

На правах рукописи



Шарафан Михаил Владимирович

**МЕХАНИЗМ ТРАНСПОРТА ИОНОВ И ДИССОЦИИИ ВОДЫ В
МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ С ВРАЩАЮЩИМСЯ МЕМБРАННЫМ
ДИСКОМ**

02.00.05-электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар - 2006

Работа выполнена на кафедре физической химии
Кубанского государственного университета

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Заболоцкий Виктор Иванович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Бобрешова Ольга Владимировна

кандидат химических наук, доцент
Цюпко Татьяна Григорьевна

Ведущая организация:

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Защита состоится “27” декабря 2006 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д. 212.101.10 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул., Ставропольская 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Кубанского государственного университета.

Автореферат разослан “25” ноября 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Киселёва Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Интенсификация массопереноса в электромембранных системах (ЭМС) является одной из важнейших задач современной мембранной электрохимии. Её решение невозможно без исследований закономерностей переноса ионов через мембраны при высоких и сверхвысоких плотностях тока и поиска новых механизмов их доставки к межфазной поверхности мембрана/раствор. Эти исследования продиктованы потребностями практики и, в частности, созданием и широким использованием в промышленности нового поколения электромембранных аппаратов (насадочных электродиализаторов, электродеионизаторов и др.) для получения деионизованной и сверхчистой воды, работающих при плотностях тока многократно превышающих предельный ток. Поэтому, проведению теоретических и экспериментальных исследований сверхпредельного состояния мембран уделяется большое внимание. Достаточно упомянуть, что на международном конгрессе Euromembrane 2000 (Израиль, 2000 г.) это направление признано одним из приоритетных.

В последние годы было выполнено несколько фундаментальных работ, направленных на исследование сопряжённых явлений концентрационной поляризации: нарушение электронейтральности раствора и возникновение пространственного заряда в растворе и в мембране, каталитический механизм диссоциации воды и эффекты экзальтации и депрессии предельного тока, термо- и электроконвекцию раствора. Вместе с тем, создание общей теории сверхпредельного состояния ЭМС сдерживается отставанием экспериментальных исследований массопереноса при токах выше предельного. Одной из главных причин этого отставания является сложность измерения, поддержания и управления толщиной диффузионного слоя вблизи поверхности мембраны. Как правило, в ЭМС толщина диффузионного слоя, не только зависит от геометрии и размеров используемых электрохимических ячеек, но и от продольной координаты. Попытка кардинального решения этой проблемы была предпринята ещё в 60-е годы Н.И. Исаевым, Р.И. Золотаревой и Э.М. Ивановым путем разработки метода вращающегося мембранного диска (ВМД), позволяющего, в соответствии с классической гидродинамической теорией В.Г. Левича, обеспечить равнодоступность в диффузионном и гидродинамическом отношениях поверхности мембраны. К настоящему времени вопросам изучения ЭМС методом ВМД посвящено около 15 работ. Это работы: А.И. Макай и I.C. Turner (1978 г.), D.A. Gough и J.K. Leypoldt (1979 г.), О.В. Бобрешовой, П.И. Кулинцова, Л.А. Загородных и И.В. Аристова (1987-2006 г.), J.A. Manzanarés, K. Kontturi, S. Mafe, V.M. Aguilera, J. Pellicer (1991 г.), Е.А. Лукашёва (2000 г.). Наибольшие успехи были достигнуты в работах ученых Воронежской школы электрохимиков, которые последовательно, в течение ряда лет применяли метод ВМД для исследования закономерности электродиффузии ионов и кинетики замедленных химических реакций в ЭМС.

Для изучения сверхпредельного состояния ЭМС в условиях, когда классическая электродиффузия ионов осложнена упомянутыми выше

многочисленными побочными явлениями концентрационной поляризации, регистрация только поляризационных характеристик мембран методом ВМД является недостаточной, одновременно с этим необходимо непосредственно измерение ионных потоков.

Плановый характер работы. Представленные в диссертации исследования были поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 02-03 08065 3643 (2002–2004), № 03-03 96561 (2003–2005), № 05-03 32853а (2005–2007).

Цель работы. Разработка метода вращающегося мембранного диска для одновременного измерения в стационарных условиях массопереноса и поляризационных характеристик электромембранных систем и исследование механизмов транспорта ионов и реакции диссоциации воды в разбавленных растворах хлорида натрия.

