля (рис. 79).

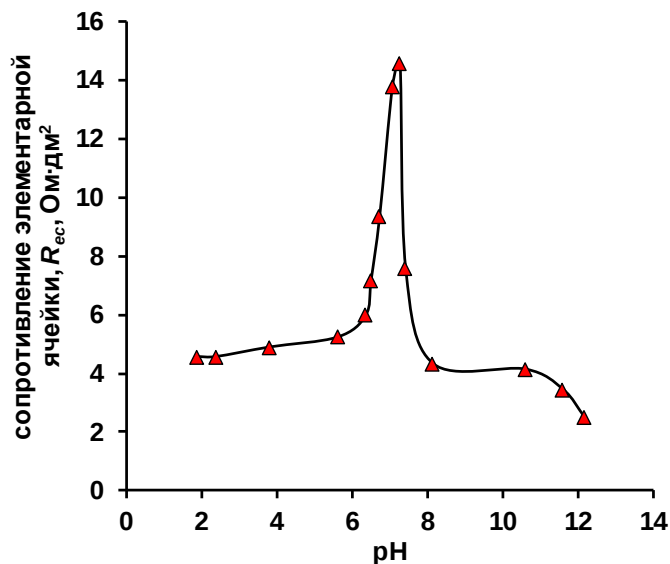


Рисунок 79 – Зависимость сопротивления одной элементарной ячейки от величины показателя pH раствора в солевой камере

Причиной роста сопротивления мембранного пакета является резкий рост вязкости раствора мылонафта, сопровождаемый падением электропроводности [497]. Согласно Навге и соавт. [498], равновесие между водной и органической фазами раствора мылонафта натрия будет различным при различных рН, что схематически показано на рисунке 80.

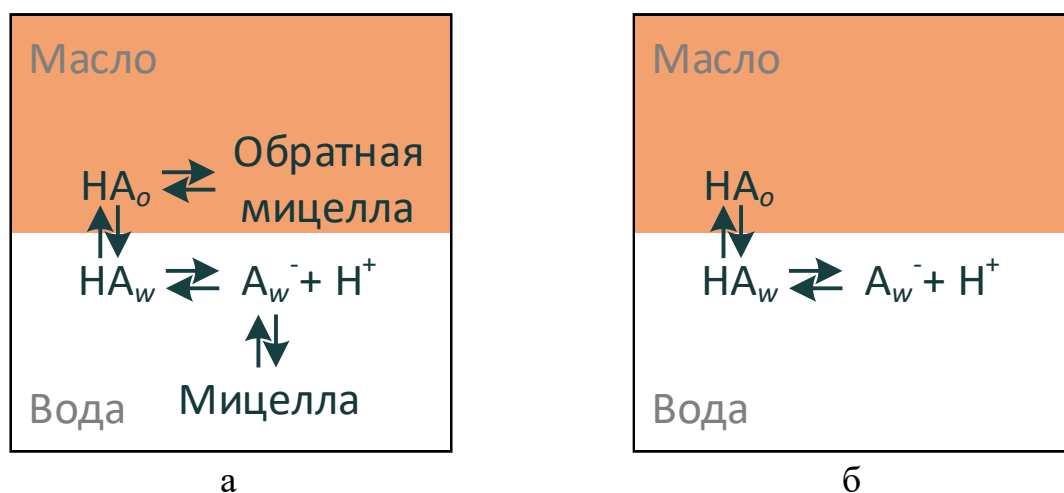


Рисунок 80 – Равновесие в системе вода-масло-нафтеновая кислота при различных величинах показателя рН: а – рН = 8-6,5, б – рН < 6,5. Адаптировано из [498]

После снижения показателя рН ниже 6,5 существующее в растворе равновесие с коллоидной системой нарушается и мицеллярная система исчезает. Накладываемые ограничения также исчезают, и система возвращается в допредельный токовый режим.

Как видно из рисунка 81, при $pH > 8$ выход по току нафтеновых кислот близок к нулю и достигает максимума (0,25) при $pH < pK_a$. Низкий интегральный выход по току по нафтеновым кислотам связан с тем, что достаточно продолжительное время из солевой камеры удаляется избыточная щёлочь, а конверсия нафтената натрия не происходит. Если рассматривать дифференциальные (моментальные) выходы по току, то максимальный выход по току по нафтеновым кислотам составляет 0,6 при $pH < 5$.

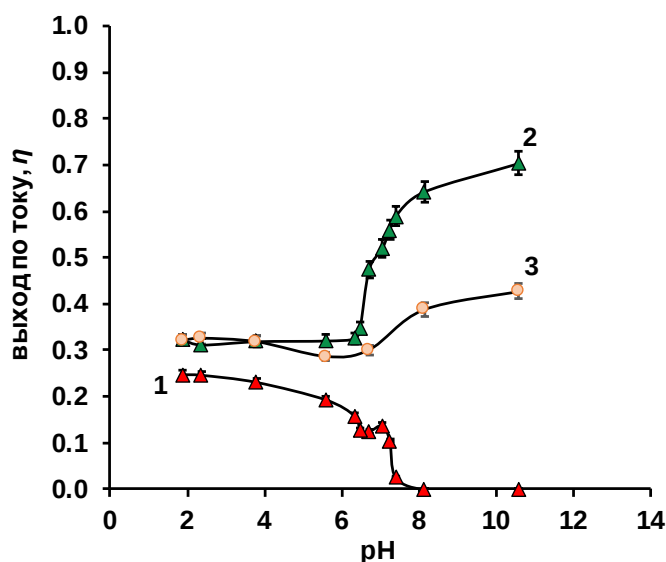


Рисунок 81 – Зависимость выхода по току от показателя pH раствора мылонафта натрия. 1 – нафтеновые кислоты, 2 – гидроксид натрия, 3 – ион водорода

Выход по току по гидроксиду натрия имеет максимальное значение при высоких значениях pH и постепенно снижается одновременно со снижением показателя pH. Низкие значения выхода по току по щёлочи при $\text{pH} < 6$, по-видимому, связаны с конкурентным переносом ионов водорода вместе с ионами натрия через катионообменную мембрану с2, причём по мере снижения pH в солевой камере число переноса протонов через катионообменную мембрану с2 должно увеличиваться. Протоны, попадающие в щелочную камеру электролизатора, частично нейтрализуют находящуюся там щелочь, что и является причиной снижения выхода по току.

В предельном случае, когда конверсия нафтенowych кислот достигает 100 %, концентрация натрия становится настолько малой, что единственными оставшимися носителями заряда в соляной камере являются ионы водорода. Учитывая, что потоки ионов H^+ и OH^- приблизительно одинаковы, число протонов, поступающих в щелочную камеру, будет равно числу гидроксильных ионов, и концентрация щелочи в щелочной камере прекратит изменяться, что приведет к остановке процесса.

Для снижения электрического сопротивления мембранного пакета, повышения предельной плотности тока на катионообменной мембране с2, увеличения выхода по току и снижения энергозатрат были испытаны следующие модификации солевой камеры и состава раствора в ней:

- введение монослоя катионита КУ-2 между мембранами с1 и с2;
- добавление сильного электролита (сульфата натрия) к раствору нафтената натрия;
- комбинированное использование катионита и сульфата натрия.

Введение ионообменной насадки в солевую камеру снижает сопротивление элементарной ячейки электродиализатора (рис. 82а, кривая 2), но снижает выход по току как по нафтовым кислотам, так и по и щелочи (рис. 82б, в, кривая 2). В данном случае при повышении электрического сопротивления раствора, связанного с образованием коллоидной системы, ток протекает через гранулы ионита, а не через раствор. Лишь при практически полной конверсии нафтената натрия, когда концентрация ионов натрия в солевой камере становится достаточно малой, выход по току по нафтовым кислотам становится больше, чем в опыте без добавок. (рис. 82б, кривые 1 и 2).

Добавление в солевую камеру сильного электролита (100 мл 1 Н сульфата натрия) приводит к значительному снижению сопротивления элементарной ячейки электродиализатора (рис. 82а, кривые 3 и 4), практически не изменяя суммарную концентрацию иона натрия в растворе. В исходном растворе мылонафта содержится 1,3 М натрия, после добавления 1,36 М.

Введение сульфата натрия в раствор нафтената натрия также приводит к увеличению выхода по току как по нафтовым кислотам, так и по гидроксиду натрия. В обоих случаях при значениях показателя $pH < 6$ наблюдается практически двухкратное увеличение выхода по току. Максимальное улучшение характеристик электродиализатора достигается при

одновременном введении ионообменной смолы в соляную камеру электродиализатора и добавлении в обрабатываемый раствор сульфата натрия (рис. 82, кривая 3 и 4). Введение в солевую камеру сульфата натрия приводит к тому, что выход по току по щёлочи при показателе $\text{pH} > 8$ становится больше единицы.

Поскольку различные добавки и/или изменения в строении солевой камеры приводят к снижению сопротивления элементарной камеры, то удельные энергозатраты на переработку одного литра мылонафта сокращаются в том же порядке, что и снижение сопротивления: $\text{КУ-2} + \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{КУ-2}$ (рис. 83).

Каждой точке на рисунке 83 соответствуют энергозатраты по достижению раствором мылонафта данного показателя pH . Таким образом удельные энергозатраты на полное выделение нафтеновых кислот из одного литра раствора мылонафта с исходным содержанием наftenата натрия 1 М и 0,3 М избыточной щёлочи составляют 0,9 кВт-ч/л. При добавлении в раствор сульфата натрия или катионита КУ-2 удельные энергозатраты снижаются до 0,5 и 0,5 кВт-ч/л соответственно. Совместное добавление сильного электролита и ионита снижает удельные энергозатраты до 0,4 кВт-ч/л.

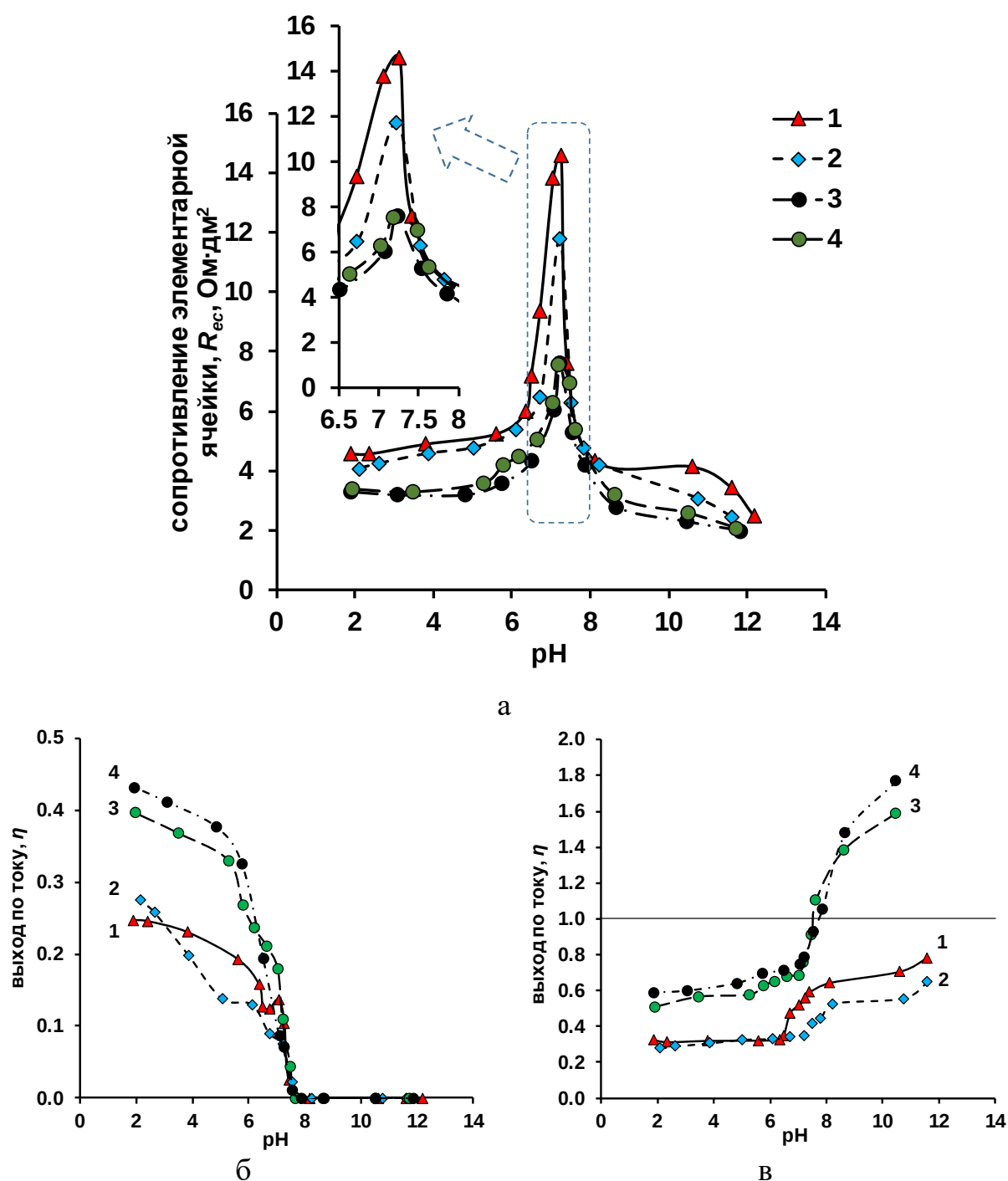


Рисунок 82 – Зависимость сопротивления элементарной ячейки электродиализатора (а), выхода по току по нафтеновым кислотам (б) и гидроксиду натрия (в) от показателя рН раствора в солевой камере. 1 – исходный опыт без добавок, 2 – введения ионита в канал, 3 – введение сульфата натрия в раствор, 4 – введение ионита в канал и сульфата натрия в раствор

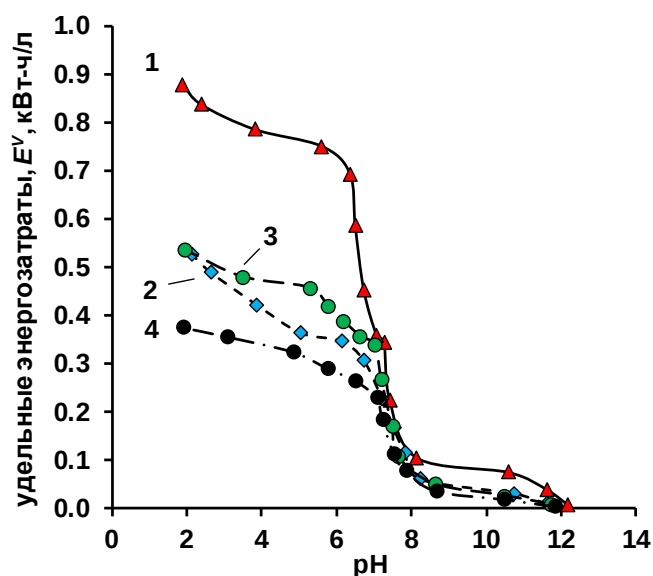


Рисунок 83 – Зависимость удельных энергозатрат на переработку одного литра мылонафта от показателя pH в солевой камере. 1 – исходный опыт без добавок, 2 – введения ионита в канал, 3 – введение сульфата натрия в раствор, 4 – введение ионита в канал и сульфата натрия в раствор

7.2.2 Результаты испытаний пилотной установки

Результаты лабораторных испытаний легли в основу разработки пилотной электродиализной установки по выделению нафтенowych кислот из мылонафта натрия. Установка прошла испытания на растворе мылонафта натрия, предоставленном ООО «КубаньСпецПроект».

От лабораторной установки пилотная отличается наличием электродиализатора-концентратора, предназначенного для увеличения концентрации получаемой щёлочи до 15 масс.%. Принципиальная гидравлическая схема установки показана на рисунке 84.

Исходный раствор мылонафта подается в накопительную емкость E2-3, содержащую кольца Рашига, после чего направляется в электродиализатор, в котором происходит безреагентное удаление щелочи и выделение нафтенowych кислот. Скорость протока раствора через камеры ЭДС регулируется кранами K5, K18, K24. Скорость протока воды контролируется ротаметрами P1-8. Для контроля pH и электропроводности растворов на выходах аппарата установлены pH-метр (для определения степени конверсии нафтенowych

кислот) и кондуктометры Кн1-2 для контроля концентрации кислоты и щелочи.

Объём раствора мылонафта, который загружался в реактор, составлял 2 м³. Состав раствора соответствует составу раствора, использованному для лабораторных испытаний.

Избыточная щелочь, выделяемая при переработке нафтената натрия, поступает на электродиализатор-концентратор, где концентрация щёлочи доводится до 15 %, что необходимо для отделения нафтенных кислот из керосиновой и дизельной фракции нефти.

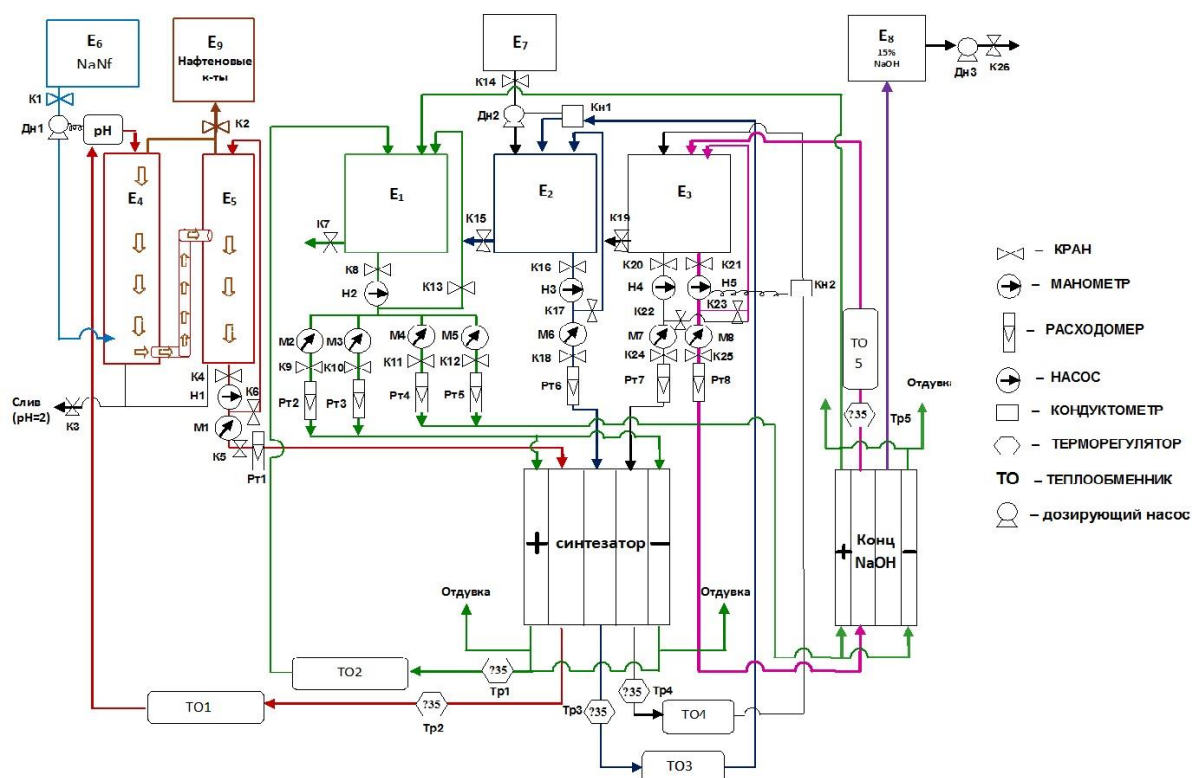


Рисунок 84 – Гидравлическая схема электромембранного комплекса по переработке раствора мылонафта производительностью 1 м³/сутки

На рисунке 85 представлен общий вид электродиализной установки в помещении цеха.



Рисунок 85 – Общий вид электромембранной установки выделения нафтенных кислот из раствора мылонафта натрия

Технические параметры пилотного электродиализатора-синтезатора EDS-3-B представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Технические характеристики электродиализных модулей

Модуль	EDS-3-B
Элементарная ячейка	трёхкамерная
Количество элементарных ячеек, шт.	50
Распределение растворов в каналах	Параллельное сонаправленное
Материалы	
анод	Ti/Pt
катод	Ti/Pt
сепараторы	Полиэтилен
Мембраны	
анионообменные	МА-40
катионообменные	МК-40
биполярные	МБ-3
Размеры канала, мм	
длина	490
ширина	390
высота	0,8
Общая полезная площадь мембран*, м ²	9,6
Доля полезной площади мембраны	0,51

*для каждого типа мембран

В ходе испытаний были получены данные для трёх режимов работы электромембранной установки выделения нафтенных кислот:

Опыт I. На вход установки подаётся раствор мылонафта натрия с избытком щёлочи. Процесс конверсии ведётся до достижения показателя $pH = 2$ и отделения нафтеновых кислот от водной фракции. Конверсия проводится в несколько этапов.

Опыт II. В раствор мылонафта натрия добавляется раствор сульфата натрия. Конверсия проводится в один этап.

Опыт III. В реактор загружается раствор мылонафта. Нейтрализация раствора проводится с использованием серной кислоты до достижения раствором показателя $pH \approx 2$. Выделившиеся нафтеновые кислоты удаляются из реактора, а в реактор с небольшой объёмной скоростью подаётся свежий раствор мылонафта. В результате непрерывной работы установки pH раствора поддерживается на постоянном уровне.

Результаты испытаний представлены на рисунках 86-88.

При проведении опыта I установка несколько раз останавливалась. Моменты выключения установки обозначены на рисунке 86а вертикальными штриховыми линиями. После повторного включения наблюдается небольшой рост показателя pH в солевой камере, а также снижение электропроводности растворов в кислотной и щелочной камерах. При остановке установки исчезает электрическое поле, и ионы начинают переноситься за счёт диффузии через мембраны в соседние камеры.

В первый цикл опыта I наблюдается одновременное снижение электропроводности как кислоты, так и щёлочи в соответствующих трактах установки. При этом на кривой зависимости показателя pH не происходит никаких непредвиденных изменений. Анализ данных с установки показал, что этому процессу соответствует также снижение тока, подаваемого на установку. Вероятной причиной наблюдаемых явлений является быстрое удаление свободной щёлочи из раствора мылонафта, о чём свидетельствует резкое снижение показателя pH . В результате снизилась электропроводность раствора в солевой камере (что частично подтверждается данными,

приведёнными на рисунке 88), а также уменьшился ток, подаваемый на электродиализный модуль. Уменьшение поляризующего тока привело к снижению миграционных потоков ионов, вследствие чего щёлочь, находящаяся в большом избытке, могла попасть в кислотную камеру за счёт диффузии через биполярную мембрану.

