

УДК 544.6

СРАВНЕНИЕ ГОМОГЕННОЙ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА N,N-ДИАЛЛИЛ- N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И КОММЕРЧЕСКИХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 2024 г. Д. А. Бондарев*, А. А. Самойленко, С. С. Мельников**

Кубанский государственный университет, 350040, ул. Ставропольская, 149, г. Краснодар, Россия

*e-mail: bondarev.denis1992@outlook.com

**e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята к публикации 12.02.2024 г.

В настоящей работе исследован процесс электродиализной переработки разбавленного раствора хлорида натрия с использованием коммерческих анионообменных мембран — гетерогенной МА-41 и гомогенной Neosepta AMX и экспериментальной гомогенной мембраны МА-1. Скорость обессоливания и значение предельного тока для исследованных анионообменных мембран возрастает в ряду МА-41, МА-1, AMX. Установлено, что для коммерческих мембран процесс обессоливания при поддержании постоянного скачка потенциала на мембране сопровождается переходом в сверхпредельное состояние, и развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации — для мембраны AMX повышается полезный массоперенос за счет электроконвекции, а для мембраны МА-41 поток ионов соли снижается из-за протекания реакции диссоциации воды. Для мембраны МА-1 снижение концентрации раствора, наоборот, приводит к переходу системы в допредельное состояние, что может быть связано со значительным вкладом равновесной электроконвекции в процесс переноса ионов в разбавленных растворах в электромембранных системах с данной мембраной. Такое различие в свойствах мембран МА-1 и AMX приводит к тому, что коэффициенты массопереноса для мембраны МА-1 выше, по сравнению с мембраной AMX при скачках потенциала 1 и 2 В. Наиболее оптимальным режимом работы для мембраны МА-1 является скачок потенциала в электромембранной системе 1 В, при котором удельные энергозатраты составляют 0,24 кВт·ч/моль. В сравнимых условиях для мембраны AMX удельные энергозатраты составляют 0,34 кВт·ч/моль.

Ключевые слова: анионообменная мембрана, электродиализ, вольтамперная характеристика, электроконвекция, коэффициент массопереноса

DOI: 10.31857/S2218117224030031, **EDN:** MSFRIP

ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ — это процесс направленного переноса ионов, основанный на избирательной проницаемости ионообменных мембран — катионообменных к катионам, анионообменных к анионам [1]. Процесс электродиализа осуществляют в аппаратах — электродиализаторах мембранный пакет которых представляет собой чередующиеся катионообменные и анионообменные мембраны размещенные между двумя электродами [1, 2]. При поляризации мембранного пакета постоянным электрическим током ионы, содержащиеся

в растворе, переносятся из одной камеры (камера обессоливания) через ионообменные мембраны в соседнюю (камера концентрирования). Увеличение плотности поляризующего тока пропорционально увеличивает поток ионов и, теоретически, скорость процесса обессоливания. Перенос ионов через мембрану сопровождается изменением формы концентрационного профиля у поверхности мембраны со стороны камер обессоливания и концентрирования. Появление градиента концентрации на границе раздела мембрана/раствор в результате избирательного переноса

ионов определенного сорта через мембрану под действием электрического поля называют концентрационной поляризацией [3, 4]. При определенной плотности тока концентрация раствора у поверхности мембраны достигает малых значений и в электромембранной системе наступает так называемое предельное состояние. Плотность тока, при которой наступает предельное состояние называется предельной плотностью тока.

Переработку растворов методом электродиализа как правило осуществляют при плотностях тока, не превышающих предельную. Такой режим работы называется допредельным токовым режимом. Это обусловлено в первую очередь тем, что достижение предельного состояния приводит к существенному росту энергозатрат [5–7].

Ранее считалось, что в допредельном токовом режиме перенос ионов является чисто электродиффузионным. Однако в работах [8–11] было показано, что в зависимости от геометрии поверхности мембраны, ее заряда (как абсолютного значения, так и знака), гидрофобно/гидрофильного баланса возможно дополнительное перемешивание раствора вблизи поверхности мембраны обусловленное действием тангенциальной электрической силы даже в допредельных токовых режимах. В общем случае явление перемешивания раствора вблизи поверхности мембраны под действием электрического тока получило название электроконвекция [5]. Развитием электроконвекции обусловлено как превышение теоретической предельной плотности тока [12, 13, 15], так и различное поведение электромембранных систем при сверхпредельных токовых режимах [5, 15].

Установлено, что электроконвекция может развиваться согласно нескольким механизмам [5]: объемная электроконвекция, вызванная действием электрического поля на остаточный пространственный заряд в квази-электронейтральном растворе электролита с неоднородным распределением концентрации; в результате электроосмотического скольжения жидкости в области пространственного заряда, локализованного на границе раздела обедненный раствор/мембрана.

При низких значениях скачка потенциала (или в допредельном токовом режиме), возникает (квази)равновесная электроконвекция, которую в терминологии Духина и Мишук называют электроосмосом первого рода [9]. При переходе к сверхпредельным токовым режимам развивается неравновесная электроконвекция [10].

На сегодня установлено, что величина предельного тока зависит не только от концентрации внешнего раствора, но также определяется самим мембранным материалом. Ранее [16] авторами была разработана гомогенная анионообменная мембрана на основе сополимера

N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и этилметакрилата. Ее электрохимические характеристики и стабильность были изучены на установке с вращающимся мембранным диском в условиях, когда вклад термо- и гравитационной конвекции отсутствовал, а вся поверхность мембраны была равнодоступна в отношении диффузионного слоя. Электрохимические исследования ионообменных мембран на установке с вращающимся мембранным диском приближены к идеальным, так как конструкцией диска исключено возникновение градиента толщины диффузионного слоя вдоль поверхности мембраны, а также появление термо- и гравитационной конвекции, что позволяет разделить поток ионов на составляющие и точно оценить вклад каждого механизма в допредельных и сверхпредельных токовых режимах.

В реальных электродиализных аппаратах при прохождении раствора вдоль поверхности мембран наблюдается изменение толщины диффузионного слоя, что в свою очередь приводит к неравномерному распределению линий тока и, в некоторых случаях, наступлению локального предельного состояния на определенных участках мембраны [17]. Превышение предельного тока на мембране сопровождается диссоциацией воды и другими эффектами концентрационной поляризации. В этих условиях величина предельного тока, вклад диссоциация воды и электроконвекции могут существенно отличаться от данных, полученных на установке с вращающимся мембранным диском. По этой причине целесообразно провести исследования новой гомогенной анионообменной мембраны в процессе электродиализного обессоливания.