В соответствии с указанной целью были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать установку с вращающимся мембранным диском, позволяющую одновременно измерять ВАХ и зависимость гитторфовских чисел переноса от плотности тока.
2. Провести проверку применимости гидродинамической теории Левича для ЭМС с катионообменными гетерогенными мембранами МК-40 и МК-41 в разбавленных растворах хлорида натрия.
3. Измерить эффективные числа переноса ионов и построить парциальные ВАХ по ионам натрия и водорода, рассчитать предельные плотности тока и толщину диффузионного слоя в электромембранных системах МК-40/0,1 М, МК-40/0,01 М, МК-40/0,001 М и МК-41/0,01 М, МК-41/0,001 М раствор NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска.
4. По экспериментальным данным ВАХ и зависимостям чисел переноса от плотности тока рассчитать внутренние параметры ЭМС: толщину диффузионного слоя, распределение напряжённости электрического поля и плотности пространственного заряда в трёхслойной мембранной системе.
5. Исследовать каталитическое влияние природы ионогенных групп мембран на скорость генерации H^+ и OH^- ионов на межфазной границе в системах с сульфокислотными и фосфорнокислотными мембранами в растворах NaCl различной концентрации.
6. Разработать технологию получения профилированных мембран (совместно с С.А. Лозой) и исследовать методом ВМД процесс массопереноса в системе с профилированными мембранами.

Научная новизна. Впервые для одновременного измерения массопереноса ионов и поляризационных характеристик ЭМС использован метод вращающегося мембранного диска.

Впервые предложен метод расчета парциальных вольтамперных характеристик для области пространственного заряда в фазе монополярных ионообменных мембран.

Впервые в условиях стабилизации толщины диффузионного слоя проведены исследования сопряженных явлений концентрационной

поляризации (диссоциации воды и эффекта экзальтации, нарушения электронейтральности раствора и электроосмотической конвекции) для мембран с низкой (сульфокатионитовых МК-40) и высокой (фосфорнокислотных МК-41) каталитической активностью функциональных групп. Определен их вклад в суммарный массоперенос через мембраны.

Расширены и углублены представления о природе сверхпредельного состояния ЭМС. Уточнены особенности строения двойного электрического слоя на межфазной границе мембрана/раствор для сульфокислотных и фосфорнокислотных мембран.

Путем количественного сопоставления парциальных ВАХ по ионам H^+ для ОПЗ в фазе биполярных и монополярных катионообменных мембран доказано, что механизм диссоциации во всех перечисленных мембранах является каталитическим и протекает с непосредственным участием ионогенных групп. Вклад обычной некаталитической реакции диссоциации воды, протекающей в диффузионном слое, в перенос ионов H^+ через мембрану очень мал, а электрическое поле, локализуемое в диффузионном слое с нарушенной электронейтральностью, не достигает значений для существенного ускорения этой реакции вследствие проявления эффекта Вина.

Практическая значимость. Усовершенствованный метод ВМД позволяет осуществить целенаправленное исследование сопряженных механизмов доставки ионов к межфазной поверхности мембрана/раствор при сверхпредельных токовых режимах. Разработаны практические рекомендации для интенсификации массопереноса в ЭМС и создания на этой основе нового поколения электродиализаторов для получения деионизованной и сверхчистой воды.

Разработана и защищена патентом РФ технология профилирования поверхности ионообменных мембран (совместно с С.А. Лозой), позволяющая исключить эффекты капсулирования и разрушения микроканальной структуры мембран.

Методом ВМД показано, что профилированные гетерогенные мембраны имеют более высокие массообменные характеристики, благодаря частичному разрушению диффузионного слоя вследствие турбулизации раствора и развития электроконвекции и снижения скорости диссоциации воды.

Результаты работы используются при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по курсу «Мембранная электрохимия» для студентов химического факультета Кубанского государственного университета.

На защиту выносятся:

1. Новая модификация метода вращающегося мембранного диска, позволяющая одновременно исследовать ионные потоки и поляризационные характеристики мембран в условиях равноступности их поверхности.
2. Количественный подход и результаты определения вкладов электродиффузии, диссоциации воды, экзальтации предельного тока и электроконвекции в суммарный массоперенос в ЭМС со стабилизированным диффузионным слоем.