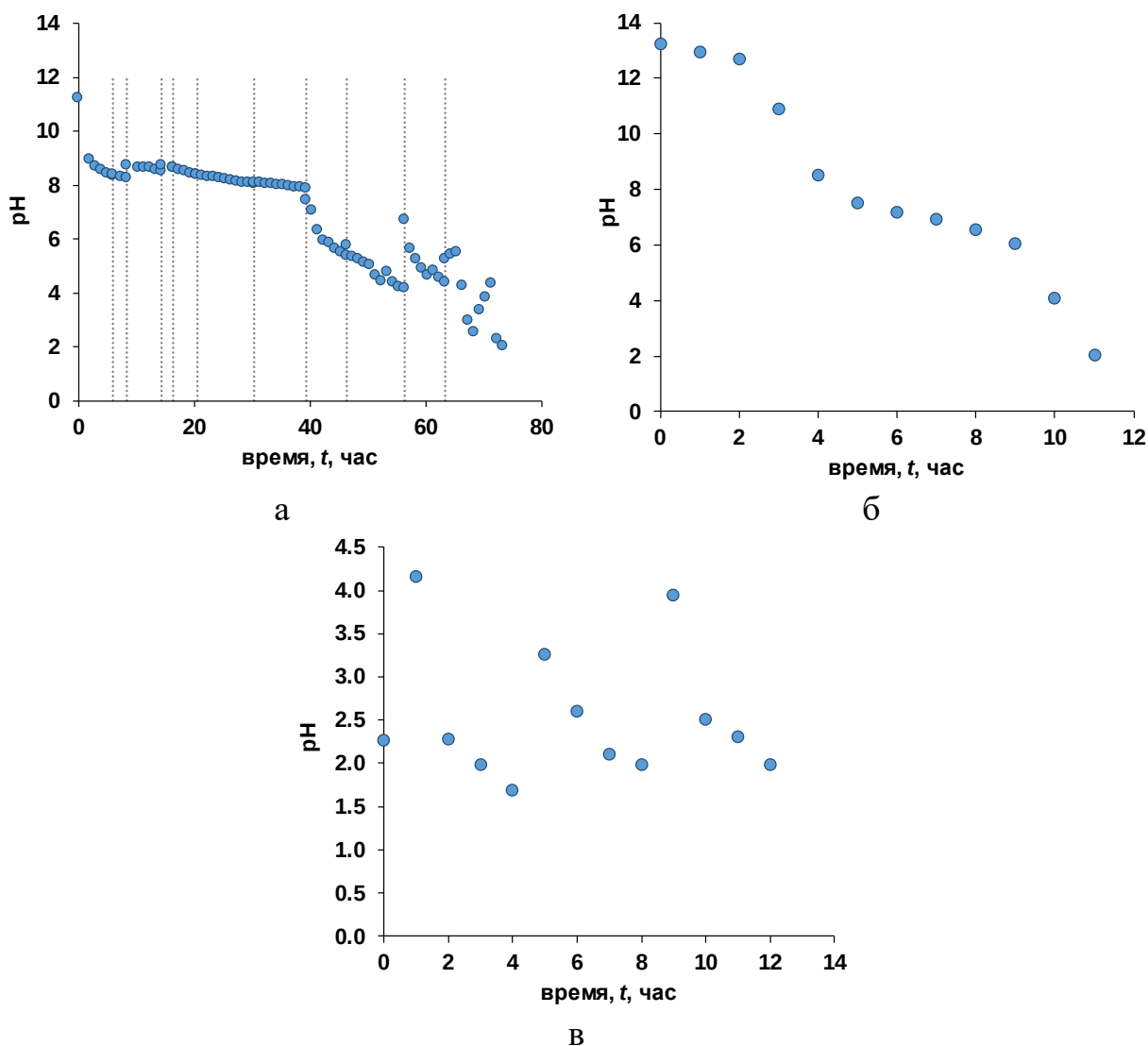


Рисунок 86 – Зависимость показателя pH в солевой камере от времени проведения процесса для опытов: а – опыт I, б – опыт II, в – опыт III

Электропроводность (концентрация) щёлочи на выходе из электродиализатора-синтезатора EDS-3-B долгое время остаётся примерно постоянной. Это связано с частыми и продолжительными остановками установки в течение первых 40 часов. После этого периода

электропроводность начинает увеличиваться (рис. 87а). В то же время электропроводность (концентрация) серной кислоты в кислотной камере в ходе проведения опытов практически не изменяется.

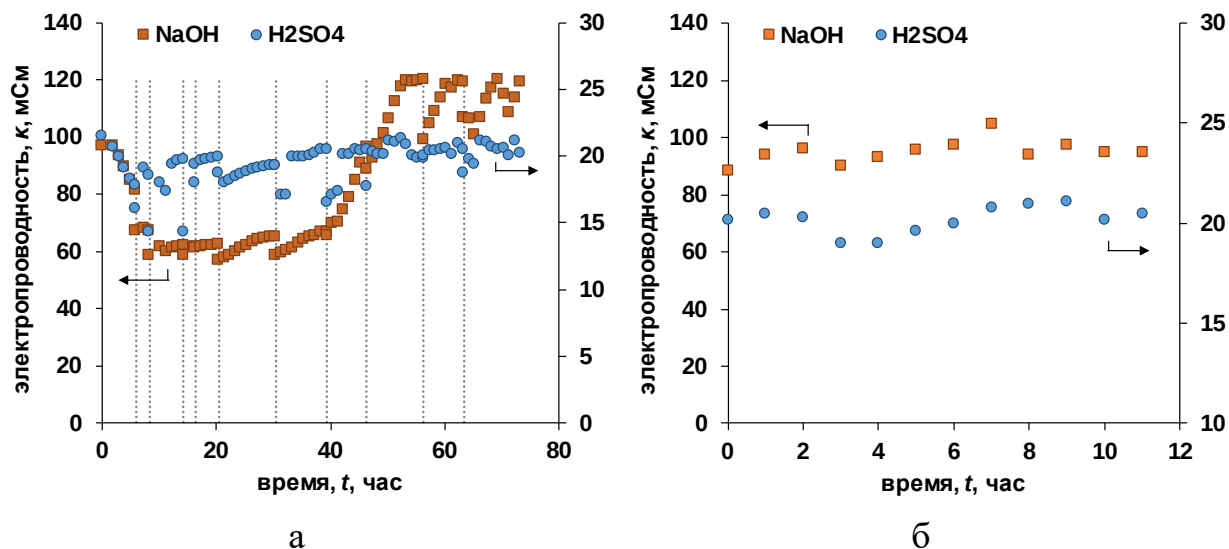


Рисунок 87 – Зависимость электропроводности кислотной и щелочной камер от времени проведения процесса для опытов: а – опыт I, б – опыт II

При добавлении сульфата натрия в раствор мылонафта (опыт II) наблюдается значительное увеличение скорости процесса: полная конверсия достигается в течение 12 часов (рис. 86б). Благодаря непрерывному режиму работы и более стабильной токовой нагрузке существенных колебаний электропроводности кислоты и щёлочи также не наблюдается (рис. 87б). Однако побочным эффектом является невозможность значительного увеличения концентрации щёлочи без использования электродиализатора-концентратора. Этот эффект обусловлен низкой селективностью биполярных мембран МБ-3 в концентрированных растворах кислот и щелочей. Причины его возникновения частично рассмотрены в разделе 7.1.2.1, а способы устранения данной проблемы будут описаны в разделе 7.3.

Непосредственное (опыт II) или опосредованное (опыт III) введение сульфата натрия в мылонафт приводит к снижению сопротивления мембранного пакета электродиализатора в зоне образования мицеллярной

системы (рис. 88). В областях $pH > 8,5$ и $pH < 7$ сопротивление во всех трёх опытах остаётся сопоставимым.

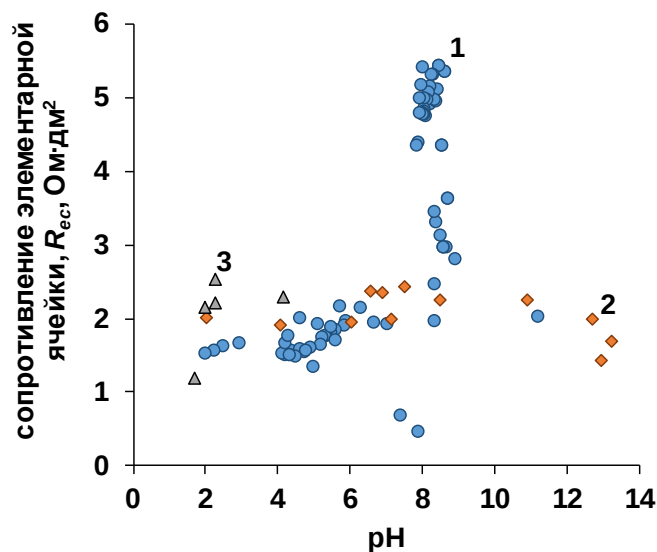


Рисунок 88 – Зависимость сопротивления элементарной ячейки электродиализатора от показателя pH в солевой камере.
1 – опыт I, 2 – опыт II, 3 – опыт III

Режим с постоянной подпиткой раствора мылонафта (опыт III) является наиболее выгодным в энергетическом плане, поскольку позволяет полностью организовать работу установки в диапазоне pH лежащих ниже pH мицеллообразования. При этом сопротивление мембранного пакета и достигаемая электропроводность (концентрация) щёлочи и кислоты сопоставимы с данными, полученными в опыте II. Именно такой режим рекомендован для дальнейшего изучения и внедрения.

Обобщая полученные данные по переработке раствора мылонафта натрия, можно заключить, что выделение нафтенных кислот из раствора нафтената натрия методом биполярного электродиализа представляет собой сложную задачу. В первую очередь трудности связаны с химической природой обрабатываемого раствора. Чрезвычайно низкая электропроводность анионообменных мембран в присутствии нафтенат-ионов в растворе не позволяет использовать обычные конфигурации мембранных пакетов для

производства органических кислот [219]. В настоящей работе предложена трехкамерная элементарная ячейка, в котором солевая камера образована двумя катионообменными мембранами, что исключает перенос анионов нафтенных кислот из солевой камеры в соседние – щелочную и кислотную.

Формирование мицеллярной системы в узком диапазоне pH приводит к существенным изменениям физико-химических свойств раствора в солевой камере. И именно в этом узком диапазоне pH происходит конверсия 80 % всех нафтенат-ионов.

С другой стороны, нафтенные кислоты в чистом виде не смешиваются с водной фазой, что облегчает их выделение, а также позволяет проводить процесс до 100 % конверсии. Такого преимуществ лишены растворы водорастворимых органических кислот (уксусной, лимонной, молочной, янтарной и др.), в которых сложно осуществить полную конверсию из-за резкого падения электропроводности раствора при конверсии близкой к 100 %. Нерастворимость нафтенных кислот в воде позволяет улучшить характеристики электромембранного процесса путем добавления сильного электролита в раствор мылрнфта. При этом выход по току для нафтенных кислот увеличивается на 0,25-0,30. Этот подход можно использовать и для получения других органических кислот, в случае, когда их можно отделить (например, в виде осадка) от раствора соли.

С точки зрения экономики процесса использование электродиализа в одну стадию является неоптимальным решением, так как в зависимости от показателя pH раствора с высокой эффективностью происходит либо электромембранный синтез щелочи ($\text{pH} > 8$), либо конверсия нафтенных кислот ($\text{pH} < 6,5$). Кроме того $\text{pH} > 8$ большое количество энергии расходуется на нейтрализацию избытка щелочи. Возможность удаления щёлочи с применением бислойных мембран показана в работе [415] и в разделе 5.2.3.

7.3 Двухстадийная схема электродиализной переработки стоков

Высокая потребность в пресной воде частично удовлетворяется опреснительными установками, которые все чаще используют мембранные технологии. Современные опреснительные обратноосмотические установки извлекают 35-85 % воды [499], остальной объём воды, загрязненный солями и реагентами обычно сбрасывается в водоёмы и представляет серьёзную угрозу для экосистем. Потенциальными технологиями, которые способны решить проблему сброса концентратов обратного осмоса являются применение многоступенчатого обратного осмоса [500], мембранная дистилляция [501], биполярный и простой электродиализ [502–506].

Весьма перспективной является технология переработки концентратов обратного осмоса, содержащего преимущественно хлорид натрия в более дорогостоящие продукты – кислоту и щёлочь посредством биполярного электродиализа [502]. В более широком смысле эта задача касается не только ретентатов обратного осмоса, но и многих производств, где происходит образование больших количеств минерализованных солевых растворов. Перспективность конверсии солей в кислоты и щёлочи непосредственно связана с возможностью дальнейшего использования последних либо как самостоятельных продуктов, либо для их возврата в технологический процесс. С этой точки зрения важной характеристикой является концентрация и чистота получаемых продуктов.

С увеличением концентрации кислоты и щёлочи выход по току в ходе биполярного электродиализа уменьшается, а энергозатраты – увеличиваются. При этом также увеличивается загрязнение получаемых кислоты и щёлочи исходным электролитом. Некоторые результаты, полученные разными исследователями, приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Параметры процесса биполярного электродиализа

Исходный раствор	Биполярная мембрана	Концентрация кислоты/щёлочи, М	Выход по току	Ссылка
NaCl 1,5 М	-	0,7/0,5	0,9-0,4 при 15-90 мА/см ²	[502]
Модельный раствор концентрата обратного осмоса (~NaCl 0,92 М)	Neosepta BP-1	0,8/1,0	0,80 при 25 мА/см ² 0,50 при 100 мА/см ²	[503]
HCl 0,13 М H ₂ SO ₄ 0,07 М	Neosepta BP-1	0,51/- 0,31/-	0,57-0,61 при 30 мА/см ²	[205]
NaCl 2,5М	Neosepta BP-1	1,0-2,5/-	0,6 при 100 мА/см ²	[507]
NaNO ₃ 2М	-	1,92/2,12	0,75-0,85 при 98 мА/см ²	[508]
Na ₂ SO ₄ 1,4 М + NaHSO ₄ 0,25 М	WSI4010/1030	-/1,08	0,78 при 142,9 мА/см ²	[200]
Концентрат с установки обратного осмоса (~NaCl 0,62 М)	Fumatech BPM	0,7/0,4	0,66 при 57 мА/см ²	[509]
Na ₂ SO ₄ 0,5 N Na ₂ SO ₄ 1,0 N Na ₂ SO ₄ 1,5 N	Лабораторная мембрана РТВ ₂	1,12/1,32 1,54/1,41 1,33/1,36	0,93 при 20 В 0,90 при 20 В 0,92 при 20 В	[510]
Морская вода	Лабораторная мембрана PSu	0,6/0,7	0,35-0,63 при 5 мА/см ²	[511]
LiCl 0,3 М	МБ-3	0,24/0,28	0,6-0,8 при 10 мА/см ²	[367]

Анализ литературных данных показывает, что в прикладных процессах выходы по току для биполярного электродиализа даже с высокоэффективной мембраной Neosepta BP-1 зачастую ниже 0,7-0,8. Снижение выхода по току в процессе биполярного электродиализа напрямую связано с неселективным переносом ионов соли в растворы кислоты или щёлочи.

Возможным решением этой проблемы является двухстадийная технология рекуперации концентрированных кислот и щелочей из растворов солей. На первой стадии процесса проводится рекуперация солей с получением разбавленных растворов кислоты и щёлочи. Разбавленные растворы содержат малое количество солевых примесей. На второй стадии полученные разбавленные растворы (кислота или щёлочь, или оба) подвергаются концентрированию в электродиализаторе-концентраторе с

непроточными камерами концентрирования. Поскольку в разбавленных растворах рекуперированных кислот и щелочей содержание примесей незначительное, то и при получении концентрированных кислот и щелочей в электродиализаторе-концентраторе увеличения их степени загрязнения не происходит. Кроме того, поскольку ионообменные мембраны в некоторой степени более селективны к определённым ионам, то при концентрировании может происходить и снижение степени загрязнения.

Электромембранные процессы могут применяться для концентрирования минерализованных сточных вод до концентраций 100-300 г/л и последующего перевода солей методом выпаривания в твёрдое состояние. Korngold и соавт. [512] показали, что электродиализ может быть использован для увеличения концентрации соляного раствора с 0,2-2 % до 12-20 % при расходе энергии в пределах 1-7 кВт-ч/м³, в отличие от примерно 25 кВт-ч/м³ необходимых для при термическом испарении жидкости. Oren и соавт. [513] исследовали гибридный процесс, сочетающий обратный осмос и электродиализ, который показал свою эффективность и позволил довести извлечение степень извлечения воды до 97-98 %. Davis и соавт. [514] разработали процесс, сочетающий электродиализ и обратный осмос для извлечения хлорида натрия, гидроксида магния и брома из морской воды. Комбинация электродиализа с другими мембранными технологиями может быть применена для уменьшения количества жидких отходов [500], таким образом реализуя технологии с нулевым сбросом жидких стоков [513,515,516].

В отличие от традиционного электродиализного обессоливания где перенос воды является несущественным, в электродиализаторах-концентраторах перенос воды определяет одну из основных характеристик процесса – максимально достижимую концентрацию рассола [517]. Повысить концентрацию рассола можно путём наращивания величины электромиграционного потока ионов электролита и снижения величины осмотического и электроосмотического переноса растворителя [518].

Целью данного раздела является изучение закономерностей переноса воды и электролита в электродиализаторах-концентраторах, возможности получения концентрированных кислот и щелочей биполярным электродиализом с использованием промышленных и экспериментальных биполярных мембран, а также изучение и апробация возможности получения растворов серной и азотной кислоты с высокой концентрацией и чистотой с использованием двухстадийной схемы рекуперации.

7.3.1 Концентрирование минеральных солей, кислот и натриевой щёлочи. Особенности переноса ионов и молекул воды

В данном разделе представлены массообменные и транспортные характеристики электродиализаторов-концентраторов различного масштаба. В рамках настоящего исследования проведено изучение процессов концентрирования серной и азотной кислот, сульфата натрия и гидроксида натрия. Исследования концентрирования хлорида натрия, хлорида лития и нитрата аммония описаны в работах [367,477,517]. Обобщённая схема процесса электродиализного концентрирования приведена на рисунке 89.

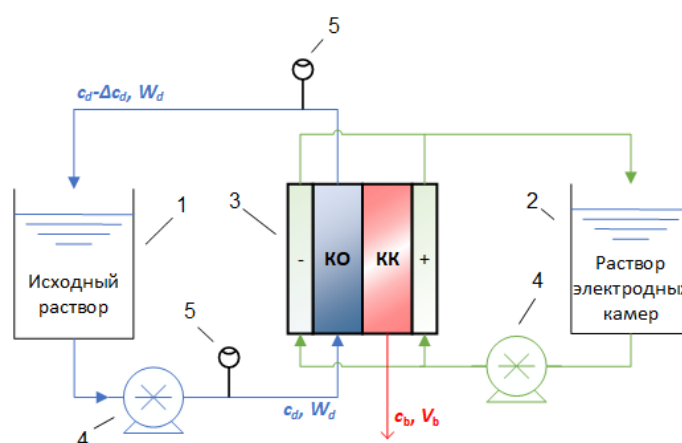


Рисунок 89 – Гидравлическая схема исследования предельного электродиализного концентрирования.

1 – бак с исходным раствором, 2 – бак с приэлектродным раствором, 3 – электродиализатор, 4 – насосы, 5 – оборудование для измерений и контроля

Ключевой особенностью, которая отличает электродиализатор-концентратор от обычного является то, что камеры концентрирования выполнены в виде «мешков». Раствор в них не подаётся, а их наполнение происходит за счёт осмотического и электроосмотического переноса воды. Такая схема позволяет максимально сконцентрировать вещества, попадающие в камеру концентрирования, поэтому данный процесс также называют «пределным электродиализным концентрированием».

В таблице 29 представлены характеристики электродиализаторов-концентраторов, результаты испытаний которых использовались в данной работе. Данные для аппарата EDC-Y и EDC-II взяты из [477], для аппарата ED-m взяты из работы [367], данные по хлориду натрия из диссертационной работы Протасова К.В. [519].

Таблица 29 – Технические характеристики электродиализных модулей

Модуль	LabEDC	EDC-Y	ED-m	EDC-II
Элементарная ячейка	двухкамерная			
Количество элементарных ячеек, шт.	5	12	100	125
Распределение растворов в каналах	Параллельное сонаправленное			
Материалы				
анод	Сталь 08X18H10	Ti/Pt	Сталь08X18H10	Ti/Pt
катод	Ti/Pt	Ti/Pt	Ti/Pt	Ti/Pt
сепараторы	Полиэтилен			
Мембраны				
анионообменные	МА-41	Ralex AMH	МА-41	Ralex AMH
катионообменные	МК-40	Ralex CM	МК-40	Ralex CM
Размеры канала, мм				
длина	700	700	400	1360
ширина	390	390	400	300
высота	0,8	0,8	0,6	0,8
Общая полезная площадь мембран*, м ²	13,7	27,4	16	51
Доля полезной площади мембраны	0,60	0,60	0,86	0,66

Гидродинамические условия в лабораторном аппарате (Lab EDC) подбирались таким образом, чтобы линейная скорость потока раствора в камере обессоливания составляла 5-7 см/с, что соответствует условиям работы пилотного и промышленного аппаратов.

В работе приведены данные испытаний аппаратов в гальваностатическом режиме.

Экспериментально определить потоки электролита и растворителя можно из следующих соотношений:

$$j_s = \frac{c_b V_b}{S \tau} = \frac{\Delta c_d Q_V}{S}, \quad (7.1)$$

$$j_w = \frac{j_s (1 - n_s^*)}{n_s^*}, \quad (7.2)$$

где Δc_d – изменение концентрации раствора в КО, Q_V – объёмная скорость прокачки раствора в тракте обессоливания, c_b – концентрация рассола на выходе из КК, V_b – объёмный поток раствора из КК, n_s^* – мольная доля растворенного вещества в концентрате. Связь мольной доли с молярной концентрацией рассола выражается уравнением:

$$n_s^* = \frac{c_b}{c_b + \frac{1000\rho - c_b M_r}{18}}, \quad (7.3)$$

где M_r – молярная масса растворенного вещества, ρ – плотность концентрата, г/см³.

Выход по току по камере концентрирования можно рассчитать, как:

$$\eta_{cc} = \frac{j_s F}{i}. \quad (7.4)$$

Растворы электролитов на входе в камеру обессоливания представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Растворы электролитов подаваемые на вход в камеру обессоливания в электродиализатор-концентратор

Раствор	H ₂ SO ₄ *	HNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaCl	LiCl	Na ₂ SO ₄ *	NaOH
Концентрация, М	0,15; 0,3	0,3	0,06; 0,3	0,1	0,28	0,15	0,15

*концентрация серной кислоты и сульфата натрия представлена как концентрация сульфат-иона

На рисунке 90 показана концентрация растворов на выходе из камеры концентрирования для различных электролитов. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что максимально достижимые концентрации для растворов солей выше, чем для растворов кислот.

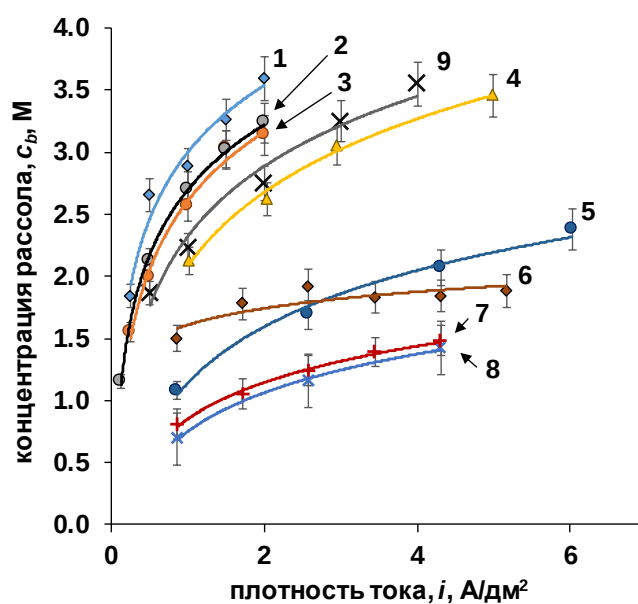


Рисунок 90 – Зависимость концентрации электролита на выходе из камеры концентрирования от плотности тока для растворов:

1 – 0,1 М NaCl, 2 – 0,06 М NH₄NO₃, 3 – 0,3 М NH₄NO₃,
4 – 0,28 М LiCl, 5 – 0,3 М HNO₃, 6 – 0,15 М Na₂SO₄, 7 – 0,15 М H₂SO₄,
8 – 0,3 М H₂SO₄, 9 – 0,15 М NaOH

В процессе предельного электродиализного концентрирования не удаётся существенно увеличить концентрацию кислот. Это связано с низкой способностью анионообменных мембран МА-41 задерживать ионы водорода. Из-за значительного перепада концентраций между камерой концентрирования и обессоливания возникает диффузионный поток кислоты через анионообменную мембрану. Диффузия кислоты через анионообменную мембрану приводит к тому, что выход по току азотной и серной кислотам значительно ниже, чем выход по току, рассчитанный для солей, и составляет примерно 0,20-0,25 (рис. 91, кривые 5-7). Таким образом, значительная часть тока при концентрировании растворов кислот расходуется на преодоление диффузии ионов водорода через анионообменную мембрану. Низкие выходы по току при электродиализной переработке растворов кислот наблюдались ранее в ряде работ [520,521].

Для гидроксида натрия удаётся достичь значительного увеличения концентрации, сравнимого с результатами для растворов солей.