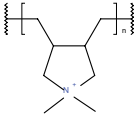
Целью данной работы является изучение электрохимического поведения новой гомогенной анионообменной мембраны выполненной из сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и этилметакрилата и сравнение ее характеристик с коммерческими анионообменными мембранами MA-41 и Neosepta AMX.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве объектов исследования были выбраны две промышленные анионообменные мембраны: гетерогенная MA-41 (Щекиноазот, Россия) и гомогенная AMX (Astom, Япония), а также экспериментальная мембрана MA-1. Все мембраны формально имеют одинаковые ионогенные группы — четвертичные аммониевые основания, однако химическая природа этих групп различна. Мембраны также различаются методом получения, наличием и природой инертного связующего и армирующей ткани, предающей материалу механическую прочность. Природа функциональных групп

Таблица 1. Функциональные группы и толщины исследуемых ионообменных мембран

Мембрана	AMX	MA-1	MA-41
Инертное связующее	ПВХ	нет	полиэтилен
Метод получения	пастовый	полив из раствора	горячее прессование
Армирующая ткань	Teviron	нет	Капрон
Функциональная группа	$-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$;		$-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$;
Толщина, мкм	180	150–200	540

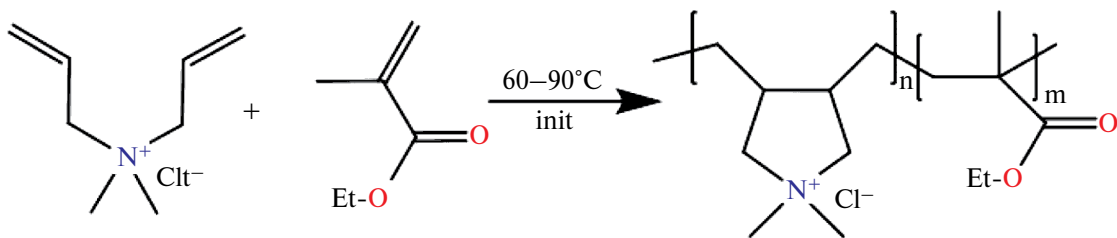


Рис. 1. Схема синтеза сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата

и методы получения исследуемых мембран представлены в табл. 1.

Анионообменная мембрана MA-1 получена методом полива 10 % раствора сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата в изопропиловом спирте на ограниченную стеклянными бортами поверхность стекла. Соплимер был получен в среде изоамилового спирта в соотношении мономеров 2:1, в качестве инициатора полимеризации использовался персульфат аммония. Схема получения сополимера представлена на рисунке 1, подробная методика синтеза описана в работе [16].

Методы исследования

Исследование процесса электродиализного обессоливания раствора хлорида натрия проводилось на лабораторной электродиализной ячейке (рис. 2).

Ячейка состояла из семи камер: камеры обессоливания, двух камер концентрирования, двух буферных и двух приэлектродных камер. Рабочие размеры каждой камеры: ширина – 2 см, длина – 2 см, межмембранное расстояние (высота) – 5 мм. Камера обессоливания образована мембраной МК-40 и исследуемой анионообменной мембраной, остальные камеры ячейки – мембранами МК-40 и MA-41, как показано на рис. 2. В качестве рабочего раствора в камере обессоливания, камерах концентрирования и в буферных

камерах использовался 0,02 М раствор NaCl. Для промывки электродных камер – 0,01 М раствор Na₂SO₄. Растворы в ячейку подавались самотеком, для исключения пульсаций, вызванных перистальтическим насосом. Объемная скорость подачи растворов для всех камер 4,4 л/ч. Во время эксперимента ячейка работала по замкнутому циклу, в квазистационарном режиме. Эксперимент завершался по достижению концентрации раствора в камере обессоливания равной 0,01 М. Испытания проводились в потенциостатическом режиме, при этом в ходе эксперимента поддерживался приблизительно одинаковый (с учетом дискретности прибора) скачок потенциала на исследуемой мембране и прилегающих растворах, а плотность поляризующего тока подбирались таким образом чтобы соответствовать выбранным условиям эксперимента. Для каждой из исследуемых мембран были изучены три режима при скачках потенциала 0,5, 1,0 и 2,0 В. Как будет показано ниже, данные скачки потенциала соответствуют допредельным, приблизительно предельным и сверхпредельным условиям при концентрации раствора хлорида натрия равной 0,02 М.

Изменение концентрации раствора в камере концентрирования и обессоливания регистрировали кондуктометрическими методом кондуктометре “Эксперт-001”, измерение показателя pH растворов осуществляли на приборе “Эксперт-002”.

Для каждой из исследуемых мембран перед экспериментами по электродиализу изучались вольтамперные характеристики в 0,02 М и 0,01 М