3. Строение области пространственного заряда в диффузионном слое и объеме ионополимеров для сульфокислотных и фосфорнокислотных ионообменных мембран, результаты определения заряда двойного электрического слоя и его зависимости от концентрации раствора, скорости вращения мембранного диска и природы ионогенных групп.
4. Метод расчета парциальных ВАХ для области пространственного заряда монополярных ионообменных мембран.
5. Представление о едином механизме каталитической реакции диссоциации молекул воды в ионообменных мембранах различной природы.
6. Новая технология профилирования ионообменных мембран (совместно с С.А. Лозой) и результаты исследования их массообменных характеристик.

Апробация. Основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских конференциях с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Туапсе, 2004, 2005, 2006) и на международных конференциях: XVIII Международная конференция молодых учёных «Успехи в химии и химической технологии», Москва, 2004, VIII International Frumkin Symposium “Kinetics of electrode processes” (Moscow, Russia, 2005), International Meeting “Network Young Membranes 8” (Rende, Italy, 2006).

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 10 печатных работах, в том числе в 2 статьях (опубликованы в центральных российских журналах), 1 патенте, 7 тезисах докладов российских и международных конференций и 3 заключительных отчётах о научно-исследовательских работах, поддержанных грантами Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования РФ в области фундаментального естествознания.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (212 наименований). Работа изложена на 152 страницах, содержит 53 рисунка, 3 таблицы.

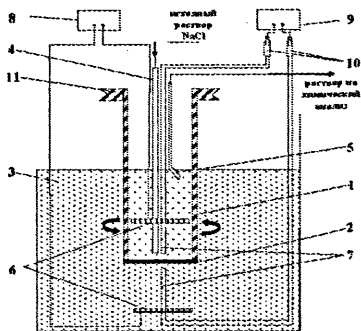
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы. Проведен анализ имеющихся в литературе данных о процессах транспорта ионов при высоких плотностях тока в условиях развития сопряжённых явлений концентрационной поляризации ЭМС. Показано, что исследование механизмов и кинетики процессов, протекающих на межфазной границе мембрана/раствор, играет важную роль в развитии теоретических представлений о механизме массопереноса в ЭМС. Было установлено, что одно из центральных мест в электрохимии мембран занимает проблема диссоциации молекул воды и влияние её на перенос ионов через мембраны и энергоёмкость процессов, протекающих в ЭМС. Анализ литературы показал, что на интенсивность процесса диссоциации воды влияет много факторов, главными из которых являются природа ионогенных групп мембран, неоднородность поверхности и наличие органических веществ в

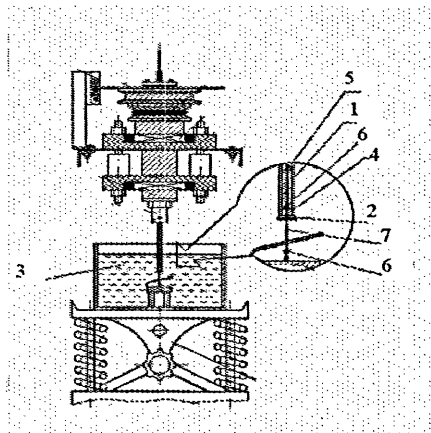
растворе. Обзор литературы, касающейся метода ВМД в условиях поляризации ЭМС, показал применимость и преимущества идеи вращающегося дискового электрода (ВДЭ), разработанной В.Г. Левичем, к изучению процессов, протекающих в ЭМС. Показаны экспериментальные сложности метода ВМД, преодоление которых необходимо при его реализации. На основании проведённого анализа литературы показана актуальность работы и сформулированы задачи диссертационного исследования.

Глава 2. Объекты и методы исследования. В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны промышленные гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 и МК-41 в умеренно концентрированных (0,1 М) и в разбавленных (0,01 М и 0,001 М) растворах NaCl.

Для исследования электропереноса ионов соли и продуктов диссоциации воды в условиях концентрационной поляризации ЭМС применяли метод вольтамперометрии и гитторфсовский метод измерения чисел переноса, совмещённые в разработанной установке с ВМД. Экспериментальная установка с горизонтально вращающейся мембраной позволяет одновременно измерять не только поляризационные характеристики, но и ионные потоки в ЭМС в стационарных условиях (рис.1).