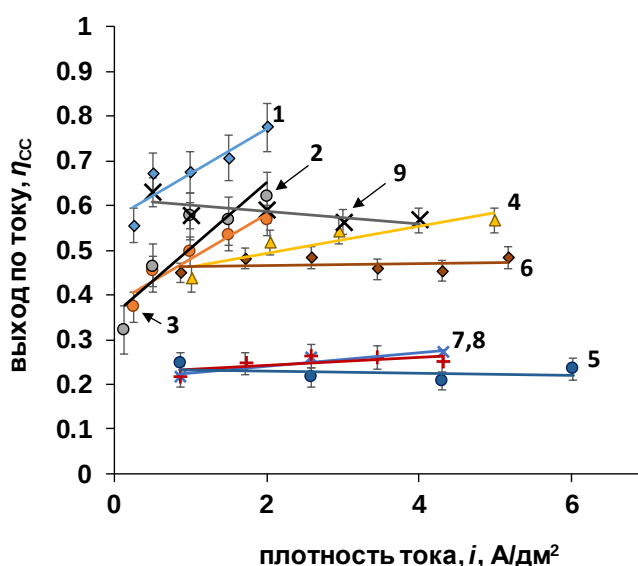


Рисунок 91 – Зависимость выхода по току от плотности тока для растворов:
 1 – 0,1 М NaCl, 2 – 0,06 М NH_4NO_3 , 3 – 0,3 М NH_4NO_3 ,
 4 – 0,28 М LiCl, 5 – 0,3 М HNO_3 , 6 – 0,15 М Na_2SO_4 , 7 – 0,15 М H_2SO_4 ,
 8 – 0,3 М H_2SO_4 , 9 – 0,15 М NaOH

Помимо миграции и диффузии растворенного вещества перенос воды в камеру концентрирования оказывает существенное влияние на максимально достижимую концентрацию электролита. На рисунке 92 приведены значения коэффициентов P_w и B , рассчитанные для различных электролитов. Во-первых, необходимо отметить значительную разницу в осмотической проницаемости между солями и кислотами и гидроксидом натрия. Коэффициенты осмотической проницаемости, полученные для растворов кислот и гидроксида натрия, на порядок выше, чем для NaCl и NH_4NO_3 . Кроме того, хлорид лития также характеризуется высоким значением осмотической проницаемости.

Высокая осмотическая проницаемость мембранной пары при концентрировании кислот и щёлочи связана с явлением «положительного осмоса» – явления, которое возникает в случае если один из ионов электролита, переносящихся через мембрану обладает существенно большей подвижностью, по сравнению с остальными. В этом случае, по разные стороны мембраны возникает градиент потенциала, который вызывает дополнительный поток свободного растворителя через мембрану.

Коэффициенты B , рассчитанные для растворов солей, находятся в пределах 11-16, за исключением сульфата натрия, для которого B равно 26. Такое высокое значение объясняется тем, что в этой соли имеется два иона натрия, которые достаточно гидратированы, по сравнению с протонами. Среди других электролитов наибольшее значения числа гидратации у раствора хлорида лития, что хорошо согласуется с известными данными о высокой гидратации ионов лития в растворе по сравнению с ионами других щелочных металлов [522].

Особое положение занимает гидроксид натрия при концентрировании этого электролита наблюдается как высокая осмотическая проницаемость мембранной пары, так и низкие числа гидратации. Ион водорода и гидроксил

ионы имеют малую гидратную оболочку [523], а высокие числа гидратации для растворов кислот могут быть объяснены «пампинг» эффектом [524].

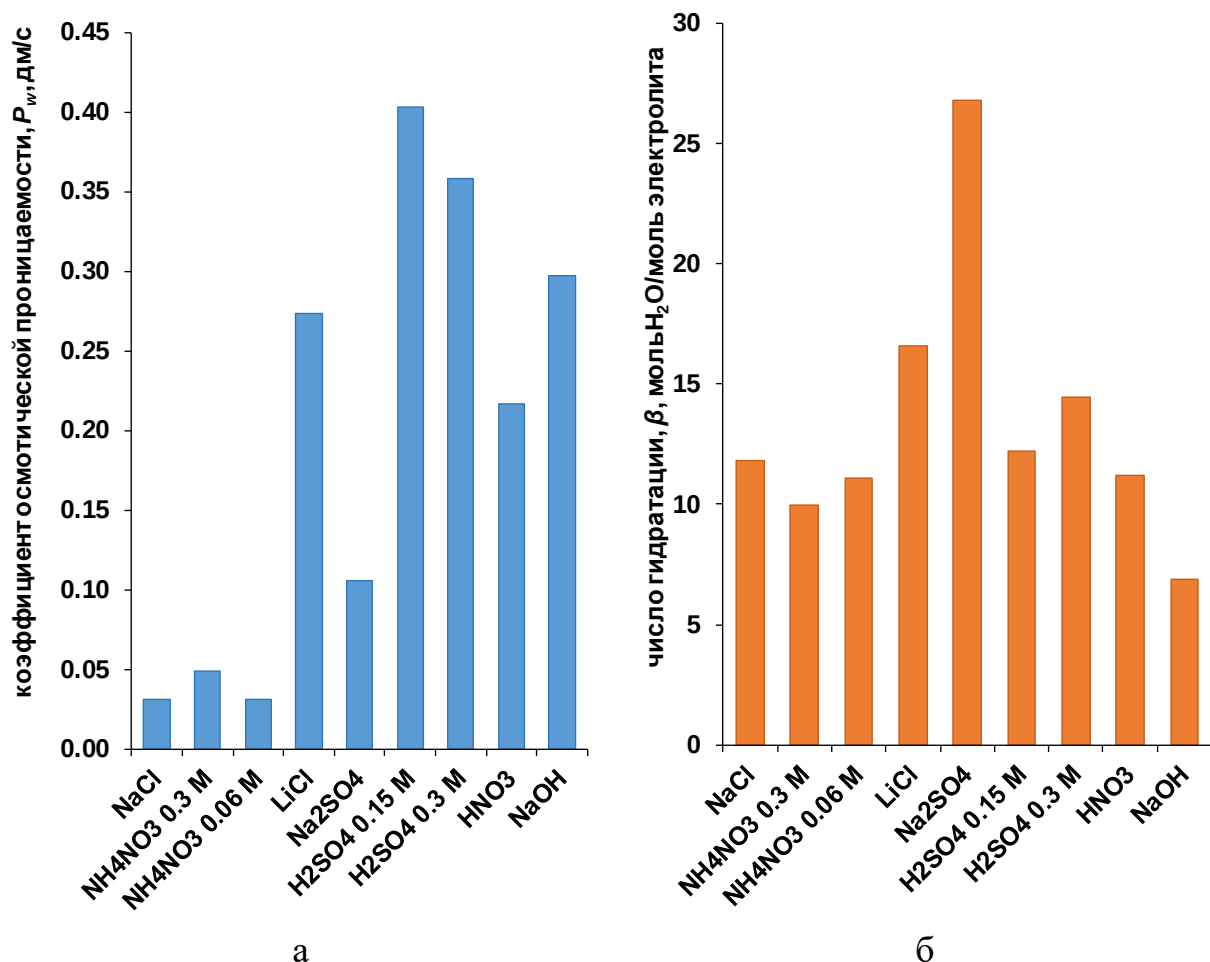


Рисунок 92 – Значения коэффициентов осмотической проницаемости (а) и числа гидратации электролита (б)

В таблице 31 представлены сводные данные по величинам транспортных коэффициентов для различных электролитов.

Таблица 31 – Транспортные коэффициенты для мембранной пары МК-40/МА-41 для растворов солей, кислот и гидроксида натрия

Раствор	η	B , моль H ₂ O/моль электролита	P_s , 10 ⁻³ ДМ/ч	P_w , 10 ⁻³ ДМ/ч
NaCl 0,28 М	0,82	11,8±0,5	1,4	31
NH ₄ NO ₃ 0,06 М	0,68	10,0±0,6	1,7	49
NH ₄ NO ₃ 0,3 М	0,65	11,1±0,5	2,2	31
LiCl 0,28 М	0,76	16,6±1,1	1,6	270
Na ₂ SO ₄ 0,15 М	0,49	26,8±0,8	1,4	105
H ₂ SO ₄ 0,15 М	0,30	12,2±0,9	1,8	400

H ₂ SO ₄ 0,3 М	0,28	14,5±0,9	1,2	358
HNO ₃ 0,3 М	0,29	11,2±1,2	1,3	217
NaOH 0,15 М	0,60	5,5±0,8	0,6	325

Рассмотрим влияние каждого из механизмов переноса на максимально достижимую концентрацию электролита на примере 0,06 М нитрата аммония, 0,28 М хлорида лития, 0,15 М серной кислоты и 0,15 М гидроксида натрия (рис. 93).

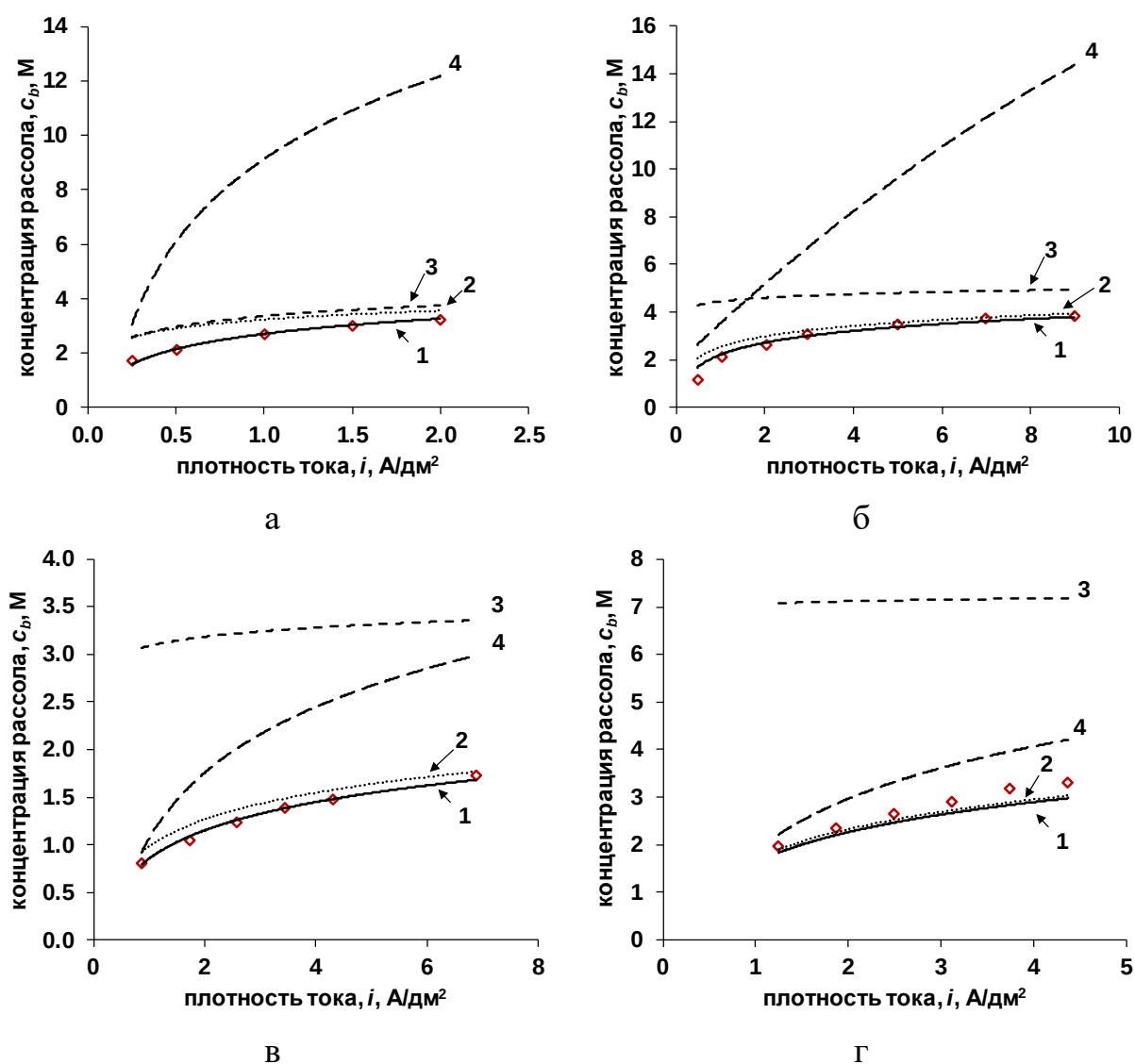


Рисунок 93 – Рассчитанные величины концентрации рассола для 0,06 М NH₄NO₃ (а), 0,28 М LiCl (б), 0,15 М H₂SO₄ (в), 0,15 М NaOH (г)
 1 – полная модель, 2 – пренебрежение диффузией ($P_s = 0$),
 3 – пренебрежение осмосом ($P_w = 0$),
 4 – пренебрежение электроосмосом ($B = 0$)

Пренебрежение каждым из механизмов переноса приводит к увеличению концентрации раствора на выходе из камеры концентрирования. При этом влияние диффузии во всех случаях минимально.

В случае раствора аммиачной селитры осмотический перенос растворителя из камеры обессоливания в камеру концентрирования также оказывает незначительное влияние на концентрацию рассола. Основной причиной снижения концентрации рассола является электроосмотический перенос растворителя в составе гидратных оболочек ионов.

При концентрировании хлорида лития при плотностях тока до 1 А/дм^2 осмотический перенос растворителя в камеру концентрирования преобладает над электроосмотическим механизмом. При плотностях тока выше 2 А/дм^2 лимитирующим механизмом становится электроосмотический перенос воды.

Для раствора серной кислоты осмотический перенос воды остается значительным во всем исследованном диапазоне плотностей тока.

Наименьшее значение электроосмотический перенос играет для гидроксида натрия.

Таким образом, механизмы, ограничивающие концентрацию рассола в электродиализаторе-концентраторе для растворов солей, кислот и щелочей различаются. Поток соли через мембранную пару определяется только электромиграционным выходом по току, а концентрация рассола ограничивается числом гидратации электролита; для кислот концентрация раствора снижается как за счет электроосмотического, так и осмотического потоков воды в концентрационную камеру; для гидроксида натрия наибольшее влияние оказывает осмотический поток растворителя. Также необходимо отметить низкий выход по току при концентрировании растворов кислот, что связано с неселективным переносом протона через анионообменную мембрану.

7.3.2 Результаты испытаний двухстадийной схемы получения минеральных кислот

Для оценки эффективности предлагаемой двухступенчатой схемы рекуперации кислоты с использованием электродиализатора с биполярными мембранами и электродиализатора-концентратора были изучены характеристики процесса на пилотной электромембранной установке, схема которой представлена на рисунке 94.

Серную кислоту получали из сульфата натрия; азотную кислоту получали из аммиачной селитры.

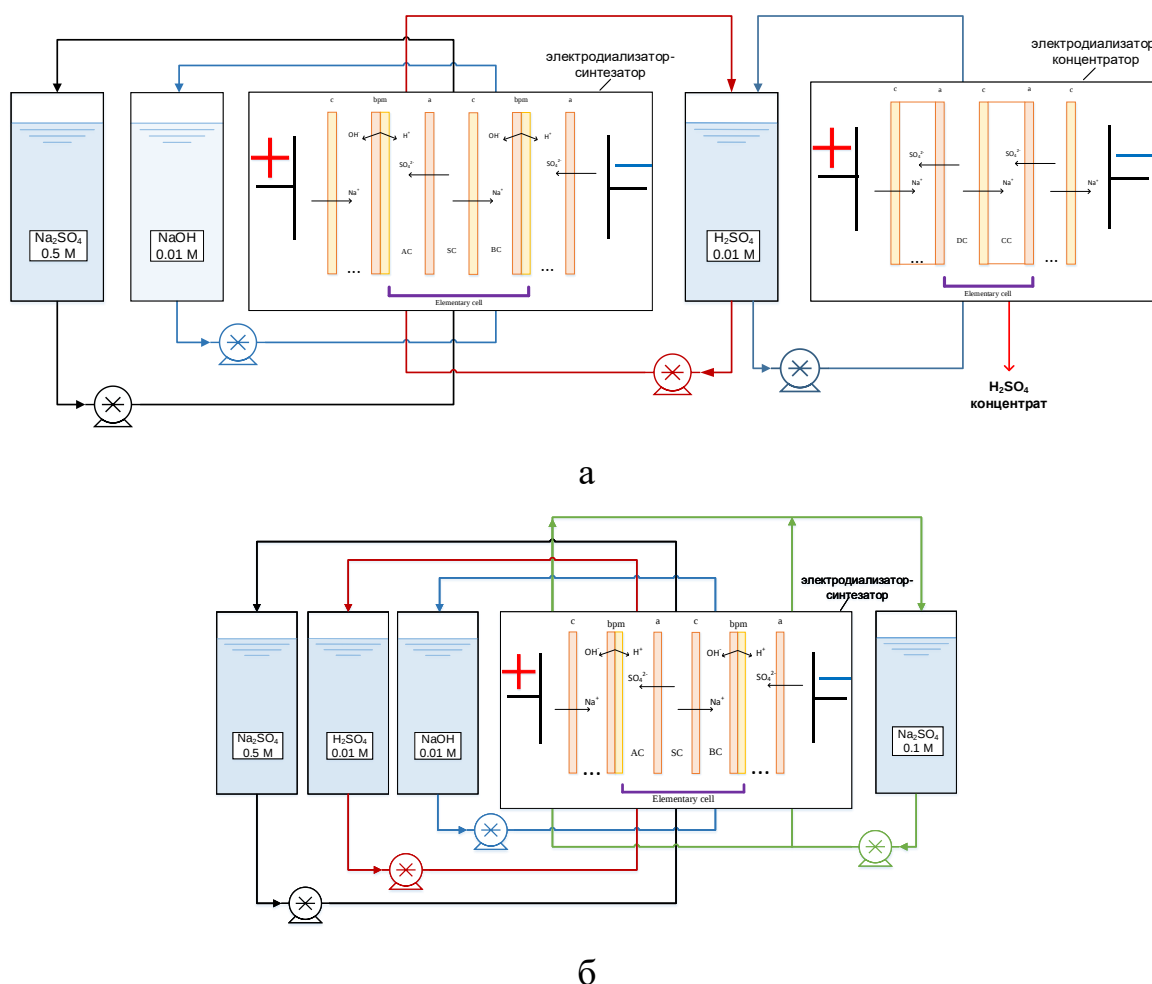


Рисунок 94 – Схема двух стадийной установки (а) и одностадийного биполярного электродиализа (б) для получения концентрированных минеральных кислот

Для синтеза кислот применялся пилотный электродиализатор. Для стадии концентрирования использовался пилотный электродиализатор-концентратор EDC-Y (табл. 29).

Рабочая плотность тока во всех экспериментах на обоих типах электродиализаторов поддерживалась постоянной и равной 2,5 А/дм².

Результаты исследования двухстадийной схемы получения серной и азотной кислот приведены в таблице 32.

Таблица 32 – Параметры процесса получения серной и азотной кислот по одностадийной и двухстадийной схемам

Кислота	Стадия процесса	Концентрация кислоты, М	Концентрация катионов соли в кислоте (Na ⁺ /NH ₄ ⁺), М	Выход по току, η	Удельные энергозатраты, E, кВт·ч/моль	Поток кислоты, J, моль/(дм ² ·ч)
H ₂ SO ₄	ЭДС с МБ-3	0,41	0,024	0,66	0,73	0,020
	ЭДС с МБ-2м	0,71	0,050	0,75	0,68	0,024
	Стадия I (ЭДС с МБ-3)	0,10	0,002	0,89	0,40	0,024
	Стадия II (ЭДК)	1,16	0,005	0,26	0,43	0,012
HNO ₃	ЭДС с МБ-3	0,38	0,087	0,49	1,26	0,037
	Стадия I (ЭДС с МБ-3)	0,10	0,005	0,91	0,40	0,039
	Стадия II (ЭДК)	1,69	0,005	0,22	0,86	0,017

Анализ результатов показывает, что использование мембран с эффективным катализатором реакции диссоциации воды (МБ-2м) позволяет получать достаточно концентрированные растворы кислоты с высоким выходом потока. В случае мембраны МБ-3 концентрация кислоты, при которой выход по току остаётся выше 0,5 составляет 0,3-0,4 М, что зачастую недостаточно для дальнейшего использования. Кроме того, полученная кислота значительно загрязнена ионами соли. Оптимальными условиями работы для биполярной мембраны МБ-3 является концентрация растворов кислоты не более 0,1 М.

Проведение электродиализного процесса с использованием мембраны МБ-3 для получения разбавленного раствора кислоты позволяет, сохранить

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

При сравнении полученных результатов с известными литературными данными (табл. 28) видно, что получаемые концентрации кислоты при использовании двухстадийной схемы сравнимы с результатами работы биполярного электродиализатора с лучшими коммерческими биполярными мембранами.

В отличие от традиционного электродиализного обессоливания, где перенос воды не является существенным, в электродиализаторе-концентраторе с непроточными камерами концентрирования перенос воды определяет максимально достижимую концентрацию рассола. Концентрацию рассола можно увеличить, увеличив электромиграционный поток ионов электролита и уменьшив электроосмотический перенос растворителя для растворов солей, а для растворов кислот и особенно гидроксида натрия – осмотический поток.

Использование двухстадийной схемы получения концентрированного раствора кислоты, включающей электродиализ с биполярными мембранами, а также электродиализное концентрирование, позволяет достичь высоких концентраций электролита при энергозатратах, сравнимых с одностадийной схемой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее диссертационное исследование содержит комплекс научных результатов, которые дают новые знания в области создания композитных бислойных ионообменных мембран с контролируемым составом и электрохимическими свойствами. Результаты исследования имеют стратегическое значение для развития процессов электродиализа в области разделения, синтеза и концентрирования веществ и могут способствовать обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации в области электрохимических технологий. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых бислойных или биполярных мембран с заданными свойствами для применения в процессах биполярного электродиализа, переработки литийсодержащих растворов, в мембранно-электродных блоках электролизёров нулевого зазора с биполярной мембраной, что, в перспективе, позволяет замещать импортные материалы и снижать зависимость от иностранных поставок.

Основные выводы и результаты диссертационного исследования:

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

Высокая стабильность позволяет использовать разработанные мембраны в различных электромембранных процессах.

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

3. Поставлена одномерная краевая задача на основе системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона для описания переноса ионов в системе с учётом протекания реакции диссоциации и рекомбинации молекул воды на межфазной границе катионообменник/анионообменник бислойной мембраны. Методом конечных разностей получено численное решение поставленной задачи для различных случаев. На основании анализа концентрационных профилей, профилей скоростей реакций (диссоциации и рекомбинации) показано, что ионы водорода и гидроксиды, появляющиеся в результате реакции диссоциации воды ближе к межфазной границе, с большой вероятностью не могут покинуть зону реакции в связи с протеканием реакций рекомбинации. Наблюдаемый поток H^+/OH^- ионов генерируется «по краям» реакционной зоны. В этих условиях энтропийный фактор может быть рассмотрен как характеристическая длина, на которой появляющийся ион водорода или гидроксиды формирует ионную пару с фиксированной группой

и может покинуть реакционную зону, не вступая в реакции рекомбинации. Учёт влияния структуры ионполимеров на величину энтропийного фактора позволяет целенаправленно выбирать ионполимеры для создания бислойных и биполярных мембран.

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

5. На основе комплексного физико-химического анализа доказано, что функциональный режим композитных бислойных мембран не предопределен жестко на этапе синтеза, а прецизионно управляется внешними параметрами (плотностью тока, составом раствора), переводя мембрану из селективного режима разделения в «смешанный» или режим генерации кислот и щелочей. Например, мембраны серии ВМ-а позволяют увеличить перенос однозарядных ионов в паре сульфат/нитрат в приблизительно 5 раз (увеличение $P_{\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}}$ с 0,6 до 3,3); повысить селективность к нитрат-ионам в паре нитрат/хлорид в 1,5 раза (увеличение $P_{\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-}$ с 1,2 до 1,8); увеличить селективность к ионам гидроксила в присутствии анионов карбоновых кислот в 3-5 раз (увеличение $P_{\text{OH}^-/\text{Suc}^{2-}}$ с 9 до 28 и $P_{\text{OH}^-/\text{Nf}^-}$ с 10 до 53). Эта же мембрана может быть использована для процессов корректировки pH с одновременным обессоливанием, обеспечивая выходы по току по соли 0,25 и снижение показателя pH в камере обессоливания до 2,3. Использование мембраны ВМ-

ас-2К увеличивает выход по току до 0,45-0,50 при том же конечном значении рН.