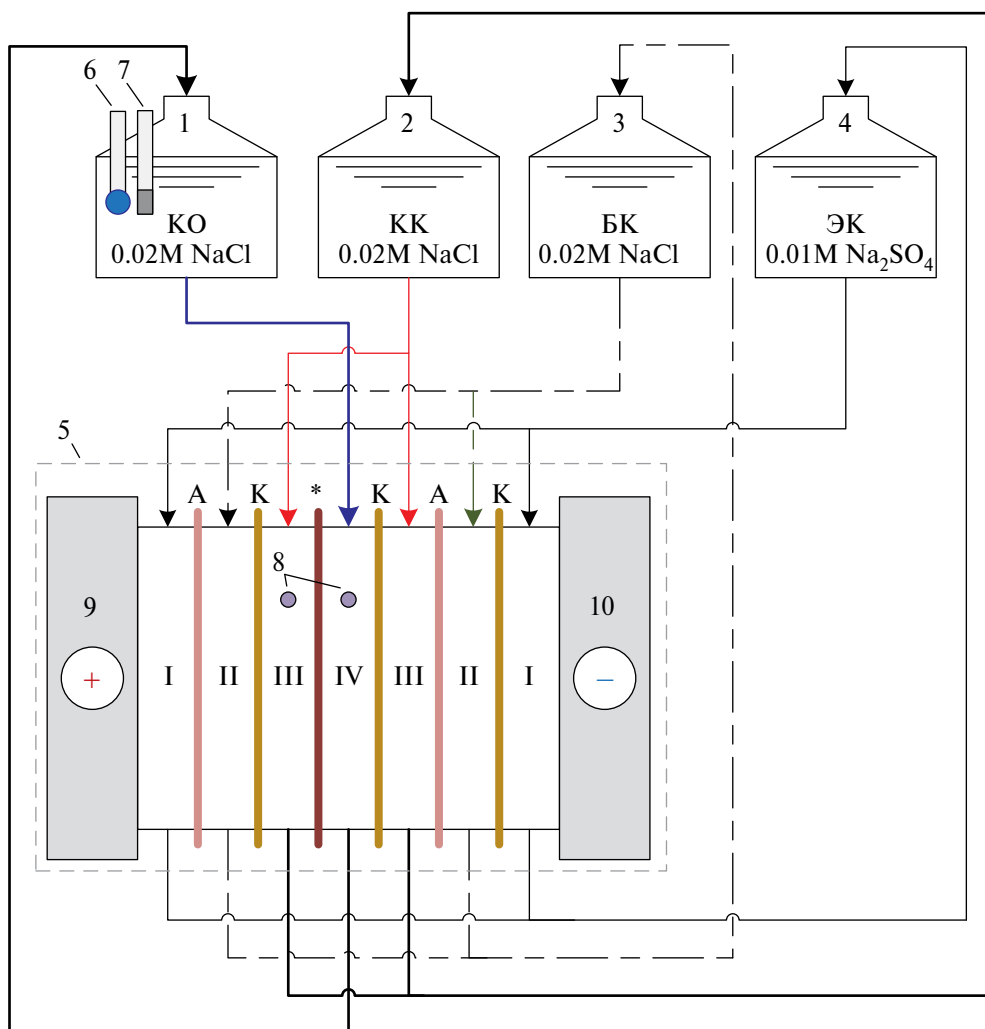


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1–4 – емкости с растворами; 5 – электродиализная ячейка; 6 – датчик рН; 7 – датчик электропроводности; 8 – капилляры соединенные с хлорсеребряными электродами; 9 и 10 – поляризирующие электроды; А и К – вспомогательные анионообменные и катионообменные мембраны; * – исследуемая мембрана; ЭК – электродные камеры (I); БК – буферные камеры (II); КК – камера концентрирования (III); КО – камера обессоливания (IV).

растворах хлорида натрия. Вольтамперные характеристики изучались при ступенчатом увеличении тока, подаваемого на ячейку. Скачок потенциала на мембране и прилегающих растворах фиксировали с помощью хлорсеребряных электродов подключенных к высокоомному вольтметру и капилляров подведенных в середину камер, прилегающих к исследуемой мембране.

При малых токах массоперенос в канале обессоливания используемой ячейки хорошо описывается конвективно-диффузионной моделью [18]. Предельная плотность тока в ячейке, образованной гладкими однородными ионообменными мембранами, хорошо описывается уравнением Левека:

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1.47 \frac{FDc}{h(T_c - t_c)} \left(\frac{h^2 \bar{V}}{LD} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

где c – концентрация электролита, моль/см³; D – коэффициент диффузии электролита, см²/с; T_c – эффективное число переноса противоиона соли в мембране; t_c – электромиграционное число переноса этого иона в растворе; L – длина пути обессоливания, см; h – межмембранное расстояние, см; $\bar{V}$ – линейная скорость потока раствора, см/с; F – постоянная Фарадея, Кл/моль.

Описание массопереноса в канале обессоливания

Коэффициент массопереноса находится из экспериментальных данных о скорости изменения концентрации электролита в канале обессоливания. Концентрация электролита в ходе эксперимента изменяется в результате переноса ионов через ионообменные мембраны образующие мембранную пару и в результате появления ионов

водорода или гидроксидов, появляющихся в результате протекания реакции диссоциации воды у поверхности одной или обеих мембран. Уравнение материального баланса для канала обессоливания можно записать в следующем виде [19]:

$$k_i = \frac{i_i}{cF} = \frac{j_i}{cS} + \frac{j_{H^+}}{cS}, \quad (2)$$

где k_i — коэффициент массопереноса, дм/ч; i_i — парциальная плотность тока по иону i , А/см²; j_i и j_{H^+} — потоки ионов i и H^+ , моль/(см²·с); S — активная площадь мембраны, через которую осуществляется перенос ионов.

Первое слагаемое в правой части уравнения (2) представляет собой поток противоионов соли через выбранную мембрану (катионообменную или анионообменную), второе слагаемое — поток ионов водорода, появляющихся в результате протекания реакции диссоциации воды на анионообменной мембране.

Поток противоионов через изучаемую мембрану связан с эффективным числом переноса следующим соотношением:

$$j_i = \frac{iT_i}{F} = \frac{i_i}{F}, \quad (3)$$

где i — плотность тока, А/см²; T_i — эффективное число переноса противоина i .

Поток ионов i -того сорта в системе может быть найден на основании кинетических зависимостей изменения концентрации иона во времени:

$$j_i = -\frac{V}{S} \frac{dc_i}{dt}, \quad (4)$$

где V — объем раствора циркулирующего в тракте обессоливания, см³; S — активная площадь мембраны, см²; c_i — концентрация иона i , моль/см³; t — время, с.

Знаки “+” и “−” в уравнениях (2) и (4) выбраны таким образом, чтобы потоки ионов были положительными.

Значение dc_i/dt можно найти, дифференцируя полиномиальную зависимость, построенную по экспериментальным данным в координатах c_i от t .

Интегральные удельные энергозатраты находили используя следующее уравнение:

$$E = \frac{\Delta\varphi \int_0^t I(t) dt}{(c^0 - c^t)V}, \quad (5)$$

где c^0 — концентрация электролита в начальный момент времени, моль/см³; c^t — концентрация электролита в конечный момент времени, моль/см³; $\Delta\varphi$ — значение скачка потенциала на исследуемой мембране при котором проводились исследования, В; $I(t)$ — функция электрического тока в зависимости от времени эксперимента, А·с;

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперные характеристики

Вольтамперные характеристики исследуемых мембран в 0.01 и 0.02 М растворах хлорида натрия представлены на рис. 3.