а)



б)

Рис. 1 Схема (а) и внешний вид (б) установки ВМД для измерения ВАХ и чисел переноса: 1 – верхняя полуячейка с раствором NaCl (катодная камера); 2 – мембрана МК-40; 3 – нижняя полуячейка с раствором NaCl (анодная камера); 4 – капилляр для подвода раствора; 5 – капилляр для отвода раствора; 6 – Pt поляризующие электроды; 7 – капилляры Лугина-Габера; 8 – гальваностат П5848; 9 – милливольтметр И-130; 10 – электроды сравнения Ag/AgCl; 11 – шкив

Идея, положенная в основу усовершенствованного метода ВМД, состоит в следующем. Одновременно с измерением общей ВАХ системы мембрана/раствор в растворе, отбираемом из верхней полуячейки ВМД (катодная камера 1), с помощью специально введённых капилляров (4,5), определялись pH и электропроводность, по значениям которых рассчитывался его состав. Электропроводность и величина pH исследуемых водных растворов

измерялись кондуктометрическим и потенциометрическим методами соответственно. Независимо состав раствора контролировался путём прямого химического анализа. Концентрация щёлочи определялась блоком автоматического титрования «Аквилон АТП-02», хлорид ионов – аргентометрически. По изменению состава раствора рассчитывались гитторфовские числа переноса и парциальные ВАХ по току. При этом соблюдались следующие условия: большой объём раствора под мембраной (анодная камера 3) необходим для того, чтобы было легче поддерживать постоянство состава раствора (дополнительно для этой цели использовали внешний электролизёр с катионообменной мембраной); скорость протока раствора через капилляры подбиралась таким образом, чтобы концентрация и pH раствора отличались на величину достаточную для аналитического определения изменения состава раствора, но малую с тем, чтобы не усложнить условия процесса массопереноса в системе.

Полученные экспериментальные данные являются достоверными и обработаны с помощью МНК для функций, нелинейных по определяемым параметрам в электронных таблицах Excel 8.0, и математической программы Mathcad 11.0.

Глава 3. Электромассоперенос ионов сильных электролитов при токах выше предельного. На первом этапе была подобрана система МК-40/0,1 М NaCl с наименьшим числом сопряжённых эффектов концентрационной поляризации, способных исказить реальную картину классического процесса электродиффузии. Одним из достаточно хорошо изученных механизмов паравинация массопереноса ионов соли при превышении током значения предельного тока является эффект экзальтации предельного тока за счёт сопряжения потоков ионов соли и продуктов диссоциации воды. В этой системе диссоциация воды не протекала (рис. 2), а следовательно и не возникал эффект экзальтации предельного диффузионного тока.

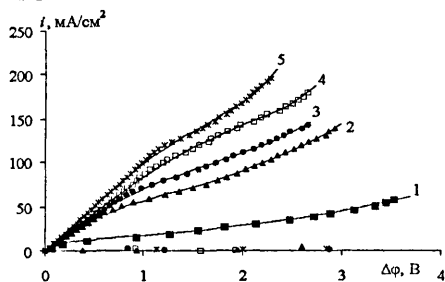


Рис. 2. Общие и парциальные ВАХ ЭМС МК-40/0,1 М NaCl, при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 400; 5 – 550; точки вдоль оси абсцисс – парциальные токи по ионам H^+ при 100 – 550 об/мин, кривые рассчитаны по уравнениям (1) и (2)

Эффективные числа переноса T_{H^+} в этой системе, в исследуемом диапазоне плотностей тока и скоростей вращения ВМД не превышают 3%, поэтому парциальные ВАХ для ионов H^+ практически совпадают с осью абсцисс (рис. 2). Числа переноса коионов через мембрану в указанной системе, также не превышает 3%. Снижение сопротивления начального участка ВАХ с ростом скорости вращения ВМД, связано с соответствующим уменьшением толщины диффузионного слоя.

Для нахождения значений предельного электродиффузионного тока в исследуемой системе общую и парциальную по ионам натрия вольтамперную характеристику сглаживали, аппроксимируя функцией:

$$i = a_1 \frac{e^{a_2 \Delta \varphi} - 1}{e^{a_2 \Delta \varphi} + 1} + a_3 (e^{a_4 \Delta \varphi} - 1) \quad (1)$$

где $a_1 - a_4$ – коэффициенты в уравнении, аппроксимирующем ВАХ.