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

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

8. Разработана и апробирована двухстадийная схема получения концентрированных и чистых минеральных кислот, сочетающая биполярный электролиз с электролизным концентрированием. Показано, что при использовании промышленных биполярных мембран МБ-3, которые теряют селективность при концентрации кислоты выше 0,2 М, эффективно сначала

получать разбавленную кислоту (0,1 М) с высоким выходом по току (0,89) и низким содержанием примесей (0,002 М ионов натрия), а затем концентрировать её до 1,16 М в электродиализаторе-концентраторе. При этом загрязнение конечного продукта возрастает незначительно (до 0,005 М), а суммарные удельные энергозатраты составляют 0,83 кВт·ч/моль, что лишь на 14% выше, чем при одностадийном процессе. Это позволяет компенсировать недостатки коммерческих мембран и расширяет их практическое применение для переработки солевых концентратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bazinet L., Lamarche F., Ippersiel D. Bipolar-membrane electrodialysis : Applications of electrodialysis in the food industry // Trends Food Sci. Technol. 1998. Т. 9. С. 107–113.
2. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications // Desalination. Elsevier B.V., 2010. Т. 264, № 3. С. 268–288.
3. Xu T. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection — a review // Resour. Conserv. Recycl. 2002. Т. 37. С. 1–22.
4. Gutiérrez L.-F. F. и др. Production of lactobionic acid by means of a process comprising the catalytic oxidation of lactose and bipolar membrane electrodialysis // Sep. Purif. Technol. 2013. Т. 109. С. 23–32.
5. Jaroszek H., Dydo P. Ion-exchange membranes in chemical synthesis – a review // Open Chem. 2016. Т. 14, № 1. С. 1–19.
6. Pärnamäe R. и др. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications // J. Memb. Sci. 2021. Т. 617. С. 118538.
7. Read O. M. K. и др. On the isolation of single basic amino acids with electrodialysis for the production of biobased chemicals // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Т. 52, № 3. С. 1069–1078.
8. Nir O., Sengpiel R. G., Wessling M. Closing the cycle: Phosphorus removal and recovery from diluted effluents using acid resistive membranes // Chem. Eng. J. 2018. Т. 346, № April. С. 640–648.
9. Gurreri L. и др. Electrodialysis Applications in Wastewater Treatment for Environmental Protection and Resources Recovery: A Systematic Review on Progress and Perspectives // Membranes (Basel). 2020. Т. 10, № 7. С. 146.
10. Shi L. и др. Recovery of nutrients and volatile fatty acids from pig manure hydrolysate using two-stage bipolar membrane electrodialysis // Chem. Eng. J. Elsevier, 2018. Т. 334, № August 2017. С. 134–142.
11. Patel A., Mungray A. A. K., Mungray A. A. K. Technologies for the recovery of nutrients, water and energy from human urine: A review // Chemosphere.

- Elsevier Ltd, 2020. Т. 259. С. 127372.
12. Qasim M. и др. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review // Desalination. Elsevier B.V., 2019. Т. 459. С. 59–104.
 13. Pinnau I., Freeman B. D. Formation and modification of polymeric membranes: Overview // ACS Symp. Ser. ACS Publications, 1999. Т. 744. С. 1–22.
 14. Frilette V. J. Preparation and Characterization of Bipolar Ion Exchange Membranes // J. Phys. Chem. 1956. Т. 60, № 4. С. 435–439.
 15. Leitz F. B. Cationic-anionic ion-exchange membrane: пат. US3562139 USA. US, 1971. С. 7.
 16. Kollsman P. Antipolarization membrane having anionic and cationic areas: пат. US3227662 USA. US, 1966. С. 7.
 17. Antonov Y. A. и др. Production of alkali with simultaneous water desalination in electrodialyzer with semi- bipolar membranes // Sov. J. Water Chem. Technol. (English Transl. Khimiya i Tekhnologiya Vody). 1983. Т. 5. С. 454–456.
 18. Шендрик О. Р. и др. Получение и свойства катионитовых мембран, модифицированных электроосажденным слоем дисперсного анионита // Химия и технология воды. 1985. Т. 7, № 4. С. 29–32.
 19. Шендрик О. Р., Пономарев М. И., Гребенюк В. Д. Модифицирование монополярных монообменных мембран для генерации ионов водорода и гидроксила // Журнал прикладной химии. 1986. Т. 59, № 6. С. 1486–1488.
 20. Ramírez P. и др. Water Dissociation Effects in Ion Transport Through Anion Exchange Membranes with Thin Cation Exchange Surface Films // Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie. 1991. Т. 95, № 4. С. 499–503.
 21. Bukhovets A. E., Eliseeva T. V, Oren Y. Fouling of anion-exchange membranes in electrodialysis of aromatic amino acid solution // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2010. Т. 364, № 1–2. С. 339–343.
 22. Slouka Z. и др. Charge inversion, water splitting, and vortex suppression due to DNA sorption on ion-selective membranes and their ion-current signatures // Langmuir. 2013.
 23. Senapati S. и др. An ion-exchange nanomembrane sensor for detection of

- nucleic acids using a surface charge inversion phenomenon // *Biosens. Bioelectron.* Elsevier, 2014. T. 60. C. 92–100.
24. Balster J. H. и др. Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity // *J. Memb. Sci.* 2007. T. 287, № 2. C. 246–256.
 25. Zabolotskii V. I., Sheldeshov N. V., Melnikov S. S. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes // *J. Appl. Electrochem.* 2013. T. 47, № 11. C. 1117–1129.
 26. Zabolotsky V. и др. Modification of asymmetric bipolar membranes by functionalized hyperbranched polymers and their investigation during pH correction of diluted electrolytes solutions by electrodialysis // *J. Memb. Sci.* Elsevier, 2015. T. 494. C. 188–195.
 27. Wessling M., Morcillo L. G., Abdu S. Nanometer-thick lateral polyelectrolyte micropatterns induce macroscopic electro-osmotic chaotic fluid instabilities. // *Sci. Rep.* 2014. T. 4. C. 4294.
 28. White N. и др. Coating of Nafion membranes with polyelectrolyte multilayers to achieve high monovalent/divalent cation electrodialysis selectivities // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* American Chemical Society, 2015. T. 7, № 12. C. 6620–6628.
 29. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites // *Science* (80-.). 1997. T. 277, № 5330. C. 1232–1237.
 30. Decher G. и др. Layer-by-layer assembled multicomposite films // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* Current Chemistry Ltd., 1998. T. 3, № 1. C. 32–39.
 31. Yokoyama Y., Tanioka A., Miyasaka K. Enzyme immobilization in an asymmetric charged membrane // *J. Memb. Sci.* 1988. T. 38, № 3. C. 223–236.
 32. Fu R. и др. Preparation of a mono-sheet bipolar membrane by simultaneous irradiation grafting polymerization of acrylic acid and chloromethylstyrene // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. T. 90, № 2. C. 572–576.
 33. Golubenko D., Yaroslavtsev A. Development of surface-sulfonated graft anion-exchange membranes with monovalent ion selectivity and antifouling properties for electromembrane processes // *J. Memb. Sci.* Elsevier B.V., 2020. T. 612, № May. C. 118408.
 34. Wang M. и др. The endowment of monovalent selectivity to cation exchange

- membrane by photo-induced covalent immobilization and self-crosslinking of chitosan // *J. Memb. Sci. Elsevier*, 2013. Т. 442. С. 39–47.
35. Lei Q. и др. Counterion condensation or lack of solvation? Understanding the activity of ions in thin film block copolymer electrolytes // *J. Mater. Chem. A*. 2020. Т. 8, № 31. С. 15962–15975.
 36. Afsar N. U. и др. Cation exchange membrane integrated with cationic and anionic layers for selective ion separation via electrodialysis // *Desalination. Elsevier B.V.*, 2019. Т. 458. С. 25–33.
 37. Yan Z. и др. The balance of electric field and interfacial catalysis in promoting water dissociation in bipolar membranes // *Energy Environ. Sci.* 2018. Т. 11, № 8. С. 2235–2245.
 38. Khoiruddin и др. Surface modification of ion-exchange membranes: Methods, characteristics, and performance // *J. Appl. Polym. Sci. Wiley Periodicals, Inc*, 2017. Т. 134, № 48. С. 1–13.
 39. Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review // *J. Memb. Sci. Elsevier*, 2018. Т. 555, № March. С. 429–454.
 40. Afsar N. U. и др. SPPO-based cation exchange membranes with a positively charged layer for cation fractionation // *Desalination. Elsevier B.V.*, 2019. Т. 472. С. 114145.
 41. Ahmad M., Yaroshchuk A., Bruening M. L. Moderate pH changes alter the fluxes, selectivities and limiting currents in ion transport through polyelectrolyte multilayers deposited on membranes // *J. Memb. Sci. Elsevier BV*, 2020. Т. 616. С. 118570.
 42. Pourcelly G. Electrodialysis with bipolar membranes: Principles, optimization, and applications // *Russ. J. Electrochem.* 2002. Т. 38, № 8. С. 919–926.
 43. Bazinet L. и др. Effect of membrane permselectivity on the fouling of cationic membranes during skim milk electroacidification // *J. Memb. Sci.* 2000. Т. 174, № 1. С. 97–110.
 44. Pasechnaya E. и др. Comparison of the Electrodialysis Performance in Tartrate Stabilization of a Red Wine Using Aliphatic and Aromatic Commercial and Modified Ion-Exchange Membranes // *Membranes (Basel)*. 2023. Т. 13, № 1.

45. Zyryanova S. и др. How electrical heterogeneity parameters of ion-exchange membrane surface affect the mass transfer and water splitting rate in electrodialysis // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. T. 21, № 3.
46. Sata T. Transport properties of ion exchange membrane which adsorbed or exchanged surface active agent // *Kolloid Zhurnal und Zhurnal Polym.* 1971. T. 243. C. 157–159.
47. Tanaka Y. Changes of electric resistance of membrane and occurrence of dissociation of water by the treatment of giving low permeability for bivalent ions to cation exchange membrane // *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jap.* 1977. T. 31, № 3. C. 123–127.
48. Sata T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis — effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions // *J. Memb. Sci.* 2000. T. 167, № 1. C. 1–31.
49. Sata T. T., Sata T. T., Yang W. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis // *J. Memb. Sci.* 2002. T. 206, № 1–2. C. 31–60.
50. Montes-Rojas A. и др. Influence of anion hydration status on selective properties of a commercial anion exchange membrane electrochemically impregnated with polyaniline deposits // *RSC Adv.* 2017. T. 7, № 41. C. 25208–25219.
51. Zabolotsky V. I. и др. Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolyte // *J. Memb. Sci. Elsevier B.V.*, 2020. T. 608. C. 118152.
52. Wang X. и др. Anion exchange membranes with excellent monovalent anion perm-selectivity for electrodialysis applications // *Chem. Eng. Res. Des. Institution of Chemical Engineers*, 2020. T. 158. C. 24–32.
53. Gnusin N. P. и др. The three-wire model and Lichteneker's equation for calculations of the conductivity of ion-exchange columns // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2009. T. 83, № 1. C. 107–110.
54. Kozmai A. и др. Is It Possible to Prepare a “Super” Anion-Exchange Membrane by a Polypyrrole-Based Modification? // *Membranes (Basel)*. 2023. T. 13, № 1.

55. Cheng C. и др. Cation separations in electrodialysis through membranes coated with polyelectrolyte multilayers // *Polymer (Guildf). Elsevier*, 2014. Т. 55, № 6. С. 1397–1403.
56. Nagarale R. . К. и др. Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Т. 277, № 1. С. 162–171.
57. Zhao Y. и др. Sulfonated reduced graphene oxide modification layers to improve monovalent anions selectivity and controllable resistance of anion exchange membrane // *J. Memb. Sci. Elsevier*, 2017. Т. 536. С. 167–175.
58. Vasselbehagh M. и др. Surface modification of an anion exchange membrane to improve the selectivity for monovalent anions in electrodialysis - experimental verification of theoretical predictions // *J. Memb. Sci. Elsevier*, 2015. Т. 490. С. 301–310.
59. Ачох А. Р. и др. Электрохимические свойства и селективность двухслойных ионообменных мембран в тернарных растворах сильных электролитов // *Мембраны и Мембранные технологии. The Russian Academy of Sciences*, 2021. Т. 11, № 1. С. 58–78.
60. Zabolotskiy V. I. и др. Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electrodialysis conditions // *J. Memb. Sci. Elsevier*, 2017. Т. 526. С. 60–72.
61. Bondarev D., Melnikov S., Zabolotskiy V. New homogeneous and bilayer anion-exchange membranes based on N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride and ethyl methacrylate copolymer // *J. Memb. Sci. Elsevier B.V.*, 2023. Т. 675, № February. С. 121510.
62. Butylskii D. Y. и др. Scaling-resistant anion-exchange membrane prepared by in situ modification with a bifunctional polymer containing quaternary amino groups // *Desalination. Elsevier*, 2022. Т. 537. С. 115821.
63. R. Farhat T., B. Schlenoff J. Ion Transport and Equilibria in Polyelectrolyte Multilayers // *Langmuir*. 2001. Т. 17, № 4. С. 1184–1192.
64. Abdu S. и др. Layer-by-Layer Modification of Cation Exchange Membranes Controls Ion Selectivity and Water Splitting // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Т. 6, № 3. С. 1843–1854.

65. Mulyati S. и др. Simultaneous improvement of the monovalent anion selectivity and antifouling properties of an anion exchange membrane in an electrodialysis process, using polyelectrolyte multilayer deposition // J. Memb. Sci. Elsevier, 2013. Т. 431. С. 113–120.
66. White N. и др. Highly selective separations of multivalent and monovalent cations in electrodialysis through Nafion membranes coated with polyelectrolyte multilayers // Polym. (United Kingdom). Elsevier Ltd, 2015. Т. 103. С. 1–8.
67. Zhao Y. и др. An anion exchange membrane modified by alternate electro-deposition layers with enhanced monovalent selectivity // J. Memb. Sci. Elsevier, 2016. Т. 520, № July. С. 262–271.
68. Rijnaarts T. и др. Layer-by-layer coatings on ion exchange membranes: Effect of multilayer charge and hydration on monovalent ion selectivities // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2019. Т. 570–571. С. 513–521.
69. Liu G., Dotzauer D. M., Bruening M. L. Ion-exchange membranes prepared using layer-by-layer polyelectrolyte deposition // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2010. Т. 354, № 1–2. С. 198–205.
70. Zhao R. и др. Optimization of salt adsorption rate in membrane capacitive deionization // Water Res. Pergamon, 2013. Т. 47, № 5. С. 1941–1952.
71. Abdu S. и др. Catalytic polyelectrolyte multilayers at the bipolar membrane interface // Appl. Mater. interfaces. 2013. Т. 5, № 21. С. 10445–10455.
72. Manohar M. и др. Efficient bipolar membrane with protein interfacial layer for optimal water splitting // J. Ind. Eng. Chem. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 2017. Т. 47. С. 141–149.
73. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами // Успехи химии. 1988. Т. 57, № 8. С. 1403–1413.
74. Крупенко О. Н. Синтез и исследование процессов переноса в модифицированных биполярных мембранах. Кубанский государственный университет, 2001. 151 с.
75. Wilhelm F. G. Bipolar Membrane Electrodialysis. Twente, 2001.
76. Xu T. Development of bipolar membrane-based processes // Desalination.

2001. Т. 140. С. 247–258.
77. Шельдешов Н. В. Процессы с участием ионов водорода и гидроксила в системах с ионообменными мембранами. Кубанский государственный университет, 2002. 404 с.
78. Козадёрова О. А. Научные основы и технологическое применение электродиализа водных растворов, содержащих сильные и слабые электролиты. 2019. 273 с.
79. Zabolotskii V. I., Sheldeshov N. V., Melnikov S. S. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis // Desalination. Elsevier B.V., 2014. Т. 342. С. 183–203.
80. Giesbrecht P. K., Freund M. S. Recent Advances in Bipolar Membrane Design and Applications // Chem. Mater. 2020. Т. 32, № 19. С. 8060–8090.
81. Shi S. и др. Preparation and Characterization of a Bipolar Membrane Modified by Copper Phthalocyanine 16-Carboxylic Acid and Acetyl Ferrocene // J. Macromol. Sci. Part B. 2014. Т. 53, № 8. С. 1431–1441.
82. Wang A. и др. A hybrid bipolar membrane // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2010. Т. 365, № 1–2. С. 269–275.
83. Chen R.-Y. и др. Preparation and characterization of mSA/mCS bipolar membranes modified by CuTsPc and CuTAPc // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2010. Т. 355, № 1–2. С. 1–6.
84. Rajesh a. M., Kumar M., Shahi V. K. Functionalized biopolymer based bipolar membrane with poly ethylene glycol interfacial layer for improved water splitting // J. Memb. Sci. Elsevier, 2011. Т. 372, № 1–2. С. 249–257.
85. Kishino M., Yuzuki K., Fukuta K. Bipolar membrane: пат. EP3444295A1 USA. Astom corporation, 2019. С. 22.
86. Kumar M., Shahi V. K. Heterogeneous–homogeneous composite bipolar membrane for the conversion of salt of homologous carboxylates into their corresponding acids and bases // J. Memb. Sci. 2010. Т. 349, № 1–2. С. 130–137.
87. Bipolar Membrane Handbook. Twente: Twente University Press, 2000.
88. Shel'deshov N. V и др. CHRONOPOTENTIOMETRIC STUDY OF ELECTROLYTE TRANSPORT IN COMMERCIAL BIPOLAR

- MEMBRANES. // Sov. Electrochem. 1985. T. 21, № 2. C. 137–142.
89. Bauer B. Bipolar multi-layer membranes: пат. DE 4026154C2 USA. 1990.
 90. Chlanda F. P., Lee L. T. C., Liu K.-J. Bipolar membranes and method of making same: пат. US4116889A USA. 1976.
 91. Hodgdon R. B., Alexander S. S. Novel bipolar membranes and process of manufacture: пат. US4851100 USA. US, 1989. C. 10.
 92. Kang M.-S., Choi Y.-J., Moon S.-H. Preparation and Application of Anion-Exchange Membrane having Low Water-Splitting Capability // Membr. J. 2003. T. 13, № 1. C. 54–63.
 93. Bauer B., Gerner F. J., Strathmann H. Development of bipolar membranes // Desalination. 1988. T. 68, № 2–3. C. 279–292.
 94. Hossain M. A. и др. Synthesis and characterization of tetra-imidazolium hydroxides poly(fluorenylene ether sulfone) anion exchange membranes // React. Funct. Polym. Elsevier Ltd, 2013. T. 73, № 9. C. 1299–1305.
 95. Wang J., Li S., Zhang S. Novel hydroxide-conducting polyelectrolyte composed of an poly(arylene ether sulfone) containing pendant quaternary guanidinium groups for alkaline fuel cell applications // Macromolecules. 2010. T. 43, № 8. C. 3890–3896.
 96. Noonan K. J. T. и др. Phosphonium-functionalized polyethylene: A new class of base-stable alkaline anion exchange membranes // J. Am. Chem. Soc. 2012. T. 134, № 44. C. 18161–18164.
 97. Gu S., Cai R., Yan Y. Self-crosslinking for dimensionally stable and solvent-resistant quaternary phosphonium based hydroxide exchange membranes // Chem. Commun. 2011. T. 47, № 10. C. 2856–2858.
 98. Darlington W. B., Driskill J. D., Du Bois D. W. Method of joining fluorocarbon membrane sheets with quaternary ammonium compounds: пат. US4165248 USA. US, 1979. C. 6.
 99. Chabi S. и др. Transparent Bipolar Membrane for Water Splitting Applications // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. T. 9, № 32. C. 26749–26755.
 100. Simons R. Preparation of a high performance bipolar membrane // J. Memb. Sci. 1993. T. 78, № 1–2. C. 13–23.

101. Bhadja V. и др. Preparation of heterogeneous bipolar membranes and their performance evaluation for the regeneration of acid and alkali // RSC Adv. 2015. Т. 5, № 71. С. 57632–57639.
102. McDonald M. B., Freund M. S. Graphene Oxide as a Water Dissociation Catalyst in the Bipolar Membrane Interfacial Layer // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Т. 6, № 16. С. 13790–13797.
103. Grot W. G., Rajendran G. Membranes containing inorganic fillers for fuel cells: пат. EP0815606B1 USA. 1996.
104. Moussaoui R. El, Hurwitz H. Single-film membrane, process for obtaining it and use thereof: пат. US5840192A USA. US, 1993.
105. Li S.-D., Wang C.-C., Chen C.-Y. Preparation and characterization of a novel bipolar membrane by plasma-induced polymerization // J. Memb. Sci. Elsevier, 2008. Т. 318, № 1–2. С. 429–434.
106. Yang B., Zhang H. Preparation of a bipolar membrane by photografting polymerization // Front. Chem. China. 2008. Т. 3, № 1. С. 10–13.
107. Shen C., Wycisk R., Pintauro P. N. High performance electrospun bipolar membrane with a 3D junction // Energy Environ. Sci. 2017. Т. 10, № 6. С. 1435–1442.
108. Wilhelm F. G. и др. Asymmetric Bipolar Membranes in Acid–Base Electrodialysis // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Т. 41, № 3. С. 579–586.
109. Xu T. Effect of asymmetry in a bipolar membrane on water dissociation - a mathematical analysis // Desalination. 2002. Т. 150, № 1. С. 65–74.
110. Thiele S. и др. Bipolar membrane electrode assemblies for water electrolysis // ACS Appl. Energy Mater. 2020. Т. 3, № 10. С. 9635–9644.
111. Oener S. Z. и др. Thin Cation-Exchange Layers Enable High-Current-Density Bipolar Membrane Electrolyzers via Improved Water Transport // ACS Energy Lett. 2021. Т. 6, № 1. С. 1–8.
112. Pan J. и др. Preparation of bipolar membranes by electrospinning // Mater. Chem. Phys. 2017. Т. 186. С. 484–491.
113. Hanada F. и др. Bipolar membrane and method for its production: пат. EP0459820B1 USA. 1991.
114. Umemura K., Nagamura T., Miyake H. Bipolar membrane: пат. US5401408

USA. US, 1995. С. 9.