Сравнение вольтамперных характеристик с теоретически рассчитанным значением предельного тока показывает, что для гетерогенной мембраны

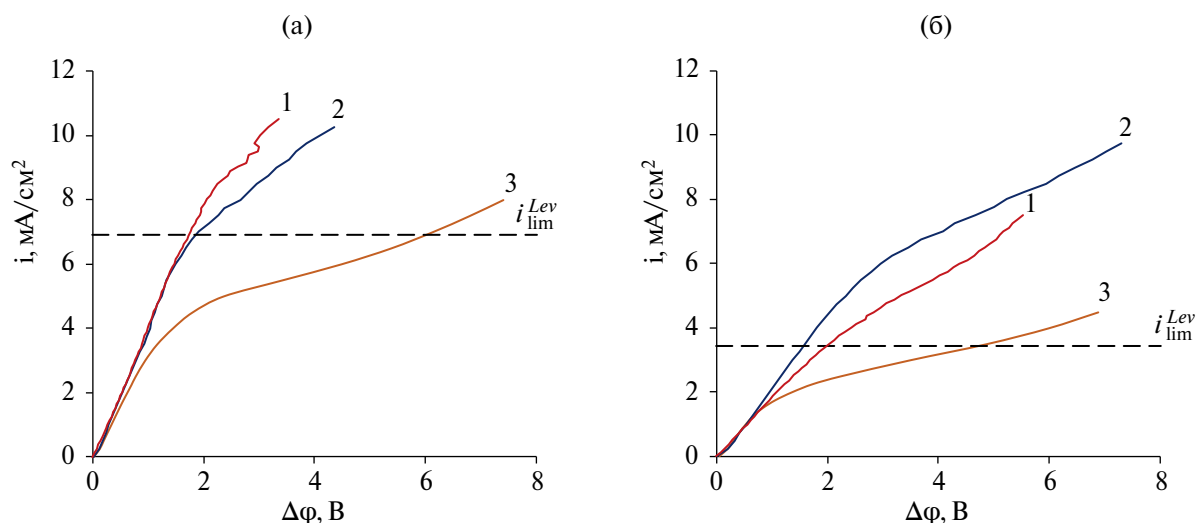


Рис. 3. Вольтамперные характеристики исследуемых анионообменных мембран в растворе 0,02 М (а) и 0,01 М (б) хлорида натрия. 1 — АМХ, 2 — МА-1, 3 — МА-41. Штриховая линия — теоретическая величина предельного тока, рассчитанная по уравнению Левека.

Таблица 2. Значения предельных плотностей электрических токов в исследуемых электроембранных системах

Мембрана	Предельная плотность тока, мА/см ²	
	0,01 М NaCl	0,02 М NaCl
i_{lim}^{Lev}	3,4	6,9
AMX	4,2	8,4
MA-1	5,8	6,7
MA-41	2,1	4,6

MA-41 как в 0.02 М, так и в 0.01 М растворе хлорида натрия предельный ток существенно ниже теоретического. Для мембраны MA-1 в растворе 0,02 М значение предельного тока практически совпадает с теоретическим. В электродиализной ячейке при переходе к 0.01 М раствору значение предельного тока на мембране MA-1 практически не изменяется по сравнению со значением, полученным для 0.02 М раствора, при этом превышение предельного тока над расчетом по уравнению Ле-века составляет 70%. Для мембраны AMX в 0.02 М растворе наблюдается некоторое превышение теоретической предельной плотности тока, которое также сохраняется и при разбавлении раствора до 0.01 М. В работе [19] авторы объясняют такое поведение мембран, полученных пастовым методом (аналогично исследованной мембраны Neosepta AMX) формированием микроаверн на поверхности, которые вызывают появление тангенциальной составляющей в направлении линий тока к поверхности, что, в свою очередь, приводит к появлению электроконвективных вихрей, дополнительному перемешиванию раствора в обедненном слое и превышению теоретической предельной плотности тока.

Расчетные и экспериментально определенные значения предельных токов в исследуемых электроембранных системах приведены в табл. 2.

Из рис. 3а следует, что в начале эксперимента по электродиализу при скачках потенциала на системе равном 0.5 и 1 В все мембраны будут находиться в допредельном состоянии. При данных скачках потенциала практически идентичными должны быть и потоки ионов, поскольку плотность тока в указанных условиях отличается незначительно. При начальном скачке потенциала 2 В мембраны AMX и MA-1 находятся вблизи предельного состояния, а ток на мембране MA-41 незначительно превышает предельный. Немаловажно, что при этом абсолютные величины тока на гомогенных мембранах примерно в 1.5 раза выше, чем на гетерогенной мембране.

Электродиализное обессоливание

Кинетические кривые зависимости концентрации электролита и показателя pH в тракте обессоливания от скачка потенциала в системе для исследуемых мембран приведены на рис. 4.

Из рисунка видно, что время, требующееся для обессоливания раствора хлорида натрия от концентрации 0.02 М до 0.01 М, сокращается в ряду MA-41 > MA-1 > AMX. Для всех трех исследованных мембран увеличение скачка потенциала в целом приводит к увеличению скорости обессоливания. Исключением является случай перехода от 1 В к 2 В для мембраны MA-41 (рис. 4в, кривые 2, 3), где наблюдается одинаковая линейная зависимость концентрации от времени в первое время и затем снижение скорости обессоливания (уменьшение угла наклона касательной к кривой) для случая 1 В.

Изменение скорости обессоливания непосредственно связано с разбавлением раствора и переходом мембраны MA-41 из предельного в сверхпредельное состояние, что можно понять из анализа кривых на рис. 3 и зависимости показателя pH от времени на рис. 4а. Для кривых 2 вначале процесса изменения pH не наблюдается, однако по достижении концентрации раствора в канале обессоливания около 0,012 М происходит подкисление раствора, связанное с началом процесса диссоциации воды у поверхности анионообменной мембраны. При скачке потенциала 2 В мембрана MA-41 сразу находится в сверхпредельном режиме и сдвиг показателя pH в кислую область происходит с начала процесса.

Для мембраны MA-1 не наблюдается сдвига показателя pH во всем диапазоне исследованных концентраций и скачков потенциала. Низкая активность данной мембраны в отношении реакции диссоциации воды уже была показана ранее в работе [16]. Интересно, что по мере разбавления раствора для данной мембраны наблюдается рост скорости обессоливания. Далее это будет продемонстрировано при обсуждении коэффициентов массопереноса.