Без второго слагаемого в правой части это уравнение совпадает с уравнением ВАХ мембранной системы, выведенным в классическом приближении¹, в котором учитывается диффузия и миграция ионов в неристовском диффузионном слое в отсутствие каких-либо побочных эффектов. Второе слагаемое является эмпирической поправкой и отражает вклад тех процессов, которые вызывают превышение плотности тока над значением классического предельного электродиффузионного тока мембранной системы при жёсткой концентрационной поляризации. В этом слагаемом содержится экспонента, так как известно, что эти эффекты возникают в области далекой от линейной и являются существенно нелинейными. Парциальную вольтамперную характеристику по ионам водорода для её сглаживания аппроксимировали функцией:

$$i = a_3 (e^{a_4 \Delta \varphi} - 1) \quad (2)$$

Поскольку отдающий противоионы диффузионный слой расположен горизонтально и ниже мембраны, то силы плавучести для такой системы равны нулю и гравитационная конвекция также не возникает. Для выявления характерных точек ВАХ полученные экспериментально интегральные ВАХ дифференцировали (рис. 3 а,б).

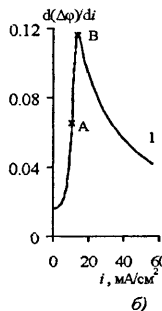
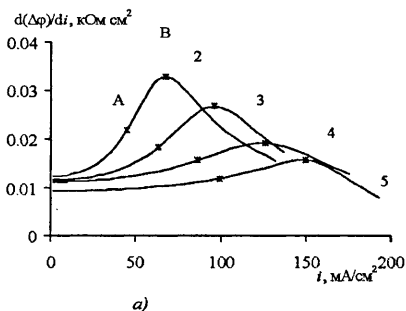


Рис. 3. Общие дифференциальные ВАХ ЭМС МК-40/0,1 М раствор NaCl, при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 400; 5 – 550; А, В – характерные точки ВАХ

Поскольку в сверхпредельной области ВАХ (после точки В) наблюдаются сильные флуктуации потенциала, то дифференциальные ВАХ рассчитывались по аппроксимированному интегральным ВАХ.

Предельные плотности тока в системе катионообменная мембрана МК-40/0,1 М раствор NaCl

На рис. 4 показана зависимость предельного тока, найденного методом касательных, и толщины диффузионного слоя от корня квадратного из угловой

¹ Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука, 1972. 200 с.

скорости вращения ω ВМД. Сплошной линией на этом рисунке показан расчёт зависимости предельного тока от $\sqrt{\omega}$ в соответствии с теорией Левича:

$$i_{\text{пр}} = \frac{FD^*c_0}{(1-t_1)\delta_0}, \quad (3)$$

$$\delta_0 = 1,61(D^*)^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (4)$$

где δ_0 – толщина невозмущённого диффузионного слоя, см; t_1 – электромиграционные числа переноса противоионов в растворе; D^* – коэффициент диффузии электролита, см²/с; c_0 – концентрация раствора, моль/см³; ω – угловая скорость вращения мембранного диска, рад/с; ν – кинематическая вязкость раствора, см²/с.