115. Hao J. и др. Preparation of bipolar membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2001. Т. 80, № 7. С. 1658–1663.
116. Smith J. R. R., Simons R., Weidenhaun J. The low frequency conductance of bipolar membranes demonstrates the presence of a depletion layer // J. Memb. Sci. 1998. Т. 140, № 2. С. 155–164.
117. Mauro A. Space Charge Regions in Fixed Charge Membranes and the Associated Property of Capacitance // Biophys. J. 1962. Т. 2, № 2. С. 179–198.
118. Helfferich F. G. Ion Exchange. New York: McGraw Hill Book Company, Inc., 1962. 640 с.
119. Zhang Y. и др. Selectrodialysis: Fractionation of divalent ions from monovalent ions in a novel electrodialysis stack // Sep. Purif. Technol. 2012. Т. 88. С. 191–201.
120. Ge L. и др. Electrodialysis with nanofiltration membrane (EDNF) for high-efficiency cations fractionation // J. Memb. Sci. Elsevier, 2016. Т. 498. С. 192–200.
121. Galama A. H. и др. Seawater electrodialysis with preferential removal of divalent ions // J. Memb. Sci. 2014. Т. 452.
122. Vallois C. и др. Separation of H^+/Cu^{2+} cations by electrodialysis using modified proton conducting membranes // J. Memb. Sci. Elsevier, 2003. Т. 216, № 1–2. С. 13–25.
123. Butylskii D. Y. и др. Stability of Properties of a Modified Anion-Exchange Membrane Obtained by Treating the Surface of a Commercial Sample with Bifunctional Polymer Containing Quaternary Amino Groups // Membr. Membr. Technol. 2021. Т. 3, № 5. С. 291–301.
124. Sata T., Izuo R. Modification of transport properties of ion exchange membranes, X formation of polyethyleneimine layer on cation exchange membrane by acid-amide bond // Die Angew. Makromol. Chemie. John Wiley & Sons, Ltd, 1989. Т. 171, № 1. С. 101–117.
125. Li J. и др. Mono-valent cation selective membranes for electrodialysis by introducing polyquaternium-7 in a commercial cation exchange membrane //

- J. Memb. Sci. Elsevier, 2015. T. 486. C. 89–96.
126. Le X. T. и др. Diazonium-induced anchoring process: an application to improve the monovalent selectivity of cation exchange membranes // J. Mater. Chem. 2010. T. 20, № 18. C. 3750.
 127. Hu Y. и др. Feasibility study on surface modification of cation exchange membranes by quaternized chitosan for improving its selectivity // J. Memb. Sci. Elsevier, 2008. T. 319, № 1–2. C. 5–9.
 128. Tan S., Tieu J. H., Bélanger D. Chemical Polymerization of Aniline on a Poly(styrene sulfonic acid) Membrane: Controlling the Polymerization Site Using Different Oxidants // J. Phys. Chem. B. 2005. T. 109, № 29. C. 14085–14092.
 129. Sivaraman P. и др. Electrochemical modification of cation exchange membrane with polyaniline for improvement in permselectivity // Electrochim. Acta. 2007. T. 52, № 15. C. 5046–5052.
 130. Falina I. и др. Permselectivity of cation exchange membranes modified by polyaniline // Membranes (Basel). 2021. T. 11, № 3.
 131. Femmer R., Mani A., Wessling M. Ion transport through electrolyte/polyelectrolyte multi-layers // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2015. T. 5. C. 11583.
 132. Zhu Y. и др. Adsorption of polyelectrolyte multilayers imparts high monovalent/divalent cation selectivity to aliphatic polyamide cation-exchange membranes // J. Memb. Sci. Elsevier, 2017. T. 537. C. 177–185.
 133. Wang M. и др. An attempt for improving electrodialytic transport properties of a heterogeneous anion exchange membrane // Desalination. Elsevier B.V., 2014. T. 351. C. 163–170.
 134. Zhao Y. и др. Electric-pulse layer-by-layer assembled of anion exchange membrane with enhanced monovalent selectivity // J. Memb. Sci. Elsevier, 2018. T. 548. C. 81–90.
 135. Liu H. и др. A facile avenue to modify polyelectrolyte multilayers on anion exchange membranes to enhance monovalent selectivity and durability simultaneously // J. Memb. Sci. Elsevier, 2017. T. 543. C. 310–318.
 136. Deng H. и др. Preparation and monovalent selective properties of multilayer

- polyelectrolyte modified cation-exchange membranes // J. Appl. Polym. Sci. Elsevier B.V., 2017. T. 132, № December 2016. C. 263–272.
137. Coster H. G. L. A Quantitative Analysis of the Voltage-Current Relationships of Fixed Charge Membranes and the Associated Property of “Punch-Through” // Biophys. J. Elsevier, 1965. T. 5, № 5. C. 669–686.
 138. Bassignana I. C., Reiss H. Ion transport and water dissociation in bipolar ion exchange membranes // J. Memb. Sci. 1983. T. 15, № 1. C. 27–41.
 139. Lovrecek B., Despic A., Bockris J. O. M. Electrolytic Junctions with Rectifying Properties // J. Phys. Chem. 1959. T. 63, № 5. C. 750–751.
 140. De Körösy F., Zeigerson E. Bipolar Membranes Made of a Single Polyolephine Sheet // Isr. J. Chem. 1971. T. 9, № 4. C. 483–497.
 141. Ramírez P. и др. Bipolar membranes under forward and reverse bias conditions. Theory vs. experiment // J. Electroanal. Chem. 1994. T. 375, № 1–2. C. 101–108.
 142. Onsager L. Deviations from Ohm’s Law in Weak Electrolytes // J. Chem. Phys. 1934. T. 2, № 9. C. 599–615.
 143. Alcaraz A. и др. A Simple Model for Ac Impedance Spectra in Bipolar Membranes // J. Phys. Chem. 1996. T. 100, № 38. C. 15555–15561.
 144. Kunst B., Lovrecek B. Electrochemical Properties of the Ion-Exchange Membranes Junction. II. 1962. T. 34. C. 219–229.
 145. Eigen M., De Maeyer L. Self-dissociation and protonic charge transport in water and ice // Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 1958. T. 247, № 1251. C. 505–533.
 146. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes // Electrochim. Acta. 1984. T. 29, № 2. C. 151–158.
 147. Zabolotskii V. I. и др. Dissociation of Water Molecules in Systems with Ion-exchange Membranes // Russ. Chem. Rev. Turpion-Moscow Limited, 1988. T. 57, № 8. C. 801–808.
 148. Simons R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water // Nature. 1979. T. 280, № 5725. C. 824–826.
 149. Sheldeshov N. V. и др. Electrochemical parameters of heterogeneous bipolar

- membranes: dependence on the structure and nature of monopolar layers // Russian Journal of Electrochemistry. 2002. T. 38, № 8. C. 884–887.
150. Zabolotskii V. I., Sharafan M. V, Shel'deshov N. V. Influence of the nature of membrane ionogenic groups on water dissociation and electrolyte ion transport: A rotating membrane disk study // Russ. J. Electrochem. 2008. T. 44, № 10. C. 1127–1134.
 151. Cheng G. и др. Performance enhancement of bipolar membranes modified by Fe complex catalyst // J. Memb. Sci. Elsevier, 2019. T. 589. C. 117243.
 152. Cooke B. A. Concentration polarization in electrodialysis-I. The electrometric measurement of interfacial concentration // Electrochim. Acta. 1961. T. 3, № 4. C. 307–317.
 153. Rubinstein I. и др. Elimination of acid-base generation ('water-splitting') in electrodialysis // Desalination. 1984. T. 51, № 1. C. 55–60.
 154. Rosenberg N. W., Tirrell C. E. Limiting Currents in Membrane Cells // Ind. Eng. Chem. 1957. T. 49, № 4. C. 780–784.
 155. Yamabe T., Seno M. The concentration polarization effect in ion exchange membrane electrodialysis // Desalination. 1967. T. 2, № 2. C. 148–153.
 156. Khedr G., Varoqui R. Concentration Polarization in Electrodialysis With Cation Exchange Membranes. // Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys. 1981. T. 85, № 2. C. 116–122.
 157. Wakamatsu Y. и др. Effect of ion-exchange nanofiber fabrics on water splitting in bipolar membrane // J. Colloid Interface Sci. Elsevier, 2006. T. 300, № 1. C. 442–445.
 158. Simons R. Water splitting in ion exchange membranes // Electrochim. Acta. 1985. T. 30, № 3. C. 275–282.
 159. Kang M. S. и др. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes: I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol // J. Colloid Interface Sci. 2004. T. 273, № 2. C. 523–532.
 160. Strathmann H. и др. Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes // J. Memb. Sci. 1997. T. 125, № 1. C. 123–142.
 161. Sridhar S. Electrodialysis in a non-aqueous medium: Production of sodium

- methoxide // J. Memb. Sci. 1996. T. 113, № 1. C. 73–79.
162. Sridhar S., Feldmann C. Electrodialysis in a non-aqueous medium: A clean process for the production of acetoacetic ester // J. Memb. Sci. 1997. T. 124, № 2. C. 175–179.
163. Li Q., Huang C., Xu T. Alcohol splitting for the production of methyl methoxyacetate: Integration of ion-exchange with bipolar membrane electrodialysis // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2011. T. 367, № 1–2. C. 314–318.
164. Li Q., Huang C., Xu T. Ethanol splitting in bipolar membranes: Evidence from NMR analysis // J. Memb. Sci. 2008. T. 325, № 1. C. 20–22.
165. Li Q., Huang C., Xu T. Bipolar membrane electrodialysis in an organic medium: Production of methyl methoxyacetate // J. Memb. Sci. 2009. T. 339, № 1–2. C. 28–32.
166. Chou T., Tanioka A. Current - Voltage Curves of Composite Bipolar Membrane in Alcohol - Water Solutions. 1998. T. 5647, № 98. C. 7866–7870.
167. Greben V. P. и др. Influence of ion-exchange resin nature on physic-chemical properties of bipolar membranes // J. Phys. Chem. 1978. T. 52. C. 2641.
168. Xue Y. и др. Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltorn® H30 // J. Memb. Sci. 2009. T. 344, № 1–2. C. 129–135.
169. Dege G. J. и др. Method of making novel two component bipolar ion exchange membranes: пат. US4253900 USA. US, 1981. C. 6.
170. Balster J. H. и др. Tailoring the interface layer of the bipolar membrane // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2010. T. 365, № 1–2. C. 389–398.
171. Fu R.-Q. и др. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane Part IV. Effect of polyvinyl alcohol (PVA) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane // J. Colloid Interface Sci. 2005. T. 285, № 1. C. 281–287.
172. Umemura K., Naganuma T., Miyake H. Bipolar membrane: пат. US5401408A USA. 1993.
173. Peng F. и др. Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl₃ // J. Memb. Sci. 2008. T. 322, № 1. C. 122–127.

174. Posar F. и др. Process for the manufacture of a bipolar membrane and process for the manufacture of an aqueous alkali metal hydroxide solution: пат. US5380413 USA. Australia, US, 1995. С. 5.
175. Mischi E. и др. Method for making a bipolar membrane and use of resulting bipolar membrane: пат. US6924318B2 USA. US, 2005. С. 4.
176. Fu R. и др. PEG–catalytic water splitting in the interface of a bipolar membrane // J. Colloid Interface Sci. 2003. Т. 263, № 2. С. 386–390.
177. Strathmann H. и др. Theoretical and practical aspects of preparing bipolar membranes // Desalination. 1993. Т. 90. С. 303–323.
178. Xue Y. и др. Catalytic water dissociation using hyperbranched aliphatic polyester (Boltorn® series) as the interface of a bipolar membrane // J. Colloid Interface Sci. 2007. Т. 316, № 2. С. 604–611.
179. Sata T. и др. Transport properties of ion-exchange membranes in the presence of surface active agents // J. Colloid Interface Sci. 1972. Т. 40, № 3. С. 317–328.
180. Alcaraz A. и др. Ion selectivity and water dissociation in polymer bipolar membranes studied by membrane potential and current – voltage measurements // Polymer (Guildf). 2000. Т. 41, № 17. С. 6627–6634.
181. Fu R. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane Part III. Effect of starburst dendrimer PAMAM on water dissociation at the interface of a bipolar membrane // J. Memb. Sci. 2004. Т. 240, № 1–2. С. 141–147.
182. Fu R. Q. R. Q. и др. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane . Part VI . Effect of the coordinated complex between starburst dendrimer PAMAM and chromium (III) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane // Desalination. 2006. Т. 196, № 1–3. С. 260–265.
183. Jialin L. и др. Membrane catalytic deprotonation effects // J. Memb. Sci. 1998. Т. 147, № 2. С. 247–256.
184. Choi J.-H. H., Lee H.-J. J., Moon S.-H. H. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane // J. Colloid Interface Sci. 2001. Т. 238, № 1. С. 188–195.
185. Kozaderova O. Chromium-Modified Heterogeneous Bipolar Membrane:

- Structure, Characteristics, and Practical Application in Electrodialysis // Membranes (Basel). 2023. T. 13, № 2. С. 172.
186. Xue Y. H. и др. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. V. Effect of silver halide and its dope in gelatin on water dissociation at the interface of a bipolar membrane // J. Colloid Interface Sci. 2006. T. 298, № 1. С. 313–320.
187. Нифталиев С. И. и др. Влияние кислотной активации бентонита в составе биполярной мембраны на характеристики электродиализной конверсии сульфата натрия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24, № 4. С. 504–510.
188. Oda Y., Yawataya T. Neutrality-disturbance phenomenon of membrane-solution systems // Desalination. 1968. T. 5, № 2. С. 129–138.
189. Shel'deshov N. V, Zabolotskii V. I., Ganych V. V. The effect of insoluble metal hydroxides on the reaction rate of water dissociation on a cation-exchange membrane // Elektrohimia. 1994. T. 30. С. 1458–1461.
190. Melnikov S. S. и др. Effect of d-metal hydroxides on water dissociation in bipolar membranes // Pet. Chem. 2011. T. 51, № 7. С. 577–584.
191. Wang Q. и др. Improving the water dissociation efficiency in a bipolar membrane with amino-functionalized MIL-101 // J. Memb. Sci. Elsevier, 2017. T. 524, № September 2016. С. 370–376.
192. McDonald M. B., Freund M. S., Hammond P. T. Catalytic, Conductive Bipolar Membrane Interfaces through Layer-by-Layer Deposition for the Design of Membrane-Integrated Artificial Photosynthesis Systems // ChemSusChem. 2017. T. 10, № 22. С. 4599–4609.
193. Wang H. и др. Ultra-thin graphene oxide intermediate layer for bipolar membranes using atomizing spray assembly // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier, 2017. T. 520. С. 114–120.
194. Manohar M., Das A. K., Shahi V. K. Efficient Bipolar Membrane with Functionalized Graphene Oxide Interfacial Layer for Water Splitting and Converting Salt into Acid/Base by Electrodialysis // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. T. 57, № 4. С. 1129–1136.
195. Martínez R. J., Farrell J. Water splitting activity of oxygen-containing groups

- in graphene oxide catalyst in bipolar membranes // *Comput. Theor. Chem. Elsevier B.V.*, 2019. T. 1164. C. 112556.
196. Liu Y. и др. Effects of multi-walled carbon nanotubes on bipolar membrane properties // *Mater. Chem. Phys. Elsevier*, 2018. T. 203. C. 259–265.
 197. Ahlfield J. M., Liu L., Kohl P. A. PEM/AEM Junction Design for Bipolar Membrane Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2017. T. 164, № 12. C. F1165–F1171.
 198. Kenichi O., Masahiko M. Process for the production of acidic and alkaline solution from salt solution by multi-compartment electrolysis: пат. US2829095A USA. USA, 1956.
 199. Sheldeshov N. V. и др. Electrochemical characteristics of heterogeneous bipolar membranes and electromembrane process of recovery of nitric acid and sodium hydroxide from sodium nitrate solution // *Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V.*, 2020. T. 241. C. 116648.
 200. Paleologou M. и др. Enhancement of the current efficiency for sodium hydroxide production from sodium sulphate in a two-compartment bipolar membrane electrodialysis system // *Sep. Purif. Technol.* 1997. T. 11, № 3. C. 159–171.
 201. Bauer B., Gerner F. J., Strathmann H. Studies on bipolar membranes Part III: Conversion of sodium phosphate to phosphoric acid and sodium hydroxide // *React. Funct. Polym.* 1999. T. 39, № 1. C. 91–97.
 202. Nagasubramanian K., Liu K.-J. Recovery of TiO₂ from ilmenite-type ore by a membrane based electrodialysis process: пат. US4107264A USA. USA, 1977.
 203. Kozaderova O. A. и др. Electrochemical characteristics of thin heterogeneous ion exchange membranes // *J. Memb. Sci.* 2020. T. 604. C. 118081.
 204. Egorov E. N. и др. Fractionation of multicomponent solutions by electrodialysis with bipolar membranes // *Pet. Chem.* 2013. T. 52, № 8. C. 583–592.
 205. Wiśniewski J., Wiśniewska G., Winnicki T. Application of bipolar electrodialysis to the recovery of acids and bases from water solutions // *Desalination.* 2004. T. 169, № 1. C. 11–20.
 206. Ferrer J. S. J. и др. Formic acid regeneration by electromembrane processes //

- J. Memb. Sci. 2006. T. 280, № 1–2. C. 509–516.
207. Zhang X. и др. Recovery of acetic acid from simulated acetaldehyde wastewaters: Bipolar membrane electrodialysis processes and membrane selection // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2011. T. 379, № 1–2. C. 184–190.
208. Boyaval P., Seta J., Gavach C. Concentrated propionic acid production by electrodialysis // Enzyme Microb. Technol. 1993. T. 15, № 8. C. 683–686.
209. Fu L. и др. Preparation of succinic acid using bipolar membrane electrodialysis // Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V., 2014. T. 127. C. 212–218.
210. Luo H. и др. Citric acid production using a biological electrodialysis with bipolar membrane // J. Memb. Sci. Elsevier, 2017. T. 523. C. 122–128.
211. Ma H. и др. Recovery of lactic acid and other organic acids from food waste ethanol fermentation stillage: Feasibility and effects of substrates // Sep. Purif. Technol. Elsevier, 2019. T. 209, № July 2018. C. 223–228.
212. Liu G. и др. Malic acid production using a biological electrodialysis with bipolar membrane // J. Memb. Sci. Elsevier, 2014. T. 471. C. 179–184.
213. Zhang K., Wang M., Gao C. Ion conductive spacers for the energy-saving production of the tartaric acid in bipolar membrane electrodialysis // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2012. T. 387–388, № 1. C. 48–53.
214. Novalic S., Kongbangkerd T., Kulbe K. D. Separation of gluconate with conventional and bipolar electrodialysis // Desalination. 1997. T. 114, № 1. C. 45–50.
215. Yu L. и др. Large scale experiment on the preparation of vitamin C from sodium ascorbate using bipolar membrane electrodialysis // Chem. Eng. Commun. 2002. T. 189, № 4. C. 237–246.
216. Jiang C. и др. Separation of methionine from the mixture with sodium carbonate using bipolar membrane electrodialysis // J. Memb. Sci. Elsevier, 2016. T. 498. C. 48–56.
217. Xu T., Jiang C., Wang Y. Carbon dioxide assisted bipolar membrane electrodialysis system and production method for amino acid production: пат. CN106582293A USA. China, 2016.
218. Rottiers T., Bruggen V. der B., Pinoy L. Production of salicylic acid in a three compartment bipolar membrane electrodialysis configuration // J. Ind. Eng.

- Chem. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 2017. T. 54. C. 190–199.
219. Achoh A., Zabolotsky V., Melnikov S. Conversion of water-organic solution of sodium naphthenates into naphthenic acids and alkali by electrodialysis with bipolar membranes // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2019. T. 212, № October 2018. C. 929–940.
220. Bailly M. Production of organic acids by bipolar electrodialysis: realizations and perspectives // *Desalination*. 2002. T. 144, № 1–3. C. 157–162.
221. Shen J. и др. Synthesis of quaternary ammonium hydroxide from its halide salt by bipolar membrane electrodialysis (BMED): Effect of molecular structure of ammonium compounds on the process performance // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. T. 89, № 6. C. 841–850.
222. De Groot M. T. и др. Bipolar membrane electrodialysis for the alkalization of ethanolamine salts // *J. Memb. Sci.* Elsevier B.V., 2011. T. 378, № 1–2. C. 415–424.
223. Wei Y. и др. Regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED) // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier Science Bv, 2012. T. 86. C. 49–54.
224. Herrero-Gonzalez M. и др. Highly concentrated HCl and NaOH from brines using electrodialysis with bipolar membranes // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2020. T. 242, № March. C. 116785.
225. Fu R. и др. A cost-effective and high-efficiency online ED-BMED integrated system enables the conversion of 3.5 wt% NaCl aqueous solution into 6.20 mol/L NaOH // *Chem. Eng. Sci.* Pergamon, 2023. T. 270. C. 118523.
226. Kuldeep и др. Bipolar membrane electrodialysis of Na₂CO₃ and industrial green liquor for producing NaOH: A sustainable solution for pulp and paper industries // *Chem. Eng. J. Adv.* 2023. T. 14, № January. C. 2–6.
227. Jiang C. и др. Production of Lithium Hydroxide from Lake Brines through Electro–Electrodialysis with Bipolar Membranes (EEDBM) // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. T. 53, № 14. C. 6103–6112.
228. González A. и др. Application and Analysis of Bipolar Membrane Electrodialysis for LiOH Production at High Electrolyte Concentrations:

- Current Scope and Challenges // *Membranes* (Basel). 2021. T. 11, № 8. C. 575.
229. González A., Grágeda M., Ushak S. Modeling and Validation of a LiOH Production Process by Bipolar Membrane Electrodialysis from Concentrated LiCl // *Membranes* (Basel). 2023. T. 13, № 2. C. 187.
230. Koberstein E., Lehmann T. Method of working up the solution from the enzymatic resolution of a racemate of an N-acetyl-DL-amino-carboxylic acid: пат. US4909916A USA. US, 1988.
231. Handojo L. и др. Electro-membrane processes for organic acid recovery // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2019. T. 9, № 14. C. 7854–7869.
232. Lin Teng Shee F. и др. Effect of bipolar membrane electrobasification on chitosanase activity during chitosan hydrolysis. // *J. Biotechnol.* 2008. T. 134, № 3–4. C. 305–311.
233. Kim C. и др. Hexavalent chromium as a cathodic electron acceptor in a bipolar membrane microbial fuel cell with the simultaneous treatment of electroplating wastewater // *Chem. Eng. J.* 2017. T. 328. C. 703–707.
234. Rozendal R. A. и др. Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater // *Water Sci. Technol.* 2008. T. 57, № 11. C. 1757–1762.
235. Molinuevo-Salces B. и др. Pilot-scale demonstration of membrane-based nitrogen recovery from swine manure // *Membranes* (Basel). 2020. T. 10, № 10. C. 1–13.
236. Niftaliev S. I., Kozaderova O. A., Kim K. B. Electrodialysis of Ammonium Nitrate Solution in Intensive Current Regimes // *Int. J. Electrochem. Sci.* Elsevier Masson SAS, 2016. T. 11, № 11. C. 9057–9066.
237. Tronc J. S., Lamarche F., Makhoul J. Effect of pH Variation by Electrodialysis on the Inhibition of Enzymatic Browning in Cloudy Apple Juice // *J. Agric. Food Chem.* 1998. T. 46, № 3. C. 829–833.
238. Merkel A., Ashrafi A. M., Ečer J. Bipolar membrane electrodialysis assisted pH correction of milk whey // *J. Memb. Sci.* 2018. T. 555, № December 2017. C. 185–196.
239. Bazinet L. и др. Method For Extracting Lipids From Biological Solutions: пат. US20080171118A1 USA. US, 2005.

240. Bazinet L., Ippersiel D., Mahdavi B. Fractionation of whey proteins by bipolar membrane electroacidification // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2004. T. 5, № 1. С. 17–25.
241. Bazinet L., Shee F. L. T. Method for transforming polysaccharides into oligosaccharides with bipolar membrane electrodialysis: пат. WO2009039653A1 USA. 2008.
242. Cha A., Loh J., Crowley C. Shelf-stable acidified food compositions and methods for their preparation: пат. US20060024412A1 USA. US, 2005.
243. Xu F., Innocent C., Pourcelly G. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media // *Sep. Purif. Technol.* 2005. T. 43, № 1. С. 17–24.
244. Kentish S. E. и др. Electrodialysis in aqueous-organic mixtures // *Sep. Purif. Rev.* 2015. T. 44, № 4. С. 269–282.
245. El Rayess Y., Mietton-Peuchot M. Membrane Technologies in Wine Industry: An Overview // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* Taylor & Francis, 2016. T. 56, № 12. С. 2005–2020.
246. Lam Quoc A., Lamarche F., Makhoul J. Acceleration of pH Variation in Cloudy Apple Juice Using Electrodialysis with Bipolar Membranes // *J. Agric. Food Chem.* 2000. T. 48, № 6. С. 2160–2166.
247. Calle E. V. и др. Deacidification of the clarified passion fruit juice // *Desalination.* 2002. T. 149. С. 357–361.
248. Mondor M. и др. Assessing ionic transport during apple juice electroacidification: influence on system efficiency // *J. Memb. Sci.* 2005. T. 246, № 2. С. 217–226.
249. Aghajanyan A. E. и др. Desalting of neutral amino acids fermentative solutions by electrodialysis with ion-exchange membranes // *Desalination.* 2008. T. 228, № 1–3. С. 237–244.
250. Eliseeva T. V и др. Transport of basic amino acids through the ion-exchange membranes and their recovery by electrodialysis // *Desalination.* 2009. T. 241, № 1–3. С. 86–90.
251. Readi O. M. K. и др. On the isolation of single acidic amino acids for biorefinery applications using electrodialysis // *J. Memb. Sci.* Elsevier, 2011. T. 384, № 1–2. С. 166–175.