Для мембраны AMX скорость обессоливания увеличивается с ростом скачка потенциала. Найденные из экспериментальных величин потоков ионов эффективные числа переноса для мембраны AMX находятся в диапазоне 0.8–1.0 для различных скачков потенциала и, в целом, имеют тенденцию сохранять постоянное значение в ходе процесса обессоливания.

Для мембраны MA-41 происходит снижение числа переноса по мере обессоливания раствора, а также снижение среднего значения числа переноса с ростом скачка потенциала. Для скачка потенциала 0.5 В мембрана во всем концентрационном диапазоне остаётся в допредельном токовом режиме и числа переноса находятся в диапазоне

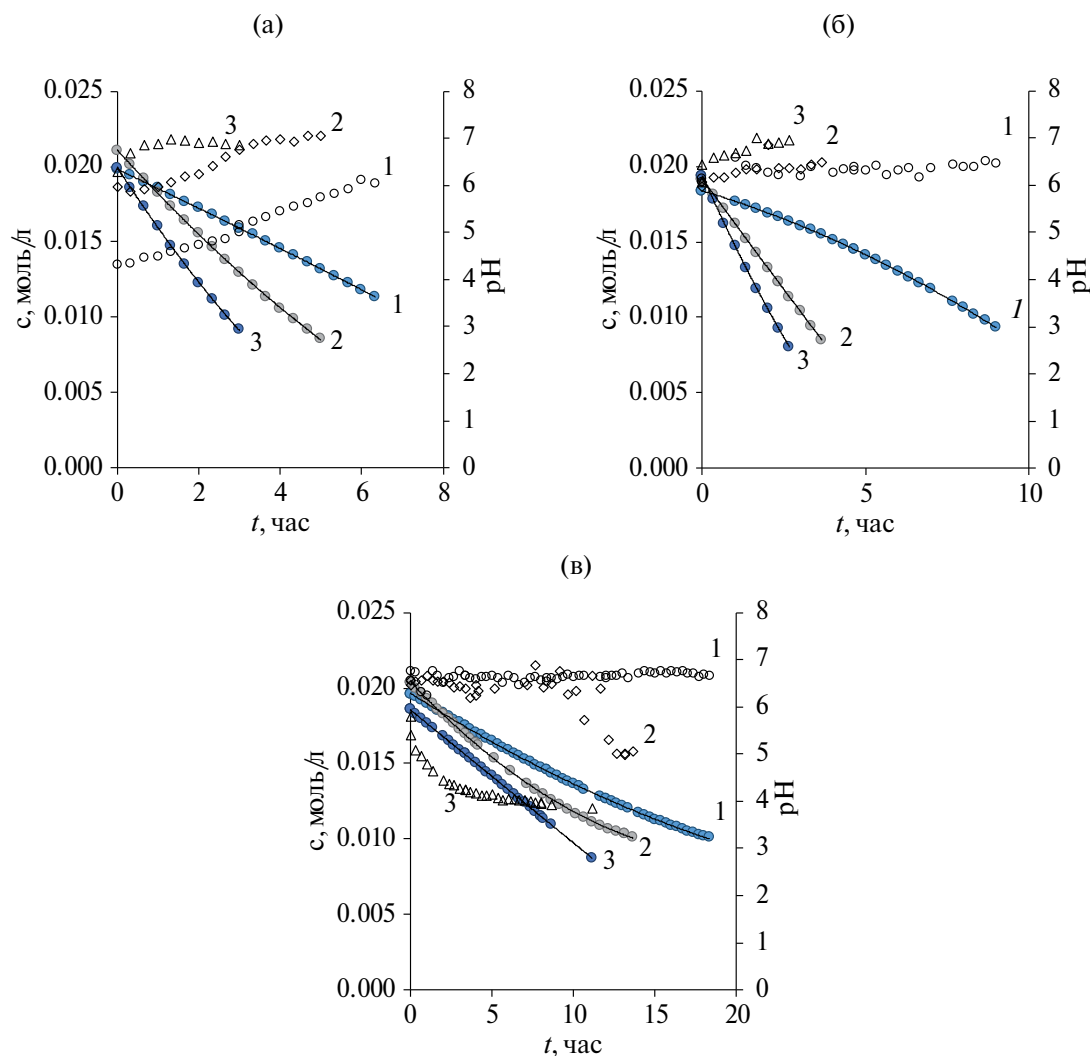


Рис. 4. Кинетические зависимости концентрации хлорида натрия и показателя pH в тракте обессоливания, полученные при различных скачках потенциала для систем с мембранами АМХ (а), МА-1 (б) и МА-41 (в). Закрашенные маркеры – концентрация электролита, полые маркеры – показатель pH в тракте обессоливания. Скачок потенциала, В: 1 – 0,5, 2 – 1, 3 – 2.

0.60–0.85. При скачке потенциала 2 В числа переноса находятся в диапазоне 0.4–0.6.

Для мембраны МА-1 также, как и для мембраны АМХ характерны высокие эффективные числа переноса близкие к 1 для скачков потенциала 1 В и 2 В.

Проведенные исследования позволяют напрямую оценить скорость обессоливания раствора через коэффициенты массопереноса представленные на рис. 5.

Полученные коэффициенты массопереноса для исследуемых мембран при различных скачках потенциала хорошо коррелируют с полученными данными о величинах предельных токов для исследуемой системы (табл. 2), а именно, чем выше предельный ток найденный для электромембранной системы в 0.02 М растворе NaCl, тем выше величины коэффициентов массопереноса.

При низком скачке потенциала и более концентрированном растворе поток ионов в системе с мембраной АМХ выше, чем в случае мембраны МА-1, что выражается в более высоком коэффициенте массопереноса (рис. 5а). Однако по мере разбавления раствора поток ионов на мембране МА-1 возрастает и в конце процесса становится практически равен потоку ионов через мембрану АМХ. При высоком скачке потенциала несмотря на то, что ток, протекающий в системе с мембраной АМХ выше, чем для мембраны МА-1 (рис. 3) поток ионов и коэффициент массопереноса через мембрану МА-1 выше, чем через АМХ.