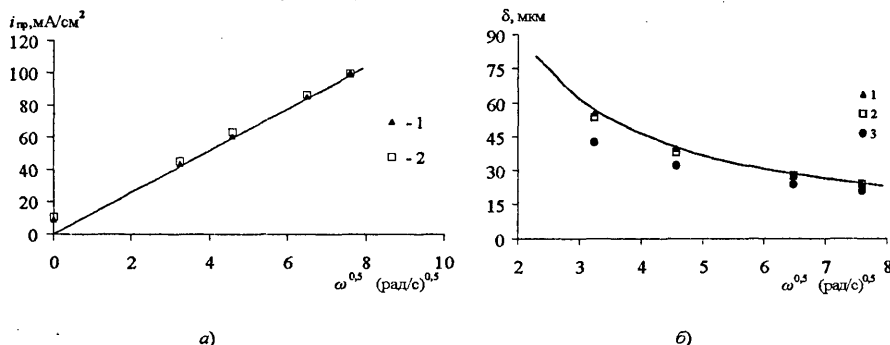


Рис. 4. Зависимость предельного тока (а) и толщины диффузионного слоя (б) от корня квадратного из угловой скорости вращения мембранного диска в системе МК-40/0,1 М раствор NaCl. Сплошная линия – расчёт по уравнениям (3) и (4), точки – экспериментальные данные: 1 – значения $i_{\text{пр}}$ и δ_0 , найденные из ВАХ по методу касательных; 2 – значения $i_{\text{пр}}$ и δ_0 , полученные обработкой аппроксимационных кривых; 3 – значения δ , найденные по значениям тока, соответствующим характерным точкам В на дифференциальных ВАХ (б)

Проведённое сопоставление экспериментальных данных и теории показывает, что для плотностей тока $i \leq i_{\text{пр}}$ поведение мембранной системы описывается классической теорией конвективной электродиффузии. Теоретические и экспериментальные значения толщины диффузионного слоя, независимо от способа нахождения $i_{\text{пр}}$ из ВАХ совпадают в пределах 1 – 3%. Поведение мембранной системы при токах $i > i_{\text{пр}}$ осложняется побочными явлениями концентрационной поляризации. Так, например, значения δ , соответствующие точке перегиба на дифференциальных ВАХ (точка В на рис.3) существенно меньше значений, рассчитанных по теории Левича.

На рис. 5 приведён расчёт толщины диффузионного слоя δ для исследуемой системы как функции плотности тока, выполненный по теории сверхпредельного состояния мембран, развитой в работе В.И. Заболоцкого²,

² Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Ловцов Е.Г. Математическая модель сверхпредельного состояния ионообменной мембранной системы // Электрохимия. 2006. Т.42. № 8. С. 836.

К.А. Лебедева и Е.Г. Ловцова, с использованием экспериментальных ВАХ и зависимостей T_i-i .

Полученные результаты показывают, что в отсутствие диссоциации воды в мембранной системе с равнодоступной гидродинамической поверхностью мембраны искажение формы классической ВАХ происходит из-за частичного разрушения диффузионного слоя в результате возникновения в примембранной области пространственного заряда и электроосмотической конвекции раствора.

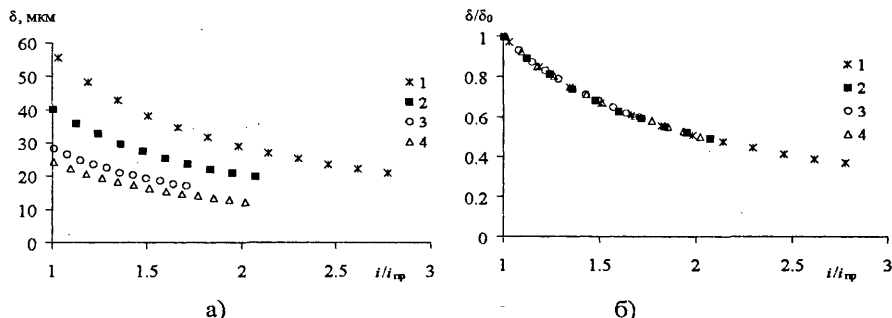


Рис. 5. Расчёт зависимости толщины диффузионного слоя δ (а) и зависимости отношения толщины диффузионного слоя δ к толщине невозмущённого диффузионного слоя δ_0 при $i \leq i_{пр}$ (б) от безразмерной плотности тока ($i/i_{пр}$) для ЭМС МК-40/0,1 М NaCl по модели сверхпредельного состояния ионообменной мембраны при $T_{Na}=1$ с использованием экспериментальных ВАХ, полученных при скоростях вращения диска (об/мин): 1 – 100, 2 – 200, 3 – 400, 4 – 550.

Эти выводы подтверждаются визуализацией концентрационных профилей у катионообменной мембраны МК-40 в растворах NaCl при высоких плотностях тока ($i_{пр} - 40i_{пр}$), реализованной методом лазерной интерферометрии в работах В.И.Васильевой, В.А. Шапошника, В.И. Заболоцкого и др.

Исследование электропереноса ионов соли через катионообменную мембрану МК-40 в разбавленных растворах NaCl

Задачей данного подраздела является исследование методом ВМД закономерностей электропереноса ионов соли через гетерогенную мембрану МК-40 в разбавленных растворах хлорида натрия, когда в системе протекает реакция диссоциации воды.