252. Yuan F. и др. Transport properties of amino acid ions at isoelectric point in electrodialysis // Sep. Purif. Technol. 2016. Т. 168. С. 257–264.
253. Novitskii E. G. и др. The effect of monoethanolamine on conductivity and efficiency of electrodialysis of acid and salt solutions // Russ. J. Electrochem. 2017. Т. 53, № 4. С. 391–397.
254. Shestakov K. V. и др. Forecasting Technological Parameters of Electrodialysis Apparatus for Solution Separation // Chem. Pet. Eng. 2022. Т. 58, № 1–2. С. 111–118.
255. Лазарев С. И. и др. Анализ и определение оптимальных параметров процесса электродиализной очистки некоторых растворов химических производств // Инженерно-физический журнал. 2025. Т. 98, № 3. С. 597–604.
256. Lee H. J. и др. Fouling of an anion exchange membrane in the electrodialysis desalination process in the presence of organic foulants // Desalination. 2009. Т. 238, № 1–3. С. 60–69.
257. Garcia-Vasquez W. и др. Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite // J. Memb. Sci. Elsevier, 2014. Т. 452. С. 104–116.
258. Ghalloussi R. и др. Ageing of ion-exchange membranes used in an electrodialysis for food industry: SEM, EDX, and limiting current investigations // Desalin. Water Treat. 2015. Т. 56, № 10. С. 2561–2566.
259. Zholkovskij E. K., Muller M. C., Staude E. The storage battery with bipolar membranes // J. Memb. Sci. 1998. Т. 141. С. 231–243.
260. van Egmond W. J. и др. Performance of an environmentally benign acid base flow battery at high energy density // Int. J. Energy Res. 2018. Т. 42, № 4. С. 1524–1535.
261. Yuzer B. и др. Evaluation of hydrogen production via electrolysis with ion exchange membranes // Energy. Elsevier Ltd, 2019. С. 116420.
262. Schreier M. и др. Solar conversion of CO_2 to CO using earth-abundant electrocatalysts prepared by atomic layer modification of CuO // Nat. Energy. 2017. Т. 2, № 7. С. 1–9.
263. Luo J. и др. Bipolar Membrane-Assisted Solar Water Splitting in Optimal pH

- // Adv. Energy Mater. 2016. T. 6, № 13.
264. Vermaas D. A., Smith W. A. Synergistic Electrochemical CO₂ Reduction and Water Oxidation with a Bipolar Membrane // ACS Energy Lett. 2016. T. 1, № 6. С. 1143–1148.
 265. White W. и др. Conversion of Visible Light into Ionic Power Using Photoacid-Dye-Sensitized Bipolar Ion-Exchange Membranes // Joule. Elsevier Inc., 2018. T. 2, № 1. С. 94–109.
 266. Littau K. A., Torres F. E. System and method for recovery of CO₂ by aqueous carbonate flue gas capture and high efficiency bipolar membrane electrodialysis: пат. US8535502B2 USA. US, 2008.
 267. Lin Y. J. и др. Carbon dioxide capture using resin-wafer electrodeionization: пат. US9126150B2 USA. US, 2014.
 268. De Kler R. C. F. Method and reactor for electrochemically reducing carbon dioxide: пат. EP3325692A1 USA. 2016.
 269. Eisaman M. D. и др. Energy-efficient electrochemical CO₂ capture from the atmosphere. 2009. С. 175–178.
 270. Eisaman M. D. и др. CO₂ extraction from seawater using bipolar membrane electrodialysis // Energy Environ. Sci. 2012. T. 5, № 6. С. 7346–7352.
 271. Patru A. и др. Design principles of bipolar electrochemical co-electrolysis cells for efficient reduction of carbon dioxide from gas phase at low temperature // J. Electrochem. Soc. 2019. T. 166, № 2. С. F34–F43.
 272. Salvatore D. A. и др. Electrolysis of Gaseous CO₂ to CO in a Flow Cell with a Bipolar Membrane // ACS Energy Lett. 2018. T. 3, № 1. С. 149–154.
 273. Li Y. C. и др. Electrolysis of CO₂ to Syngas in Bipolar Membrane-Based Electrochemical Cells // ACS Energy Lett. 2016. T. 1, № 6. С. 1149–1153.
 274. Sassenburg M. Conducting CO₂ reduction at a bipolar membrane electrode assembly. 2018.
 275. Li Y. C. и др. Bipolar Membranes Inhibit Product Crossover in CO₂ Electrolysis Cells // Adv. Sustain. Syst. 2018. T. 2, № 4. С. 1700187.
 276. Eisaman M. D. и др. CO₂ desorption using high-pressure bipolar membrane electrodialysis // Energy Environ. Sci. 2011. T. 4, № 10. С. 4031–4037.

277. Eisaman M. D. и др. CO₂ separation using bipolar membrane electrodialysis // *Energy Environ. Sci.* 2011. Т. 4, № 4. С. 1319–1328.
278. Xie Z., Liu K., Feng X. Flue gas desulfurization method: пат. CN104324613A USA. China, 2014.
279. Liu K. J., Chlanda F. P., Nagasubramanian K. Application of bipolar membrane technology: A novel process for control of sulfur dioxide from flue gases // *J. Memb. Sci.* 1978. Т. 3, № 1. С. 57–70.
280. Xie Z. и др. Method for production of concentrated sulfuric acid from sulfur-containing flue gas: пат. CN105833698A USA. China, 2015.
281. Alvarado L., Chen A. Electrodeionization: Principles, strategies and applications // *Electrochim. Acta*. Elsevier Ltd, 2014. Т. 132. С. 583–597.
282. Михайлин М. И. и др. Анализ конструктивных особенностей электродеионизационного аппарата для очистки растворов машиностроительных производств и методика его расчета // *Вестник машиностроения*. 2026. Т. 105, № 3. С. 186–190.
283. Лазарев С. И., Филимонова О. С., Хорохорина И. В. Электрокинетические характеристики и технологическая эффективность электродеионизационной очистки хромсодержащих промышленных растворов // *Экология промышленного производства*. 2026. № 1. С. 19–24.
284. Grabowski A. и др. Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of concentrate and protection compartment // *Sep. Purif. Technol.* 2008. Т. 60, № 1. С. 86–95.
285. Ilhan F. и др. Recovery of mixed acid and base from wastewater with bipolar membrane electrodialysis—a case study // *Desalin. Water Treat.* 2016. Т. 57, № 11. С. 5165–5173.
286. Nantong Xingchen Synthetic Material Co. L. Hangzhou Water Treatment Launched the First Refinery Wastewater Zero Discharge Project in China [Электронный ресурс]. 2016.
287. Zaslavski I. и др. Electrochemical CaCO₃ scale removal with a bipolar membrane system // *J. Memb. Sci.* Elsevier, 2013. Т. 445. С. 88–95.
288. Liu Y. и др. Removal of copper and nickel from municipal sludge using an

- improved electrokinetic process // Chem. Eng. J. 2017. T. 307. C. 1008–1016.
289. Wu X. и др. Cr(III) recovery in form of Na_2CrO_4 from aqueous solution using improved bipolar membrane electrodialysis // J. Memb. Sci. 2020. T. 604. C. 118097.
290. Hwang C. W. и др. Process design for lithium recovery using bipolar membrane electrodialysis system // Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V., 2016. T. 166. C. 34–40.
291. Bunani S. и др. Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electrodialysis (BMED) // Desalination. 2017.
292. Ponce de León C. и др. Redox flow cells for energy conversion // J. Power Sources. Elsevier, 2006. T. 160, № 1. C. 716–732.
293. Zhang S. и др. Preparation of chloromethylated/quaternized poly(phthalazinone ether ketone) anion exchange membrane materials for vanadium redox flow battery applications // J. Memb. Sci. Elsevier, 2010. T. 363, № 1–2. C. 243–249.
294. Matos C. T. и др. Removal of mono-valent oxyanions from water in an ion exchange membrane bioreactor: influence of membrane permselectivity. // Water Res. 2008. T. 42, № 6–7. C. 1785–1795.
295. Harnisch F., Schröder U. Selectivity versus mobility: Separation of anode and cathode in microbial bioelectrochemical systems // ChemSusChem. 2009. T. 2, № 10. C. 921–926.
296. Luo J. и др. Diffusion dialysis-concept, principle and applications // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2011. T. 366, № 1–2. C. 1–16.
297. Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective // J. Memb. Sci. 2005. T. 263, № 1–2. C. 1–29.
298. Zhang Y. и др. Phosphate separation and recovery from wastewater by novel electrodialysis // Environ. Sci. Technol. 2013. T. 47, № 11. C. 5888–5895.
299. Reig M. и др. Application of selectrodialysis for the removal of As from metallurgical process waters: Recovery of Cu and Zn // Sep. Purif. Technol. Elsevier, 2018. T. 195, № December 2017. C. 404–412.
300. Milewski A. и др. Preparation of Glycidol via Dehydrohalogenation of 3-

- Chloro-1,2-popanediol Using Bipolar Membrane Electrodialysis // ACS Sustain. Chem. & Eng. 2019. T. 7, № 22. С. 18640–18646.
301. Liu X. и др. Bipolar membrane electrodialysis in aqua-ethanol medium: Production of salicylic acid // J. Memb. Sci. Elsevier, 2015. Т. 482. С. 76–82.
302. Zhang F., Huang C., Xu T. Production of Sebacic Acid Using Two-Phase Bipolar Membrane Electrodialysis // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Т. 48, № 16. С. 7482–7488.
303. Kameche M. и др. Electrodialysis in water-ethanol solutions: Application to the acidification of organic salts // Desalination. 2003. Т. 154, № 1. С. 9–15.
304. Wilhelm F. G. и др. Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion leakage in acid – base electrodialysis // J. Memb. Sci. 2001. Т. 182. С. 13–28.
305. Melnikov S. S. и др. Theoretical and experimental study of current-voltage characteristics of asymmetric bipolar membranes // Desalin. Water Treat. 2018. Т. 123. С. 1–13.
306. Мельников С. С. и др. Влияние гидроксидов d-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1, № 4. С. 149–156.
307. Заболоцкий В. И., Мельников С. С., ШЕЛЬДЕШОВ Н. В. Способ получения бислойных мембран: пат. RU 2516160 C2 USA. 2011150341/05, 2011. № 19. С. 1–25.
308. Sheldeshov N. V. и др. The influence of catalytic additives on electrochemical properties of bipolar membranes // Pet. Chem. 2017. Т. 57, № 6. С. 518–522.
309. Moussaoui R. El и др. Co-ion leakage through bipolar membranes Influence on I–V responses and water-splitting efficiency // J. Memb. Sci. 1994. Т. 90, № 3. С. 283–292.
310. Wilhelm F. G. и др. Chronopotentiometry for the advanced current–voltage characterisation of bipolar membranes // J. Electroanal. Chem. 2001. Т. 502, № 1–2. С. 152–166.
311. Hurwitz H. D., Dibiani R. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes // J. Memb. Sci. 2004. Т. 228, № 1. С. 17–43.

312. Kniaginicheva E. и др. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy // J. Memb. Sci. Elsevier, 2015. Т. 496. С. 78–83.
313. Pismenskaya N. D. и др. Generation of H^+ and OH^- ions in anion-exchange membrane/ampholyte-containing solution systems: A study using electrochemical impedance spectroscopy // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2020. Т. 601. С. 117920.
314. Sharafan M. V, Zabolotsky V. I. Study of electric mass transfer peculiarities in electromembrane systems by the rotating membrane disk method // Desalination. Elsevier B.V., 2014. Т. 343. С. 194–197.
315. Zabolotskii V. I. и др. Electric mass transport of sodium chloride through cation-exchange membrane MK-40 in dilute sodium chloride solutions: A rotating membrane disk study // Russ. J. Electrochem. 2008. Т. 44, № 2. С. 141–146.
316. Zabolotskii V. I. и др. Transfer of electrolyte ions and water dissociation in anion-exchange membranes under intense current conditions // Russ. J. Electrochem. 2012. Т. 48, № 6. С. 650–659.
317. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Wiley, 2000. 864 с.
318. Umnov V. V, Shel'deshov N. V, Zabolotskii V. I. Current-voltage curve for the space charge region of a bipolar membrane // Russ. J. Electrochem. 1999. Т. 35, № 8. С. 871–878.
319. Belova E. I. и др. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer // J. Phys. Chem. B. 2006. Т. 110. С. 13458–13469.
320. Melnikov S. и др. Catalysis of water splitting reaction in asymmetric bipolar membranes with different chemical composition of cation-exchange layer // Desalin. Water Treat. 2018. Т. 124. С. 30–36.
321. Safronova E. Y. и др. Correlation between Nafion Morphology in Various Dispersion Liquids and Properties of the Cast Membranes // Membranes (Basel). 2022. Т. 13, № 1. С. 13.
322. Прихно И. А. и др. Зависимость транспортных свойств

- перфторированных сульфокатионитных мембран от ионообменной емкости // Мембраны и Мембранные технологии. 2020. Т. 10, № 4. С. 273–280.
323. Сафронова Е. Ю. и др. О влиянии растворителя и предварительной ультразвуковой обработки на свойства мембран Nafion®, полученных методом отливки // Мембраны и Мембранные технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 47–56.
324. Сафронова Е. Ю., Лысова А. А. Перфторированные сульфосодержащие полимерные мембраны: микроструктура и основные функциональные свойства // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13, № 6. С. 435–451.
325. Kononenko N. A., Fomenko M. A., Volfkovich Y. M. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry // Adv. Colloid Interface Sci. Elsevier B.V., 2015. Т. 222. С. 425–435.
326. Karpenko-Jereb L. V, Berezhina N. P. Determination of structural, selective, electrokinetic and percolation characteristics of ion-exchange membranes from conductive data // Desalination. Elsevier B.V., 2009. Т. 245, № 1–3. С. 587–596.
327. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties // J. Memb. Sci. 1993. Т. 79. С. 181–198.
328. Melnikov S. S. и др. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12, № 2. С. 143–148.
329. Alcaraz A. и др. AC impedance spectra of bipolar membranes: an experimental study // J. Memb. Sci. 1998. Т. 150, № 1. С. 43–56.
330. Ковалев Н. В. и др. Биполярная мембрана с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации молекул воды: получение, электрохимические свойства и применение // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12, № 5. С. 396–406.
331. Melnikov S. Ion Transport and Process of Water Dissociation in

- Electromembrane System with Bipolar Membrane: Modelling of Symmetrical Case // *Membranes* (Basel). 2023. Т. 13, № 1. С. 47.
332. Kovalchuk V. I. и др. Ionic transport across bipolar membrane and adjacent Nernst layers // *J. Memb. Sci.* 2006. Т. 284, № 1–2. С. 255–266.
333. Sonin A. A., Grossman G. Ion transport through layered ion exchange membranes // *J. Phys. Chem.* 1972. Т. 76, № 26. С. 3996–4006.
334. Melnikov S., Shkirskaya S. Transport properties of bilayer and multilayer surface-modified ion-exchange membranes // *J. Memb. Sci. Elsevier B.V.*, 2019. Т. 590, № July. С. 117272.
335. Заболоцкий В. И. и др. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами // *Мембраны и Мембранные технологии.* 2017. Т. 7, № 4. С. 265–276.
336. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. Импеданс биполярной мембраны МБ-1 // *Электрохимия.* 1979. Т. 15, № 10. С. 1488–1493.
337. Мельников С. С. Разработка асимметричных биполярных мембран и исследование их электрохимических характеристик. Кубанский государственный университет, 2012. 189 с.
338. Умнов В. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // *Электрохимия.* 1999. Т. 35, № 8. С. 982–990.
339. Mareev S. A. и др. A comprehensive mathematical model of water splitting in bipolar membranes: Impact of the spatial distribution of fixed charges and catalyst at bipolar junction // *J. Memb. Sci. Elsevier B.V.*, 2020. Т. 603, № February. С. 118010.
340. Grossman G. Water dissociation effects in ion transport through composite membrane // *J. Phys. Chem.* 1976. Т. 80, № 14. С. 1616–1625.
341. Simons R., Sajkewycz N. a-c electrical properties of bipolar membranes: Experiments and a model // *J. Membr. Biol.* 1977. Т. 34, № 1. С. 263–276.
342. Mafe S., Manzanares J. A., Ramirez P. Model for ion transport in bipolar membranes // *Phys. Rev. A.* 1990. Т. 42, № 10. С. 6245–6248.
343. Пивоваров Н. Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. Владивосток: Дальнаука, 2001.

344. Lebedev K. A. и др. Effects of water dielectric saturation on the space – charge junction of a fixed-charge bipolar membrane // Chem. Phys. Lett. 2000. Т. 326. С. 87–92.
345. Schiffbauer J. и др. Overlimiting current due to electro-diffusive amplification of the second Wien effect at a cation-anion bipolar membrane junction // Biomicrofluidics. 2018. Т. 12, № 6. С. 064107.
346. Bui J. C. и др. Understanding Multi-Ion Transport Mechanisms in Bipolar Membranes // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Т. 12, № 47. С. 52509–52526.
347. Ярощук А. Э., Ковальчук В. И. Влияние электростатического фактора на степень диссоциации слабо-кислотных групп в фазе моно- и биполярных ионообменных мембран // Журнал Физической Химии. 1991. Т. 65, № 1. С. 175–180.
348. Умнов В. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Строение области пространственного заряда на границе катионообменник/анионообменник в биполярных мембранах // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 4. С. 450–455.
349. Mafe S. и др. Electrochemical characterization of polymer ion-exchange bipolar membranes // Acta Polym. Wiley-VCH Verlag, 1997. Т. 48, № 7. С. 234–250.
350. Simons R., Khanarian G. Water dissociation in bipolar membranes: Experiments and theory // J. Membr. Biol. 1978. Т. 38, № 1–2. С. 11–30.
351. Mafé S., Ramirez P., Manzanares J. A. How does a transition zone affect the electric field enhanced water dissociation in bipolar membranes? // Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie. 1994. Т. 98, № 2. С. 202–205.
352. Mafé S. и др. Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane // Chem. Phys. Lett. 1998. Т. 294, № 4–5. С. 406–412.
353. Conroy D. T. и др. Nonequilibrium hysteresis and Wien effect water dissociation at a bipolar membrane // Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 2012. Т. 86, № 5. С. 1–10.
354. Ramirez P. и др. Effects of temperature and ion transport on water splitting in

- bipolar membranes // J. Colloid Interface Sci. 1992. Т. 73. С. 191–201.
355. Holdik Н. и др. Electric field enhanced water dissociation at the bipolar membrane junction from ac impedance spectra measurements // J. Electroanal. Chem. 1998. Т. 442, № 1–2. С. 13–18.
356. Тимашев С. Ф., Кирганова Е. В. О механизме электролитического разложения молекул воды в биполяр-ных мембранах // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 3. С. 440–443.
357. Кирганова Е. В., Тимашев С. Ф., Попков Ю. М. Об электролитической диссоциации молекул воды в биполярных ионо-обменных мембранах // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 7. С. 978–980.
358. Тимашев С. Ф. О роли температурных и энтропийных факторов в кинетике мембран-ных процессов // Доклады АН СССР. 1985. Т. 285. С. 1419–1423.
359. Гребень В. П., Родзик И. Г. Влияние концентрации соляной кислоты и едкого натра на числа переноса ионов через гетерогенные биполярные ионообменные мембраны // Ионный обмен и хроматография / под ред. Самсонов Г. В. Ленинград: Наука, 1984. С. 158–163.
360. Volgin V. M., Davydov A. D. Ionic transport through ion-exchange and bipolar membranes // J. Memb. Sci. 2005. Т. 259, № 1–2. С. 110–121.
361. Xu T., Fu R. A simple model to determine the trends of electric-field-enhanced water dissociation in a bipolar membrane. II. Consideration of water electrotransport and monolayer asymmetry // Desalination. 2006. Т. 190, № 1–3. С. 125–136.
362. Chen L. и др. Design principles for water dissociation catalysts in high-performance bipolar membranes // Nat. Commun. Springer US, 2022. Т. 13, № 1. С. 1–10.
363. Ramírez P. и др. Current-voltage curves of bipolar membranes // J. Appl. Phys. 1992. Т. 72, № 1. С. 259–264.
364. Martinez R. J., Farrell J. Quantifying Electric Field Enhancement of Water Dissociation Rates in Bipolar Membranes: research-article // Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society, 2019. Т. 58, № 2. С. 782–789.
365. Krol J. J. и др. Behaviour of bipolar membranes at high current density Water

- diffusion limitation // *Sep. Purif. Technol.* 1998. Т. 14. С. 41–52.
366. Nikonenko V. V. и др. Intensive current transfer in membrane systems: modelling, mechanisms and application in electrodialysis. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. Т. 160, № 1–2. С. 101–123.
367. Melnikov S. S. и др. Pilot scale complex electrodialysis technology for processing a solution of lithium chloride containing organic solvents // *Sep. Purif. Technol.* 2017. Т. 189. С. 74–81.
368. Wilhelm F. G. и др. Comparison of bipolar membranes by means of chronopotentiometry // *J. Memb. Sci.* 2002. Т. 199, № 1–2. С. 177–190.
369. Kamcev J., Paul D. R., Freeman B. D. Ion activity coefficients in ion exchange polymers: Applicability of Manning's counterion condensation theory // *Macromolecules.* 2015. Т. 48, № 21. С. 8011–8024.
370. Kamcev J. и др. Ion Diffusion Coefficients in Ion Exchange Membranes: Significance of Counterion Condensation // *Macromolecules.* 2018. Т. 51, № 15. С. 5519–5529.
371. Гнусин Н. П. и др. Исследование электрохимических свойств промышленных биполярных мембран // *Электрохимия.* 1980. Т. 16, № 5. С. 1069–1072.
372. Wang M., Gao C. The State-of-The-Art of the Cation Exchange Membrane Having Monovalent Ion Selectivity - A Patent Review // *Recent Patents Chem. Eng.* 2011. Т. 4, № 2. С. 132–140.
373. Ran J. и др. Ion exchange membranes: New developments and applications // *J. Memb. Sci. Elsevier*, 2017. Т. 522, № September 2016. С. 267–291.
374. Ge L. и др. Monovalent cation perm-selective membranes (MCPMs): New developments and perspectives // *Chinese J. Chem. Eng. Elsevier B.V.*, 2017. Т. 25, № 11. С. 1606–1615.
375. Park H. B. и др. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity // *Science (80-.). American Association for the Advancement of Science*, 2017. Т. 356, № 6343. С. 1138–1148.
376. Chen Q. B. и др. Conversion and pre-concentration of SWRO reject brine into high solubility liquid salts (HSLS) by using electrodialysis metathesis // *Sep. Purif. Technol. Elsevier*, 2019. Т. 213, № 38. С. 587–598.