Рост коэффициентов массопереноса с разбавлением раствора для мембраны АМХ можно объяснить принимая, что для данной мембраны основным механизмом сверхпредельного массопереноса

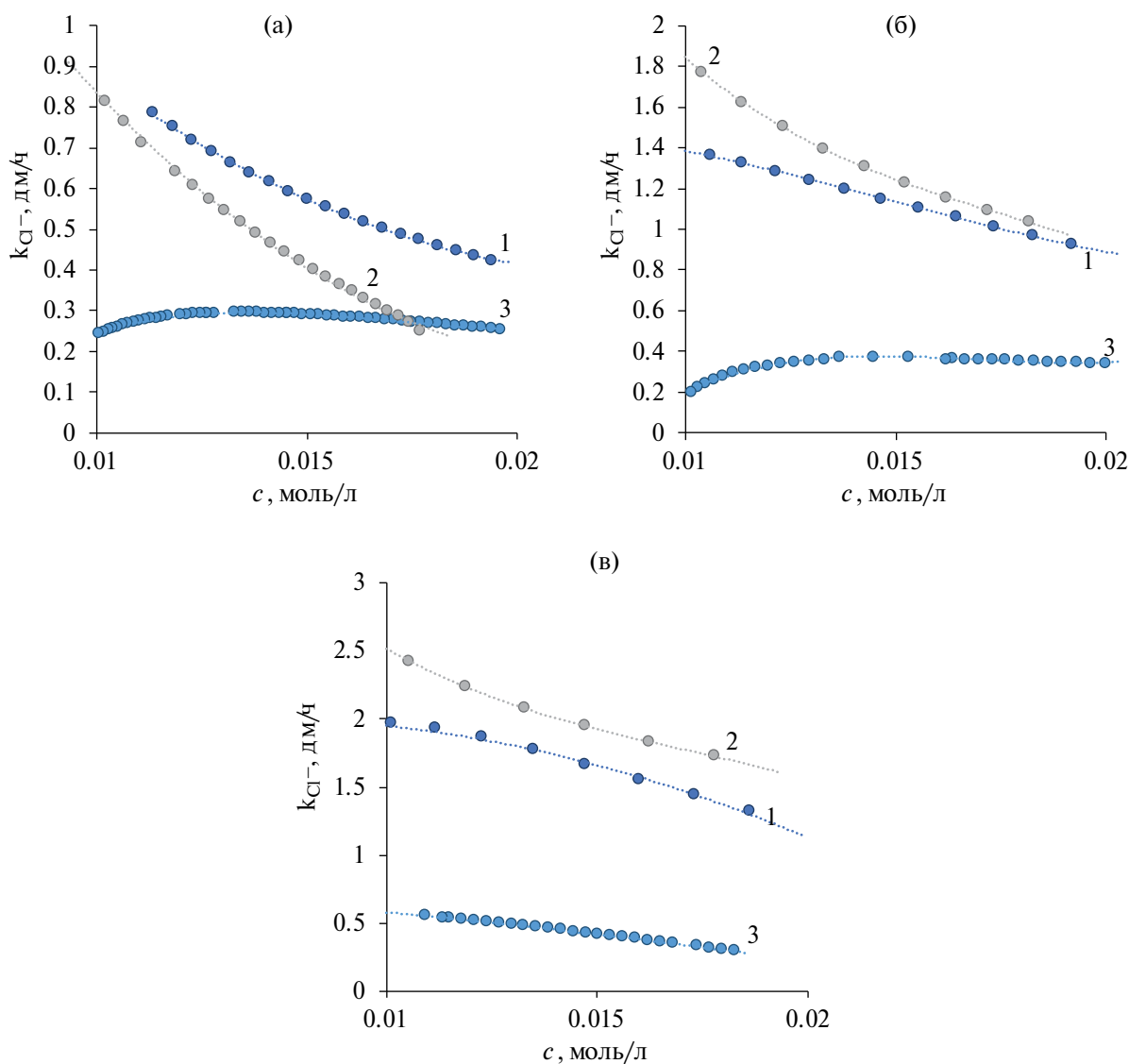


Рис. 5. Зависимость коэффициента массопереноса от концентрации электролита в тракте обессоливания при скачке потенциала на исследуемой мембране и прилегающих растворах 0,5 В (а), 1 В (б) и 2 В (в). 1 – АМХ, 2 – МА-1, 3 – МА-41.

является электроконвекция. По мере разбавления раствора толщина двойного электрического слоя на границе мембрана/обедненный диффузионный слой увеличивается (поскольку его толщина обратнопропорциональна квадратному корню из концентрации электролита), одновременно с этим толщина неравновесной области пространственного заряда на границе раздела фаз увеличивается быстрее с ростом скачка потенциала, вызванным разбавлением раствора. Увеличение толщины области пространственного заряда приводит к облегчению электроосмотического скольжения жидкости вдоль поверхности мембраны поскольку с ростом расстояния от поверхности уменьшается сила взаимодействия между поверхностью мембраны и раствором.

Наблюдаемый аналогичный эффект роста коэффициента массопереноса с разбавлением раствора для мембраны МА-1 повидимому имеет под собой другую природу. Для объяснения данного явления рассмотрим подробнее изменения происходящие на вольтамперной характеристике данной мембраны при различных скачках потенциала (рис. 6).

На рис. 6 представлены вольтамперные характеристики мембраны МА-1 в виде безразмерной плотности тока от скачка потенциала. Для каждого раствора вольтамперная характеристика мембраны нормировалась на предельную плотность тока, найденную методом касательных (величины экспериментальных предельных плотностей тока приведены в табл. 2).

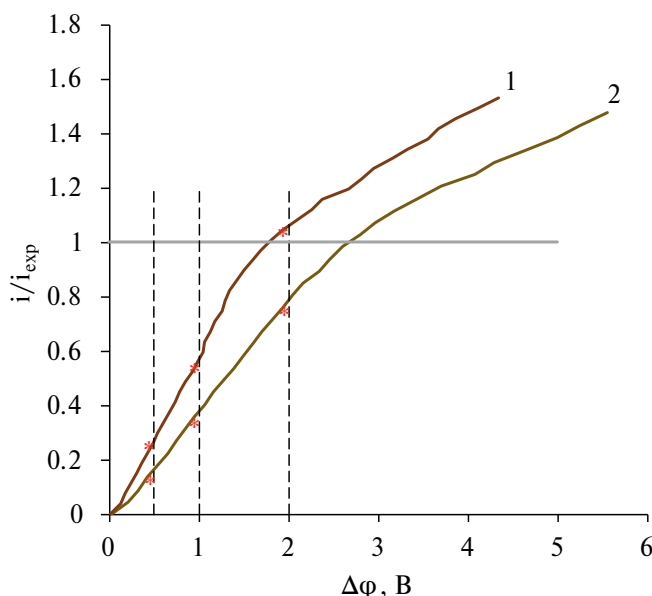


Рис. 6. Вольтамперные характеристики мембраны МА-1, представленные как зависимость безразмерной плотности тока от скачка потенциала, полученные в растворах хлорида натрия с концентрацией 1 – 0,02 М, 2 – 0,01 М.