377. Shaposhnik V. A., Kesore K. An early history of electrodialysis with permselective membranes // *J. Memb. Sci.* 1997. T. 136, № 1–2. C. 35–39.
378. Culcasi A. и др. Ionic shortcut currents via manifolds in reverse electrodialysis stacks // *Desalination. Elsevier*, 2020. T. 485, № April. C. 114450.
379. Gregor H. P., Wetstone D. M. Specific transport across sulphonic and carboxylic interpolymer cation-selective membranes // *Discuss. Faraday Soc.* 1956. T. 21, № 162. C. 162.
380. Schlögl R. Elektrodifffusion in freier Lösung und geladenen Membranen. // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* 1954. T. 1, № 5_6. C. 305–339.
381. Schlögl R. Electrolytic Separation of Ions by Ion-Exchange Membranes // *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie.* 1978. T. 82, № 2. C. 225–232.
382. Kontturi K., Pajari H. The Effect of Membrane Thickness on Countercurrent Electrolysis in a Thin, Porous Membrane // *Sep. Sci. Technol.* 1986. T. 21, № 10. C. 1089–1099.
383. Hill T. L. и др. General discussion // *Discuss. Faraday Soc.* 1956. T. 21. C. 117–140.
384. Peers A. M. Electrodialysis using ion-exchange membranes II. Demineralization of solutions containing amino-acids // *J. Appl. Chem.* 1958. T. 8, № 1. C. 59–67.
385. Di Benedetto A. T., Lightfoot E. N. Ion Fractionation by Permselective Membranes. Factors Affecting Relative Transfer of Glycine and Chloride Ions // *Ind. Eng. Chem.* 1958. T. 50, № 4. C. 691–696.
386. Oren Y., Litan A. State of the solution-membrane interface during ion transport across an ion-exchange membrane // *J. Phys. Chem.* 1974. T. 78, № 18. C. 1805–1811.
387. Di Benedetto A. T., Lightfoot E. N. The separation of ions with permselective membranes // *AIChE J.* 1962. T. 8, № 1. C. 79–86.
388. Nikonenko V. V., Zabolotskii V. I., Gnusin N. P. Steady-state electrodiffusion in a membrane-solution ion exchange system // *Sov. Electrochem.* 1979. T. 15, № 10. C. 1287–1294.
389. Nikonenko V. V., Zabolotskii V. I., Gnusin N. P. Effect of stationary external

- electric fields on ion-exchange-membrane selectivity // *Sov. Electrochem.* 1980. T. 16, № 4. С. 472–479.
390. Lebedev K. A. и др. Steady-state electrodiffusion of three sorts of ion across an ion-exchange membrane // *Sov. Electrochem.* 1986. T. 22, № 5. С. 597–602.
391. Mizutani Y. Ion exchange membranes with preferential permselectivity for monovalent ions // *J. Memb. Sci.* 1990. T. 54, № 3. С. 233–257.
392. Zabolotsky V. I. и др. Space charge effect on competitive ion transport through ion-exchange membranes // *Desalination.* 2002. T. 147, № 1–3. С. 387–392.
393. Kamcev J. и др. Partitioning of mobile ions between ion exchange polymers and aqueous salt solutions: Importance of counter-ion condensation // *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry*, 2016. T. 18, № 8. С. 6021–6031.
394. Rijnaarts T. и др. Effect of Divalent Cations on RED Performance and Cation Exchange Membrane Selection to Enhance Power Densities // *Environ. Sci. Technol.* 2017. T. 51, № 21. С. 13028–13035.
395. Golubenko D. V и др. An approach to increase the permselectivity and monovalent ion selectivity of cation-exchange membranes by introduction of amorphous zirconium phosphate nanoparticles // *J. Memb. Sci.* 2018. T. 563. С. 777–784.
396. Xiao X. и др. Anion permselective membranes with chemically-bound carboxylic polymer layer for fast anion separation // *J. Memb. Sci. Elsevier B.V.*, 2020. T. 614, № July. С. 118553.
397. Jiang C. и др. Fouling deposition as an effective approach for preparing monovalent selective membranes // *J. Memb. Sci. Elsevier B.V.*, 2019. T. 580, № September 2018. С. 327–335.
398. Irfan M. и др. Hydrophobic Side Chains Impart Anion Exchange Membranes with High Monovalent-Divalent Anion Selectivity in Electrodialysis: research-article // *ACS Sustain. Chem. Eng. American Chemical Society*, 2019. T. 7, № 4. С. 4429–4442.
399. Liao J. и др. Monovalent anion selective anion-exchange membranes with imidazolium salt-terminated side-chains: Investigating the effect of

- hydrophobic alkyl spacer length // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2020. T. 599, № January. C. 117818.
400. Zhao Y. и др. Mimicking the cell membrane: Bio-inspired simultaneous functions with monovalent anion selectivity and antifouling properties of anion exchange membrane // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2016. T. 6, № August. C. 1–13.
401. Pan J. и др. Preparation of a monovalent selective anion exchange membrane through constructing a covalently crosslinked interface by electro-deposition of polyethyleneimine // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2017. T. 539, № December 2016. C. 263–272.
402. Zhang Y. Y. Y. Y. и др. Composite anion exchange membrane made by layer-by-layer method for selective ion separation and water migration control // Sep. Purif. Technol. Elsevier, 2018. T. 192, № October 2017. C. 278–286.
403. Wang X. L. и др. Surface Modification of Anion Exchange Membrane by Covalent Grafting for Imparting Permselectivity between Specific Anions // Electrochim. Acta. Elsevier Ltd, 2015. T. 174. C. 1113–1121.
404. Liu H. и др. Surface layer modification of AEMs by infiltration and photo-cross-linking to induce monovalent selectivity // AIChE J. 2018. T. 64, № 3. C. 993–1000.
405. Zhang H. и др. Stably coating loose and electronegative thin layer on anion exchange membrane for efficient and selective monovalent anion transfer // Desalination. Elsevier B.V., 2017. T. 410. C. 55–65.
406. Golubenko D. V., Yaroslavtsev A. B. 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 // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2021. T. 635, № June. C. 119466.
407. Roghmans F. и др. On the permselectivity of cation-exchange membranes bearing an ion selective coating // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2020. T. 600, № October 2019. C. 117854.
408. Gorobchenko A., Mareev S., Nikonenko V. Mathematical Modeling of Monovalent Permselectivity of a Bilayer Ion-Exchange Membrane as a Function of Current Density // Int. J. Mol. Sci. 2022. T. 23, № 9.

409. Achoh A. R. и др. Electrochemical Properties and Selectivity of Bilayer Ion-Exchange Membranes in Ternary Solutions of Strong Electrolytes // *Membr. Technol.* 2021. Т. 3, № 1. С. 52–71.
410. Goswami A., Acharya A., Pandey A. K. Study of Self-Diffusion of Monovalent and Divalent Cations in Nafion-117 Ion-Exchange Membrane // *J. Phys. Chem. B.* 2001. Т. 105, № 38. С. 9196–9201.
411. Tandon R., Pintauro P. N. Divalent/monovalent cation uptake selectivity in a Nafion cation-exchange membrane: Experimental and modeling studies // *J. Memb. Sci.* 1997. Т. 136, № 1–2. С. 207–219.
412. Yeager H. L. Cation Exchange Selectivity of a Perfluorosulfonate Polymer // *Perfluorinated Ionomer Membranes.* 1982. С. 25–39.
413. Vandenberghe L. P. S. и др. Solid-State Fermentation for the Production of Organic Acids // *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering.* Elsevier, 2018. С. 415–434.
414. Huang C. и др. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments // *J. Memb. Sci.* 2007. Т. 288, № 1–2. С. 1–12.
415. Achoh A., Petriev I., Melnikov S. Removal of excess alkali from sodium naphthenate solution by electrodialysis using bilayer membranes for subsequent conversion to naphthenic acids // *Membranes (Basel).* 2021. Т. 11, № 12. С. 980.
416. Melnikov S. S. и др. Reactive separation of inorganic and organic ions in electrodialysis with bilayer membranes // *Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V.,* 2021. Т. 268, № March. С. 118561.
417. Belashova E. D. и др. Current-voltage characteristic of anion-exchange membrane in monosodium phosphate solution. Modelling and experiment // *J. Memb. Sci. Elsevier B.V.,* 2017. Т. 542, № June. С. 177–185.
418. Rybalkina O. A. и др. Catalytic effect of ammonia-containing species on water splitting during electrodialysis with ion-exchange membranes // *Electrochim. Acta. Pergamon,* 2019. Т. 299. С. 946–962.
419. Skolotneva E. и др. High Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes for Ammonium Chloride: Experiment and Modeling // *Int. J. Mol.*

- Sci. 2022. T. 23, № 10. C. 5782.
420. Shaposhnik V. A., Eliseeva T. V. Barrier effect during the electrodialysis of ampholytes // J. Memb. Sci. 1999. T. 161, № 1–2. C. 223–228.
421. Shaposhnik V. A. и др. Assisted electromigration of bipolar ions through ion-selective membranes in glycine solutions // Elektrokhimiya. 2001. T. 37, № 2. C. 195–201.
422. Bukhovets A. E., Savel'eva A. M., Eliseeva T. V. Separation of amino acids mixtures containing tyrosine in electromembrane system // Desalination. Elsevier B.V., 2009. T. 241, № 1–3. C. 68–74.
423. Martinez D. и др. Electrotransport of alanine through ion-exchange membranes // J. Memb. Sci. 1992. T. 69, № 3. C. 273–281.
424. Eliseeva T. V и др. Electrodialysis of Amino Acid Solutions with Bipolar Ion-Exchange Membranes. 2001. T. 37, № 4. C. 492–495.
425. Nikonenko V. и др. Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes // Electrochim. Acta. 2003. T. 48, № 24. C. 3639–3650.
426. Hetényi K., Németh Á., Sevelle B. Role of pH-regulation in lactic acid fermentation: Second steps in a process improvement // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2011. T. 50, № 3. C. 293–299.
427. Kang S. H., Chang Y. K. Removal of organic acid salts from simulated fermentation broth containing succinate by nanofiltration // J. Memb. Sci. 2005. T. 246, № 1. C. 49–57.
428. Tanaka Y. Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications: Second Edition // Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications: Second Edition. 2015.
429. Zhang Y. и др. Separation of small organic ions from salts by ion-exchange membrane in electrodialysis // AIChE J. 2011. T. 57, № 8. C. 2070–2078.
430. Novalic S., Kongbangkerd T., Kulbe K. D. Recovery of organic acids with high molecular weight using a combined electrodialytic process // J. Memb. Sci. 2000. T. 166, № 1. C. 99–104.
431. Lee H. J. и др. Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis // J. Memb. Sci. Elsevier, 2002. T. 203, № 1–2.

- C. 115–126.
432. Kim D. H., Moon S. M., Cho J. Investigation of the adsorption and transport of natural organic matter (NOM) in ion-exchange membranes // *Desalination*. Elsevier, 2003. T. 151, № 1. C. 11–20.
433. Melnikov S. и др. Water Splitting and Transport of Ions in Electromembrane System with Bilayer Ion-Exchange Membrane // *Membranes (Basel)*. 2020. T. 10, № 11. C. 346.
434. Taylor R., Krishna R. Modelling reactive distillation // *Chemical Engineering Science*. Elsevier Science Ltd, 2000. T. 55, № 22. C. 5183–5229.
435. Talebian-Kiakalaieh A., Amin N. A. S., Mazaheri H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil // *Appl. Energy*. 2013. T. 104. C. 683–710.
436. Yildirim Ö. и др. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 2012. T. 213. C. 371–391.
437. Djas M., Henczka M. Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review // *Separation and Purification Technology*. Elsevier B.V., 2018. T. 201. C. 106–119.
438. Melnikov S. и др. Peculiarities of transport-structural parameters of ion-exchange membranes in solutions containing anions of carboxylic acids // *J. Memb. Sci.* 2018. T. 557. C. 1–12.
439. Sarapulova V. и др. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature // *J. Memb. Sci.* Elsevier, 2015. T. 479. C. 28–38.
440. Vetter K. J. Electrochemical kinetics: theoretical and experimental aspects. // Academic Press, New York. 1967.
441. Kanzaki Y., Tokuda K., Bruckenstein S. Dissociation Rates of Weak Acids Using Sinusoidal Hydrodynamic Modulated Rotating Disk Electrode Employing Koutecky-Levich Equation // *J. Electrochem. Soc.* 2014. T. 161, № 12. C. H770–H779.
442. Vorotyntsev M. A., Antipov A. E. Bromate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theory of steady-state convective-diffusion

- transport // *Electrochim. Acta*. 2017.
443. Flavin M. T., Freeman D. K., Han J. Interfacial ion transfer and current limiting in neutral-carrier ion-selective membranes: A detailed numerical model // *J. Memb. Sci.* Elsevier B.V., 2019. T. 572. C. 374–381.
444. Berry R., Wagner C. Method of preparing a dehydrated deacidified citrus juice product: пат. 3723133 USA // *ACM SIGGRAPH Computer Graphics*. US, 1973.
445. nee Geolier C. S. E. L. V., Sofralab F. Deacidification of food liquids: пат. US4461778A USA. US: The Ari Publishing Co., Inc, 1984. C. 210–215.
446. Salmon M. Acidulation of milk: пат. US4423081A USA. US, 1983.
447. Bailly M. и др. Production processes of fermented organic acids targeted around membrane operations: design of the concentration step by conventional electrodialysis // *J. Memb. Sci.* 2001. T. 191, № 1–2. C. 129–142.
448. Gomez Benítez J. и др. Industrial development of proton exchange for tartrate stabilization of sherry wines // *Eur. Food Res. Technol.* 2002. T. 214, № 5. C. 418–422.
449. Ibeas V., Correia A. C., Jordão A. M. Wine tartrate stabilization by different levels of cation exchange resin treatments: impact on chemical composition, phenolic profile and organoleptic properties of red wines // *Food Res. Int.* Elsevier, 2015. T. 69. C. 364–372.
450. Kontogiannopoulos K. N., Patsios S. I., Karabelas A. J. Tartaric acid recovery from winery lees using cation exchange resin: Optimization by Response Surface Methodology // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2016. T. 165. C. 32–41.
451. Li N. и др. Optimization of deacidification for concentrated grape juice // *Food Sci. Nutr.* 2019. T. 7, № 6. C. 2050–2058.
452. Rialland J.-P. и др. Procédé de traitement du lait par une résine échangeuse de cations en vue de la fabrication de la caseine et du lactosérum: пат. FR2480568A1 USA. FR, 1980. C. 17.
453. Lin Teng Shee F., Bazinet L. Cationic balance and current efficiency of a three-compartment bipolar membrane electrodialysis system during the preparation of chitosan oligomers // *J. Memb. Sci.* 2009. T. 341, № 1–2. C. 46–50.

454. Quoc A. L. и др. Effect of a combination of electrodialysis with bipolar membranes and mild heat treatment on the browning and opalescence stability of cloudy apple juice // *Food Res. Int.* 2006. Т. 39, № 7. С. 755–760.
455. Tongwen X. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection - A review // *Resour. Conserv. Recycl.* 2002. Т. 37, № 1. С. 1–22.
456. Mier M. P. P. и др. Influence of process variables on the production of bovine milk casein by electrodialysis with bipolar membranes // *Biochem. Eng. J.* Elsevier, 2008. Т. 40, № 2. С. 304–311.
457. Rozoy E., Boudesocque L., Bazinet L. Deacidification of Cranberry Juice by Electrodialysis with Bipolar Membranes // *J. Agric. Food Chem.* American Chemical Society, 2015. Т. 63, № 2. С. 642–651.
458. Serre E. и др. Deacidification of cranberry juice by electrodialysis: Impact of membrane types and configurations on acid migration and juice physicochemical characteristics // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2016. Т. 163. С. 228–237.
459. Prochaska K., Woźniak-Budych M. J. Recovery of fumaric acid from fermentation broth using bipolar electrodialysis // *J. Memb. Sci.* Elsevier, 2014. Т. 469. С. 428–435.
460. Lei C. и др. Comparative study on the production of gluconic acid by electrodialysis and bipolar membrane electrodialysis: Effects of cell configurations // *J. Memb. Sci.* Elsevier B.V., 2020. Т. 608, № March. С. 118192.
461. Hülber-Beyer É., Bélafi-Bakó K., Nemestóthy N. Low-waste fermentation-derived organic acid production by bipolar membrane electrodialysis—an overview // *Chem. Pap.* Springer International Publishing, 2021. Т. 75, № 10. С. 5223–5234.
462. Ortega A. и др. Modelling water dissociation, acid-base neutralization and ion transport in bipolar membranes for acid-base flow batteries // *J. Memb. Sci.* Elsevier, 2022. Т. 641. С. 119899.
463. Wang Y. и др. Simulation of electrodialysis with bipolar membranes: Estimation of process performance and energy consumption // *Ind. Eng. Chem.*

- Res. American Chemical Society, 2011. T. 50, № 24. C. 13911–13921.
464. Mier M. P., Ibañez R., Ortiz I. Influence of ion concentration on the kinetics of electrodialysis with bipolar membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2008. T. 59, № 2. C. 197–205.
465. Chen Y. и др. Factors Affecting Hydroxide Ion Concentrations in Bipolar Membranes // *J. Membr. Sci. Res.* 2021. T. 7, № 4. C. 273–279.
466. Mazrou S. и др. Regeneration of hydrochloric acid and sodium hydroxide with bipolar membrane electrodialysis from pure sodium chloride // *New J. Chem.* 1998. T. 22, № 4. C. 355–359.
467. Balmann H. R. и др. Modelling of the conversion of weak organic acids by bipolar membrane electrodialysis // *Desalination.* 2002. T. 149, № 1–3. C. 399–404.
468. Koter S. Modeling of weak acid production by the EDB method // *Sep. Purif. Technol.* 2007. T. 57, № 3. C. 406–412.
469. Jaime-Ferrer J. S. и др. Two-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Modelling // *J. Memb. Sci.* 2009. T. 328, № 1–2. C. 75–80.
470. Zabolotskii V. I. и др. Correction of pH of diluted solutions of electrolytes by electrodialysis with bipolar membranes // *Russ. J. Electrochem.* 2011. T. 47, № 3. C. 321–326.
471. Zabolotskii V. I. и др. Study of pH correction process of chloride-bicarbonate dilute solutions by electrodialysis with bipolar membranes // *Russ. J. Electrochem.* 2012. T. 48, № 7. C. 767–772.
472. Corless R. M. и др. On the Lambert W function // *Adv. Comput. Math.* 1996. T. 5, № 1. C. 329–359.
473. Luo T., Roghmans F., Wessling M. Ion mobility and partition determine the counter-ion selectivity of ion exchange membranes // *J. Memb. Sci. Elsevier B.V.*, 2020. T. 597, № November 2019. C. 117645.
474. Nikonenko V. V., Zabolotskii V. I., Lebedev K. A. Model for the competitive transport of Ions through Ion exchange membranes with a modified surface // *Russ. J. Electrochem.* 1996.
475. Vasilenko P. A. и др. MATHEMATICAL MODEL OF THE CORRECTION

- OF PH SOFTENED WATER IN A LONG CHANNEL OF ELECTRODIALYSIS WITH BIPOLAR MEMBRANE // Polythematic Online Sci. J. Kuban State Agrar. Univ. Kuban State Agrarian University, 2017.
476. Nikonenko V. V. и др. Description of mass transfer characteristics of ED and EDI apparatuses by using the similarity theory and compartmentation method // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2008. Т. 47, № 7. С. 1118–1127.
477. Zabolotskii V. I., Melnikov S. S., Demina O. A. Prediction of the mass exchange characteristics of industrial electrodialyzer concentrators // Russ. J. Electrochem. 2014. Т. 50, № 1. С. 32–37.
478. Tanaka Y. Mass transport and energy consumption in ion-exchange membrane electrodialysis of seawater // J. Memb. Sci. 2003. Т. 215, № 1–2. С. 265–279.
479. Tanaka Y. и др. Ion-exchange membrane electrodialytic salt production using brine discharged from a reverse osmosis seawater desalination plant // J. Memb. Sci. 2003. Т. 222, № 1–2. С. 71–86.
480. Tanaka Y. Ion-exchange membrane electrodialysis for saline water desalination and its application to seawater concentration // Ind. Eng. Chem. Res. 2011.
481. Nosova E. и др. Electrodialysis Desalination with Simultaneous pH Adjustment Using Bilayer and Bipolar Membranes, Modeling and Experiment // Membranes (Basel). 2022. Т. 12, № 11.
482. Melnikov S. и др. Electrodialysis treatment of secondary steam condensate obtained during production of ammonium nitrate. Technical and economic analysis // Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V., 2016. Т. 157. С. 179–191.
483. Pinacci P., Radaelli M. Recovery of citric acid from fermentation broths by electrodialysis with bipolar membranes // Desalination. 2002. Т. 148, № 1–3. С. 177–179.
484. Habova V. и др. Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth // Desalination. 2004. Т. 163. С. 361–372.
485. Zhang K. и др. The energy-saving production of tartaric acid using ion exchange resin-filling bipolar membrane electrodialysis // J. Memb. Sci. 2009.

- T. 341, № 1–2. C. 246–251.
486. Molnár E., Nemestóthy N., Bélafi-Bakó K. Utilisation of bipolar electrodialysis for recovery of galacturonic acid // *Desalination*. Elsevier B.V., 2010. T. 250, № 3. C. 1128–1131.
487. Jaroszek H., Dydo P. Ion-exchange membranes in chemical synthesis-a review // *Open Chem.* 2016. T. 14, № 1. C. 1–19.
488. Vera E. и др. Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice // *J. Food Eng.* 2003. T. 59, № 4. C. 361–367.
489. Vera E. и др. Deacidification of clarified passion fruit juice using different configurations of electrodialysis // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2003. T. 78, № 8. C. 918–925.
490. Xu T., Huang C. Electrodialysis-based separation technologies: A critical review // *AIChE J.* 2008. T. 54, № 12. C. 3147–3159.
491. Ghalloussi R. и др. Ageing of ion-exchange membranes used in electrodialysis: Investigation of static parameters, electrolyte permeability and tensile strength // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2011. T. 80, № 2. C. 270–275.
492. Eliseeva T. V., Shaposhnik V. A. Effects of circulation and facilitated electromigration of amino acids in electrodialysis with ion-exchange membranes // *Russ. J. Electrochem.* 2000. T. 36, № 1. C. 64–67.
493. Métayer M. и др. Facilitated transport of α -alanine and phenylalanine through sulfonic cation-exchange membranes // *Desalination*. 2002. T. 147, № 1–3. C. 375–380.
494. Melnikov S. и др. Mechanisms limiting product concentration in bipolar membrane electrodialysis // *Desalination*. Elsevier B.V., 2026. T. 636, № May. C. 120367.
495. Brient J. A., Wessner P. J., Doyle M. N. Naphtenic acids // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, 1991. 2094 с.
496. Littmann E. R., Klotz J. R. M. Naphthenic Acids. II. Manufacture, Properties, and Uses. // *Chem. Rev.* 1942. T. 30, № 1. C. 97–111.
497. Achoh A. R. и др. Exchange Sorption and Electrical Conductivity of Heterogeneous Anion-Exchange Membranes in Mixed Sodium

- Hydroxide/Sodium Naphthenate and Sodium Sulfate/Sodium Nitrate Electrolyte Solutions // *Pet. Chem.* 2018. T. 58, № 13. С. 1159–1164.
498. Havre T. E., Sjöblom J., Vindstad J. E. Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2003. T. 24, № 6. С. 789–801.
499. Fritzmann C. и др. State-of-the-art of reverse osmosis desalination // *Desalination*. Elsevier B.V., 2007. T. 216, № 1–3. С. 1–76.
500. Morillo J. и др. Comparative study of brine management technologies for desalination plants // *Desalination*. Elsevier B.V., 2014. T. 336. С. 32–49.
501. Ji X. и др. Membrane distillation-crystallization of seawater reverse osmosis brines // *Sep. Purif. Technol.* 2010. T. 71, № 1. С. 76–82.
502. Badruzzaman M. и др. Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electrodialysis and electrochlorination processes // *J. Memb. Sci.* 2009. T. 326, № 2. С. 392–399.
503. Ibáñez R. и др. Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates // *Desalination*. Elsevier B.V., 2013. T. 309. С. 165–170.
504. Reig M. и др. Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electrodialysis // *Desalination*. Elsevier B.V., 2014. T. 342. С. 107–117.
505. Reig M. и др. Integration of monopolar and bipolar electrodialysis for valorization of seawater reverse osmosis desalination brines: Production of strong acid and base // *Desalination*. Elsevier B.V., 2016. T. 398. С. 87–97.
506. Zhao D. и др. Electrodialysis reversal for industrial reverse osmosis brine treatment // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2019. T. 213. С. 339–347.
507. Carmen C., Water G., Carmen C. Pilot performance of Tokuyama Soda bipolar membrane in sodium chloride salt splitting // *Membr. Technol.* 1993. T. 1993, № 41. С. 5–9.
508. Cherif A. T., Molenat J., Elmidaoui A. Nitric acid and sodium hydroxide generation by electrodialysis using bipolar membranes // *J. Appl. Electrochem.* 1997. T. 27, № 9. С. 1069–1074.
509. Yang Y. и др. An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using

- bipolar membrane electrodialysis // J. Memb. Sci. Elsevier, 2014. T. 449. C. 119–126.
510. Trivedi G. S. S. и др. Studies on bipolar membranes // React. Funct. Polym. 1996. T. 28, № 3. C. 243–251.
511. Venugopal K., Dharmalingam S. Desalination efficiency of a novel bipolar membrane based on functionalized polysulfone // Desalination. Elsevier B.V., 2012. T. 296. C. 37–45.
512. Korngold E. и др. Electrodialysis with brine solutions oversaturated with calcium sulfate // Desalination. 2005. T. 172, № 1. C. 63–75.
513. Oren Y. и др. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach // Desalination. Elsevier B.V., 2010. T. 261, № 3. C. 321–330.
514. Davis T., Rayman S. Zero discharge seawater desalination: Integrating the production of freshwater, salt, magnesium, and bromine // Desalination and Water Purification Research and Development Program Report No. 111. 2006.
515. Tong T., Elimelech M. The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions // Environ. Sci. Technol. 2016. T. 50, № 13. C. 6846–6855.
516. Pérez-González A. и др. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. // Water Res. 2012. T. 46, № 2. C. 267–283.
517. Zabolotskii V. I. и др. Effect of concentration polarization on electrodialytic concentrating of dilute NaCl and NH₄NO₃ solutions // Russ. J. Electrochem. 2013. T. 49, № 6. C. 633–671.
518. Zabolotskii V. I., Demina O. A., Protasov K. V. Capillary model of electroosmotic transport of the free solvent through ion-exchange membranes // Russ. J. Electrochem. 2014. T. 50, № 5. C. 412–418.
519. Протасов К. В. Механизм переноса ионов и молекул растворителя через гибридные катионообменные мембраны в процессе электродиализного концентрирования электролитов. Кубанский государственный университет, 2010. 139 с.
520. Cohen T. и др. Proton leakage through perfluorinated anion exchange

- membranes // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1986. T. 210, № 2. C. 329–336.
521. Jaroszek H. и др. Comparison of the applicability of selected anion-exchange membranes for production of sulfuric acid by electro-electrodialysis // Desalin. Water Treat. 2017. T. 64, № June 2016. C. 223–227.
522. Hinton J. F., Amis E. S. Solvtn number of ions // Chem. Rev. 1971. T. 71, № 6. C. 627–674.
523. Śmiechowski M., Stangret J. Hydroxide ion hydration in aqueous solutions // J. Phys. Chem. A. 2007. T. 111, № 15. C. 2889–2897.
524. Xie G., Okada T. Pumping effects in water movement accompanying cation transport across Nafion 117 membranes // Electrochim. Acta. 1996. T. 41, № 9. C. 1569–1571.