Поскольку при переходе от 0,02 М к 0,01 М раствору величина предельного тока для мембраны МА-1 изменяется незначительно (уменьшаются с 6,7 до 5,8 мА/см²), то при каждом скачке потенциала, при которых проводились исследования, безразмерная плотность тока смешается в более допредельное состояние. Например, для скачка потенциала 2 В происходит снижение тока с 1,1 до 0,8 i/i_{lim} . Чем ниже безразмерная плотность тока для данной электромембранной системы, тем меньше проявляются сопряженные эффекты концентрационной поляризации и перенос ионов ближе к полностью электродиффузионному. В тоже время, превышение экспериментальной предельной плотности тока над теоретической для данной мембраны можно объяснить развитием равновесной электроконвекции по механизму Рубинштейна-Зальцмана. Вклад этого механизма в общий массоперенос для мембраны МА-1 может достигать 44%, как показано в работе [16].

Данные полученные для мембраны МА-41 хорошо демонстрируют негативное влияние процесса диссоциации воды на межфазной границе на массоперенос в электродиализной системе. В результате протекания реакции диссоциации воды на поверхности анионообменной мембраны в раствор попадают ионы водорода. Помимо того, что данные ионы из-за своего малого размера и особенностей взаимодействия с молекулами воды практически не приводят к физическому переносу молекул воды в составе гидратных оболочек (что, согласно с работой [20] является одним из факторов улучшающих

перенос ионов под действием электроконвекции) они также “размывают” область пространственного заряда, снижают напряженность электрического поля и приводит к уменьшению объемной электрической силы. Все эти факторы приводят к снижению электроконвективного переноса при сверхпредельных токах. В случае мембраны МА-41 появление ионов водорода приводит к снижению коэффициента массопереноса при разбавлении раствора. Данное явление уже наблюдалось ранее в работах [19, 21]. Исключением является скачок потенциала в 2В. В этом случае мембрана МА-41 изначально находится в состоянии близком к предельному (рис. 3а). Диссоциация воды в электроосмотической системе, как следует из результатов измерения рН, протекает с первых минут эксперимента и перенос ионов соли фактически ограничен величиной предельного тока. Поскольку в ходе эксперимента скачок потенциала на мембране и прилегающих растворах поддерживается постоянным, а скорость диссоциации воды является функцией именно скачка потенциала, то вероятно скорость диссоциации воды в ходе эксперимента будет оставаться примерно постоянной. В связи с этим и поток ионов соли в данных экспериментальных условиях остается постоянным, что видно из кривой 3 на рис. 4в. Поэтому при скачке потенциала в 2В коэффициент массопереноса для мембраны МА-41 практически не зависит от концентрации (рис. 5, кривая 3).

Важным параметром, который во многом определяет возможность использования мембран в процессе электродиализа являются удельные энергозатраты. В допредельном токовом режиме (а также в случае если сверхпредельный перенос ионов осуществляется за счет электроконвекции) с ростом тока поток ионов растет линейно, в тоже время энергозатраты возрастают пропорционально квадрату поляризующего тока. Из полученных вольтамперных характеристик следует, что при одинаковом потенциале и в 0,02 М растворе ток протекающий в системе с мембраной АМХ несколько выше, по сравнению с мембраной МА-1 (рис. 3а). В тоже время, в разбавленных растворах выше ток в системе с мембраной МА-1 (рис. 3б). Потоки ионов и коэффициенты массопереноса для мембраны МА-1 также выше при скачках потенциала 1 и 2 В (рис. 5).

Результаты расчета удельных энергозатрат на перенос одного моля ионов соли для мембран МА-1 и АМХ при обессоливании раствора хлорида натрия от 0,02 М до 0,01 М представлены на рис. 7.

Как следует из рисунка использование мембраны МА-1 позволяет существенно сократить энергозатраты на обессоливание раствора, что в первую очередь связано с возможностью поддерживать высокую токовую нагрузку по мере обессоливания раствора. При этом скачок потенциала в

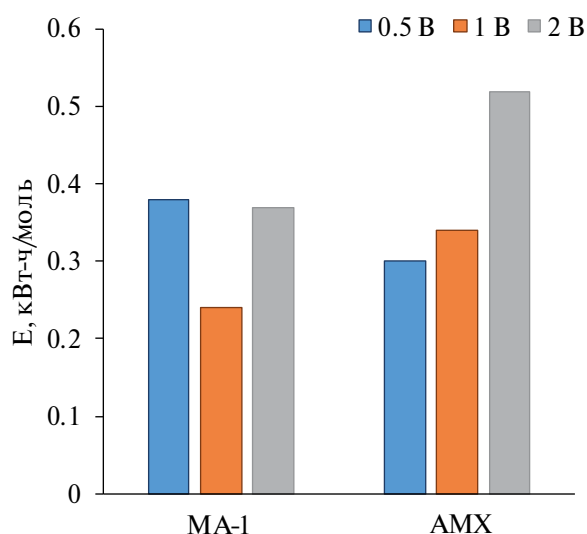


Рис. 7. Интегральные удельные энергозатраты на перенос одного моля ионов соли в процессе обессоливания раствора хлорида натрия от 0,02 М до 0,01 М.

1 В позволяет несколько снизить удельные энергозатраты по сравнению со скачком потенциала 0,5 В. Возможным объяснением наблюдаемого минимума является то, что за счет вклада электроконвекции в общий массоперенос рост потока ионов нелинейно зависит от плотности тока и при скачке потенциала в 1 В прирост потока опережает рост энергозатрат связанных с ростом плотности поляризующего тока.

ВЫВОДЫ

Проведенные испытания показывают, что гомогенные анионообменные мембраны AMX и MA-1 обладают существенным преимуществом по сравнению с гетерогенной мембраной MA-41, как по величине предельного тока, так и по скорости обессоливания раствора в сопоставимых условиях. При этом экспериментальная мембрана MA-1 в процессе электродиализа демонстрирует характеристики сравнимые с промышленной гомогенной анионообменной мембраной AMX. На мембране MA-1 при условии незначительного превышения предельной плотности тока реакция диссоциации воды не протекает, однако за счет развития равновесной электроконвекции данная мембрана демонстрирует высокую скорость обессоливания в разбавленных растворах в условиях ламинарного течения жидкости в канале обессоливания.

Существенный вклад равновесной электроконвекции в общий массоперенос в разбавленном растворе может быть использован при применении данной мембраны в процессах электродеионизации, что требует дополнительных исследований. Также необходимо установить влияние вынужденной конвекции (турбулизации раствора) в

мембранном канале электродиализатора в присутствии турбулизаторов потока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-23-00357, <https://rscf.ru/project/22-23-00357/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э.М. Балавадзе, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Успехи химии, 57, 1031 (1988).
2. H. Strathmann, Desalination, 264, 268 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>
3. P. Kumar, S.M. Rubinstein, I. Rubinstein, B. Zaltzman, Physical Review Research, 2, 033365 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.033365>
4. L. Zhang, H. Jia, J. Wang, H. Wen, J. Li, J. Membr. Sci., 594, 117443, (2020) <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117443>
5. V.V. Nikonenko, S.A. Mareev, N.D. Pis'menskaya, A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, G. Pourcelly, Russ. J. Electrochem. 53, 1122 (2017). <https://doi.org/10.1134/S1023193517090099>
6. V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, D.B. Praslov, J. Membr. Sci., 101, 23 (1995). [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00270-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00270-9)
7. Y. Sano, X. Bai, S. Amagai, A. Nakayama, Desalination, 444, 151 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.034>
8. E.M. Akberova, V.I. Vasil'eva, V.I. Zabolotsky, L. Novak, J. Membr. Sci. 566, 317, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.042>
9. N.A. Mishchuk, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 140, 75 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00216-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00216-7)
10. I. Rubinshtein, B. Zaltzman, J. Pretz, C. Linder, Russ. J. Electrochem., 38, 853 (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1016861711744>
11. V.I. Zabolotsky, A.V. Kovalenko, V.V. Nikonenko, M.H. Urtenov, K.A. Lebedev et al., Petroleum Chemistry, 57, 779 (2017). <https://doi.org/10.1134/S0965544117090109>
12. V.I. Zabolotskiy, A.Y. But, V.I. Vasil'eva, E.M. Akberova, S.S. Melnikov, J. Membr. Sci. 526, 60 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.028>
13. K.A. Nebavskaya, V.V. Sarapulova, K.G. Sabbatovskiy, V.D. Sobolev, et al., J. Membr. Sci., 523, 36 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.038>

14. K.A. Nebavskaya, D.Y. Butylskii, I.A. Moroz, A.V. Nebavsky, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, *Petroleum Chemistry*, 58, 780 (2018). <https://doi.org/10.1134/S0965544118090086>
15. N.D. Pismenskaya, E.V. Pokhidnia, G. Pourcelly, V.V. Nikonenko, *J. Membr. Sci.*, 566, 54 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.055>
16. Bondarev D., Melnikov S., Zabolotskiy V. J. *Membr. Sci.*, 675, 121510 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121510>
17. Y. Tanaka, M. Iwahashi, M. Kogure, J. *Membr. Sci.*, 92, 217 (1994). [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00058-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00058-1)
18. V.V. Nikonenko, A.G. Istoshin, M.Kh. Urtenov, V.I. Zabolotsky, C. Larchet, J. Benzaria, *Desalination*, 126, 207 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00176-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00176-9)
19. N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, N.A. Melnik, K.A. Shevtsova, E.I. Belova, G. Pourcelly, D. Cot, L. Dammak, C. Larchet, *J. Phys. Chem. B*, 116, 2145 (2012). <https://doi.org/10.1021/jp2101896>
20. J.H. Choi, H.J. Lee, S.H. Moon, J. *Colloid Interface Sci.*, 238, 188 (2001). <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7510>
21. V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova et al., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 160, 101 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.08.001>

Comparison of Homogeneous Anion-Exchange Membrane Based on Copolymer of N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium Chloride and Commercial Anion-Exchange Membranes in Electrodialysis Processing of Dilute Sodium Chloride Solutions

D. A. Bondarev*, A. A. Samoilenko, S. S. Mel'nikov**

Kuban State University, 350040, st. Stavropolskaya, 149, Krasnodar, Russia

*e-mail: bondarev.denis1992@outlook.com

** email: melnikov.stanislav@gmail.com

In this study, we investigated the electrodialysis process for treating a dilute sodium chloride solution using various anion exchange membranes – specifically, the commercial heterogeneous MA-41 and homogeneous Neosepta AMX, along with the experimental homogeneous membrane MA-1. We observed an increase in the desalting rate and the limiting current for the studied anion-exchange membranes in the series MA-41, MA-1, and AMX. We found that with commercial membranes, the decrease of the solution concentration leads to the development of conjugated effects of concentration polarization. For the AMX membrane, useful mass transfer due to electroconvection increases, whereas for the MA-41 membrane, the flux of salt ions decreases due to the occurrence of the water dissociation reaction. For the MA-1 membrane, a decrease in the solution concentration leads to a transition of the system to the underlimiting current mode. This behavior may be associated with a significant contribution of equilibrium electroconvection to the process of ion transfer in dilute solutions in electromembrane systems with this membrane. Due to these differences in membrane properties, the mass transfer coefficients for the MA-1 membrane are higher compared to the AMX membrane at potential drops of 1 and 2 V. Our findings suggest that the most optimal operating mode for the MA-1 membrane is at a potential drop of 1 V in the electromembrane system, which results in a specific energy consumption of 0.24 kWh/mol. Contrastingly, under comparable conditions for the AMX membrane, the specific energy consumption is 0.34 kWh/mol.

Keywords: anion-exchange membrane, electrodialysis, current-voltage characteristic, electroconvection, mass transfer coefficient