Приложение А. Акт опытно-промышленных испытаний
электродиализного комплекса ЭМУР-4

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель технического директора по
развитию АО «Каменскволокно»
Г. Б. Склера
2019 г.



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
и инновациям АО «КВГУ»
М. М. Мухомов
2019 г.



**Акт опытно-промышленных испытаний электродиализного комплекса
ЭМУР-4**

В настоящее время одним из основных ценообразующих факторов производства укрепленных ароматических полиамидных волокон АО «Каменскволокно» является использование в производстве дорогостоящих компонентов N,N-диметилацетамида (ДМАА), изобутилового спирта (ИБС) и хлористого лития (LiCl). В связи с этим, возникает необходимость регенерации технологических растворов и возврата веществ в производственный цикл.

Испытания проводились в цеху регенерации ПВВ АО «Каменскволокно». В ходе испытаний были изучены характеристики процесса с использованием двух электродиализаторов: электродиализатора-концентратора (ЭДК) и насадочного электродиализатора (ЭДН). Характеристики электродиализных модулей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные технические характеристики электродиализаторов установки ЭМУР-4.

		ЭДК	ЭДН
Тип	элементарной	двухкамерная	двухкамерная
камеры			
Распределение растворов		параллельное	параллельное
Количество		100	100
элементарных камер, шт.			
Тип ионообменных			
мембран			
катионообменные		МК-40	МК-40
анионообменные		МА-41	МА-41
Тип ионообменной		-	АВ-17 и КУ-2
смолы			
Материал			
	катод	платинированный титан	Нерж. сталь
	анод	платинированный титан	платинированный титан

прокладки	полиэтилен	капрон
Рабочие размеры канала		
длина, мм	700	400
ширина, мм	320	400
высота, мм	0,9	0,55

Согласно техническому заданию на переработку поступает нейтрализованный и отфильтрованный технологический раствор, являющийся продуктом смещения осадительной и пластификационной ванн в соотношении 1:3. Необходимо провести удаление хлористого лития из технологического раствора, с одновременным его концентрированием в водном растворе.

Состав исходного технологического раствора, подаваемого на переработку:

- Диметилацетамид (ДМАА)	20-40 %;
- Изобутиловый спирт (ИБС)	15-40%;
- Вода (H ₂ O)	65-20 %;
- Хлорид лития (LiCl)	0,7-1,0%;
- pH	6-8;
- Примеси тяжелых металлов (Fe)	отс.

Состав получаемого обессоленного водно-органического растворителя:

- Диметилацетамид (ДМАА)	10-32 %;
- Изобутиловый спирт (ИБС)	13-36 %;
- Вода (H ₂ O)	32-77 %;
- Хлорид лития (LiCl)	отс.;
- pH	6-8
- Примеси тяжелых металлов (Fe)	отс.

Состав получаемого концентрата хлорида лития:

- Хлорид лития (LiCl)	10-12 %;
- Диметилацетамид (ДМАА)	8-10 %;
- Изобутиловый спирт (ИБС)	2-4 %;
- Вода (H ₂ O)	86-90 %;

Объем перерабатываемого раствора	4 м ³ /сутки;
Потребляемая электроэнергия	30 кВт

Результаты испытаний.

В ходе опытно-промышленных испытаний было проведено два цикла переработки технологического раствора на установке ЭМУР-4. Состав входящего раствора и конечных продуктов в каждом из циклов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав растворов в ёмкостях ЭМУР-4 в ходе испытаний.

Позиция	Первый цикл		Второй цикл	
Исходный раствор	ДМАА	26,61 %;	ДМАА	30,8 %;
	ИБС	14,2 %;	ИБС	16,37 %;
	H ₂ O	60,14 %;	H ₂ O	51,69 %;
	LiCl	0,84 %;	LiCl	1,14 %;
	pH	11,1;	pH	11,1;
	Fe ³⁺	0,34 мг/л.	Fe ³⁺	0,35 мг/л.
После переработки на ЭДК	Обессоленный раствор:		Обессоленный раствор:	
	ДМАА	27,01 %;	ДМАА	31,37 %;
	ИБС	13,93 %;	ИБС	16,29 %;
	H ₂ O	59,07 %;	H ₂ O	52,34 %;
	LiCl	0,007 %;	LiCl	0,19 %;
	pH	11,25;	pH	11,5;
После переработки на ЭДН	Концентрат LiCl:		Концентрат LiCl:	
	ДМАА	18,3 %;	ДМАА	17,92 %;
	ИБС	8,96 %;	ИБС	8,19 %;
	H ₂ O	72,15 %;	H ₂ O	74,65 %;
	LiCl	7,01 %;	LiCl	9,33 %;
	pH	11,25;	pH	11,5;
После переработки на ЭДН	Обессоленный раствор:		Обессоленный раствор:	
	LiCl	след.;	ДМАА	30,64 %;
	pH	7,68;	ИБС	15,99 %;
	Fe ³⁺	отс.	H ₂ O	51,59 %;
			LiCl	отс.;
			pH	7,80;
			Fe ³⁺	отс.

Как видно из таблицы, применение ЭМУР-4 позволяет получить обессоленные растворы, соответствующие техническому заданию. Высокие показатели по органике в концентрате могут быть связаны с барофильтрацией раствора из камер обессоливания в камеры концентрирования, через поры мембраны. С этим же явлением связана чуть более низкая концентрация концентрата, чем заявлено в техническом задании.

Финишная очистка раствора на электродиализном модуле ЭДН позволяет удалить хлористый литий из раствора до следовых количеств-отсутствия. Также использование модуля ЭДН позволяет удалить избыток щёлочи, присутствующий в исходном растворе.

Время работы и потребляемая электроэнергия также соответствуют техническому заданию. В первом цикле работы было обессолено 3,8 м³ технологического раствора, при этом переработка на ЭДК заняла 14 часов, а

на ЭДН – 11 часов; на втором цикле было обессолено 3,5 м³, работа ЭДК – 10 часов, ЭДН – 12 часов. Поскольку оба процесса могут проходить одновременно, при достаточном объёме поступающего исходного раствора, то существующая установка способна переработать 4 м³/сутки технологического раствора. В ходе процесса электродиализа энергопотребление установок уменьшается, поскольку с разбавлением раствора ток, протекающий через мембранный пакет уменьшается. Среднее энергопотребление установки на первом цикле составило 7,74 кВт (5,4 кВт на ЭДК и 2,34 кВт на ЭДН); на втором цикле – 10,3 кВт (6,5 кВт на ЭДК и 3,8 кВт на ЭДН).

С использованием разбавленного в три раза концентрата хлористого лития, полученного на первом цикле работы ЭМУР-4, был проведен цикл работ ЭМУН-1. В результате зафиксировано, что электрический режим на установке выравнился. В ходе восьмичасового цикла ток и напряжение, подаваемые на установку, оставались постоянными. Токовая нагрузка составила 25 А, напряжение 120 В. В результате использования концентрата были получены следующие финальные показатели концентраций веществ в ёмкостях ЭМУН-1 (таблица 2).

Таблица 2 – Состав растворов в ёмкостях установки ЭМУН-1 после одного восьмичасового цикла.

Позиция	Состав раствора	
Ес	ДМАА	6,97 %;
	ИБС	2,56 %;
	H ₂ O	90,47 %;
	pH	11,1;
	LiOH	0,06 %
	LiCl	0,95 %;
	HCl	отс.
	отс.	
Ек	ДМАА	0,22 %;
	ИБС	след. %;
	H ₂ O	98,52 %;
	pH	0,6;
	LiOH	отс. %
	LiCl	1,26 %;
	HCl	2,09 %
	отс.	
Ещ	ДМАА	0,39 %;
	ИБС	0,03 %;
	H ₂ O	99,58 %;
	pH	12,65;
	LiOH	0,53 %
	LiCl	0,22 %;
	HCl	отс.
	отс.	

Екат/Еан	ДМАА	0,12 %;
	ИБС	след. %;
	H ₂ O	99,88 %;
	pH	12,45;
	LiOH	0,25 %
	LiCl	0,61 %;
	HCl	отс.

Как видно из таблицы ЭМУН-1 может работать на растворе, полученном разбавлением концентрата хлорида лития.

Использование ЭМУР-4 позволяет удалить хлористый литий из технологического раствора, при этом выровнять pH практически до нейтрального уровня, удалить остаточное железо из технологического раствора, а также другие ионные примеси. Полученный обессоленный раствор соответствует техническому заданию. Существует возможность улучшить состав концентрата, за счёт применения сшитых мембран.

Главный технолог
ООО «ИП «Мембранная технология»



С. С. Мельников

Технолог
ООО «ИП «Мембранная технология»



А. Р. Ачох

Инженер ОПОЦ ПВВ
АО «Каменскволокно»



Л. И. Наумова

Начальник цеха регенерации ПВВ
АО «Каменскволокно»



И. А. Дьяконов

**Приложение Б. Акт опытно-промышленных испытаний
электроmemбранного комплекса для извлечения нефтяных кислот из
нефтепродуктов**

Утверждаю

Проректор в научной работе и
инновационной деятельности КубГУ»,
д-р биол. наук

_____ д-р биол. наук



Утверждаю

Директор
ООО «КубаньСпецПроект»

_____ Ф.Ю. Шабанов



А К Т

**Опытно-промышленных испытаний электроmemбранного комплекса
для извлечения нефтяных кислот из нефтепродуктов**

Краснодар 2019

В период с марта 2019 г. по апрель 2019 г. инженером кафедры физической химии КубГУ Ачох А.Р. и доцентом КубГУ Мельниковым С.С., под руководством д-р хим. наук Заболоцкого В.И. на основании проведенных лабораторных испытаний была разработана безреагентная технология по извлечению нафтенных кислот из нефтепродуктов на основе современных электрохимических и электромембранных процессов.

Технология прошла испытания на растворе мылонафта предоставленном ООО «КубаньСпецПроект».

Сущность метода заключается в том, что водный раствор солей щелочных металлов и нафтенных кислот, образовавшийся после обработки нефти или нефтепродуктов раствором щелочи, с концентрацией 10-15 %, подвергается электродиализу в аппарате (электродиализаторе) с чередующимися биполярными и катионообменными мембранами, где при протекании электрического тока на биполярной мембране генерируются ионы водорода, а катионы щелочного металла через катионообменную мембрану мигрируют в смежные щелочные камеры. При достижении pH образования слабых нерастворимых нафтенных кислот от водного раствора солей ($pH \approx pK$) последние отделяются в виде верхнего более легкого слоя (с плотностью около 0,9). Водный раствор солей нафтенных кислот и мицеллярный водонерастворимый слой нафтенных кислот образуют гетерогенную двухслойную жидкую систему. Верхний слой нафтенных кислот отводится, утилизируется и используется для получения новых продуктов, нижний слой водный слой нафтенных солей направляется повторно на электродиализ. В смежных камерах, образованных анионообменной стороной биполярных мембран и катионообменными мембранами, генерируются из воды биполярной мембраной гидроксил-ионы и мигрируют катионы щелочных металлов из исходного раствора мылонафта. Образовавшаяся при этом щелочь возвращается на очистку нефти или нефтепродуктов и весь технологический цикл повторяется.

1. Технические характеристики электромембранного комплекса:

Производительность

номинальная	1 м ³ /сутки
максимальная	1,5 м ³ /сутки

Температура рабочих растворов	15 – 30 °С
-------------------------------	------------

Состав перерабатываемого раствора

Нафтеновые кислоты	<20 %
Углеводороды	<0,5 %
Гидроксид натрия (избыток)	0,3 моль/л
Вода	<80 %

рН полной конверсии нафтеновых кислот, не более	2
---	---

Потребляемая мощность

номинальная	2 кВт
максимальная	3 кВт

Температура воздуха в помещении	+5 – +40 °С
---------------------------------	-------------

2. Устройство и работа комплекса

Нафтенат натрия (мылонафт) подается в солевую камеру, в котором происходит удаление щелочи и подкисление биполярной мембраной до значения рН равной 2.

В качестве элементарного звена ЭДС выступала трехкамерная ячейка, образованная биполярной и катионообменными мембранами.

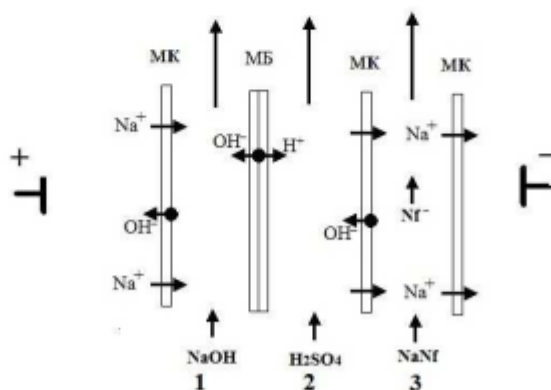


Рис.1 Схема трехкамерного элементарного звена ЭДС

(1- щелочная камера, 2- кислотная камера, 3- солевая камера)

3. Описание внедренной схемы

Исходная раствор мылонафта подается в накопительную емкость E2-3, содержащую кольца Рашига, после чего направляется в электродиализатор (ЭДС), в котором происходит безреагентное удаление щелочи и выделение нафтеновых кислот. Скорость потока раствора через камеры ЭДС регулируется кранами K5, K18, K24. Скорость потока воды через контролируется ротаметры P1-8. Для контроля pH и электропроводности растворов на выходах аппарата установлены pH-метр (для определения степени конверсии нафтеновых кислот), кондуктометры Кн1-2 для контроля концентрации кислоты и щелочи.

Избыточная щелочь, выделяемая при переработке нафтената натрия, поступает на электродиализатор-концентратор (ЭДК), где доводится концентрация 15 %, необходимая для отделения нафтеновых кислот из керосиновой и дизельной фракции нефти.

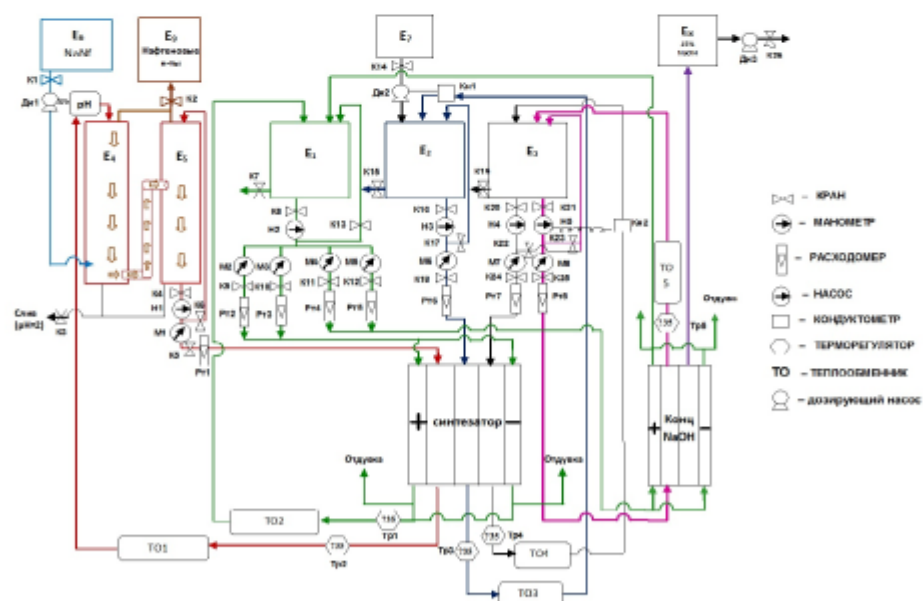


Рис. 2 Гидравлическая схема электромембранного комплекса
производительностью 1 м³/сутки

4. Достигнутые результаты

Электромембранный комплекс обеспечивает безреагентное выделение нафтенных кислот, фракционирование этих кислот путем поддержания различного значения pH, а также концентрирование гидроксида натрия для повторного использования в технологическом процессе.

5. Выводы комиссии

5.1 Разработанный электромембранный комплекс производительностью 1 м³/сутки позволяет безреагентно выделять нафтенных кислоты, а также извлекать и возвращать в производственный цикл гидроксид натрия, что позволяет сократить расходы и упростить технологию выделения нафтенных кислот.

5.2 Недостатком электромембранного комплекса является низкая производительность по сырью.

Состав комиссии:

Директор ООО «КубаньСпецПроект»



Ф.Ю. Шабанов

Доцент кафедры физической химии КубГУ



С.С. Мельников

Научный сотрудник НИИ «Мембран» КубГУ



А.Р. Ачох

**Приложение В. Акт испытаний электродиализной установки для
рекуперации азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата
натрия**

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО "ИПФ "ГеллаТэко"


 А.А. СВИТЦОВ

«10» сентября 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ИИ Селективум»

Ю.Н. Конев

«16» сентября 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО «Ку-
ба» _____



2019 г.

AKT

испытаний электродиализной установки для рекуперации азотной кислоты
и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия

1 Объекты испытаний

Электродиализная установка, предназначенная для рекуперации азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия, включающая блок получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия и блок концентрирования азотной кислоты и гидроксида натрия. Основной частью первого блока является электродиализатор-синтезатор с модифицированными гетерогенными биполярными мембранами МБ-2м, содержащими в биполярной области ионполимер с каталитически активными фосфорно-кислотными группами. Основной частью второго блока является электродиализатор-концентратор с непроточными камерами концентрирования.

2 Цель испытания: определение электрохимических и технико-экономических характеристик электродиализной установки, предназначенной для рекуперации азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия.

3 Место проведения испытания

НИИ Мембран ФГБОУ ВО «КубГУ», территория технопарка, по адресу: г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

4 Методика проведения испытаний

Режим испытаний.

Циркуляционный режим по солевому тракту с периодической коррекцией концентрации нитрата натрия добавлением в тракт концентрированного раствора нитрата натрия. Циркуляционный режим по трактам азотной кисло-

ты и гидроксида натрия.

Электродиализная установка испытывалась в трех вариантах:

- 1) блок получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия (вариант 1);
- 2) одновременная работа обоих блоков – блока получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия и блока концентрирования азотной кислоты и гидроксида натрия (вариант 2);
- 3) блок получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия в присутствии борной кислоты (вариант 3).

5 Результаты испытаний

Наименование параметра	Ед. изм	Значение		
		Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Плотность тока	А/дм ²	2	2	2
Концентрация нитрата натрия на входе установки	моль/л	0,5	0,5	0,5
Концентрация азотной кислоты на выходе установки	моль/л	1,18	1,69	1,02
	% мас.	7,16	10,1	6,19
Интегральный выход по току при получении азотной кислоты		0,49	–	0,49
Концентрация иона натрия в растворе азотной кислоты	моль/л	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
	% мас.	0,71	0,20	0,69
Интегральные удельные энергозатраты при получении азотной кислоты (в расчете на 100%)	кВт ч/кг	20	17	21
Интегральная удельная производительность при получении азотной кислоты	кг/ (ч м ²)	0,23	0,11	0,23
Концентрация гидроксида натрия на выходе установки	моль/л	1,25	1,79	1,1
	% мас.	4,76	6,67	4,18
Интегральный выход по току при получении гидроксида натрия		0,56	–	0,57
Концентрация нитратного иона в растворе гидроксида натрия	моль/л	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
	% мас.	0,34	0,18	0,32
Интегральные удельные энергозатраты при получении гидроксида натрия (в расчете на 100%)	кВт ч/кг	28	21	28
Интегральная удельная производительность при получении гид-	кг/ (ч м ²)	0,16	0,07	0,17

гидроксида натрия				
Концентрация борной кислоты в солевой камере	моль/л	–	–	0,75±0,05
Концентрация борной кислоты в кислотной камере	моль/л	–	–	0,06
Концентрация борной кислоты в щелочной камере	моль/л	–	–	0,12

6 Выводы

6.1 Электродиализная установка, предназначенная для рекуперации азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия в двух вариантах, включающая блок получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия (вариант 1) и блок концентрирования азотной кислоты и гидроксида натрия (вариант 2) прошла испытания на исходном растворе нитрата натрия.

6.2 Двухстадийная установка (вариант 2), включающая электродиализатор-синтезатор (ЭДС) и электродиализатор-концентратор (ЭДК) как по кислотным, так и по щелочным камерам, обладает неоспоримым преимуществом перед одностадийной (вариант 1) как по концентрации, чистоте полученной кислоты и щелочи, так и по энергозатратам.

6.3 Присутствие борной кислоты в солевой камере при $pH=7.6$ существенно не влияет на технико-экономические характеристики процесса (выход по току кислоты и щелочи, удельные энергозатраты при их получении и удельную производительность электродиализатора). Процесс биполярного электролиза может быть использован для получения борной кислоты, минеральных кислот и щелочей из борсодержащих технологических растворов и сточных вод (вариант 3).

6.4 Концентрации кислоты и щелочи, получаемых с помощью установки, достаточны для процессов нейтрализации кислых растворов, так и для регенерации ионообменных колонн на стадии дезактивации радиоактивных растворов.

6.5 Применение электролиза для получения азотной кислоты и гидроксида натрия сопряжено с большим расходом анодных материалов, имеющих Pt-покрытие, и образованием в эквивалентном количестве больших объемов водорода и кислорода, образующих взрывоопасный гремучий газ.

6.6 Существует принципиальная возможность реализации электромембранных процессов рекуперации азотной кислоты и щелочи из нитрата натрия с использованием электролиза с гомогенными биполярными мембранами. Однако, это приведет к увеличению на порядок стоимости электродиализного оборудования и импорт-зависимости от зарубежных поставщиков гомогенных биполярных мембран.

6.7 Комиссия рекомендует провести испытания электродиализной установки на жидких отходах в условиях Кольской АЭС.

6.8 Разработанная электродиализная установка с биполярными мембранами для получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия ЭДС-50 имеет производительность 50 моль/ч по кислоте и щелочи. ЭДС-50 позволяет регенерировать из сточных вод 27 т/год азотной кислоты и 17 т/год щелочи, которые могут быть возвращены в технологию дезактивации радиоактивных отходов АЭС.

Испытание проводили

Ведущий научный сотрудник НИЧ
КубГУ, д.х.н., профессор
Ведущий научный сотрудник НИЧ
КубГУ, к.х.н., доцент
Младший научный сотрудник НИЧ
КубГУ
Младший научный сотрудник НИЧ
КубГУ
Старший научный сотрудник ка-
федры АЭС НИУ МЭИ



Н.В. Шельдешов

С.С. Мельников

Н.В. Ковалев

О.А. Мугтамов

Б.В. Салтыков