На рис. 6 представлены ВАХ ЭМС МК-40/0,001 М раствор NaCl. В системе интенсивно протекает реакция диссоциации воды и измеренные числа переноса (ЧП) по ионам водорода T_H принимают значения в пределах $0 \div 0,4$. Аналогичные результаты были получены в системе МК-40/0,01 М раствор NaCl, с той лишь разницей, что T_H изменялись в интервале $0 \div 0,25$. Из приведённых данных видно, что с увеличением скорости вращения мембраны предельный ток возрастает, а форма ВАХ изученных систем отличается от классической.

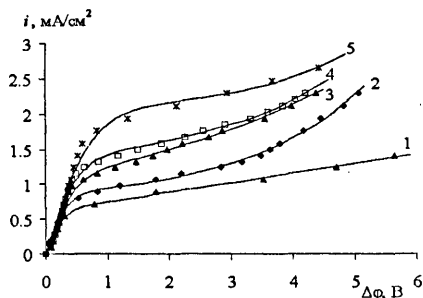


Рис. 6. Общие ВАХ ЭМС МК-40/0,001 М NaCl, при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 500;

Продукты реакции диссоциации воды могут как уменьшать, так и увеличивать перенос ионов соли. С одной стороны, конкурентный перенос H^+ и OH^- ионов снижает выход по току ионов соли, с другой, как уже отмечалось выше, электрическое поле продуктов диссоциации воды способно увеличить перенос ионов соли сверх предельного за счёт эффекта экзальтации предельного тока. Попытаемся учесть вклад в общий массоперенос продуктов диссоциации воды и эффекта экзальтации, построив парциальные ВАХ по ионам соли и ионам водорода (рис. 7). Как видно из рис. 7, с увеличением скорости вращения мембранного диска происходит рост парциальных токов по ионам водорода. Для определения вклада эффекта экзальтации использовали известное уравнение Харкаца:

$$i'_{экз} = \frac{D_{Na^+}}{D_{OH^-}} i_{H^+} \quad (5)$$

где D_{Na^+} и D_{OH^-} – коэффициенты диффузии ионов, $см^2/с$, i_{H^+} – парциальная плотность тока по ионам H^+ , $мА/см^2$.

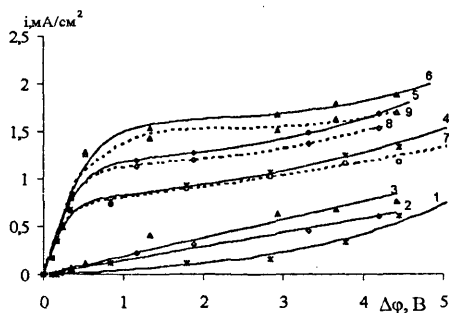


Рис. 7. Парциальные ВАХ ЭМС МК-40/0,001 М NaCl, при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1, 4, 7 – 100; 2, 5, 8 – 300; 3, 6, 9 – 500; 1, 2, 3 – парциальные токи по ионам водорода; 4, 5, 6 – по ионам натрия; 7, 8, 9 – по ионам натрия, уменьшенные на ток экзальтации; линии рассчитаны по уравнениям (1 и 2), точки – экспериментальные данные

Видно, что введение поправки на перенос через мембрану продуктов диссоциации воды и эффект экзальтации не позволяют получить идеальные по форме ВАХ с горизонтальным плато предельного тока (рис. 2 кривые 7, 8, 9).

Оценка вклада каждого из эффектов показывает, что 30–35 % в суммарный массоперенос вносит диссоциация воды, 7–8 % – эффект экзальтации. Для системы МК-40/0,01 М раствор NaCl это соотношение составляет: диссоциация воды – 20–25%, эффект экзальтации – 4–5 % т. е. эти эффекты менее выражены.

На рис. 8 проводится сопоставление общих и парциальных ВАХ по ионам натрия, уменьшенных на ток экзальтации, с гидродинамической теорией В.Г. Левича. Для обобщения экспериментальных данных, полученных при концентрациях 0,1 М, 0,01 М и 0,001 М раствора NaCl, предельный ток в формуле Левича $i_{пр} = 0,62 FD^{2/3} C \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$ нормировался на $(D^{2/3} C)$.

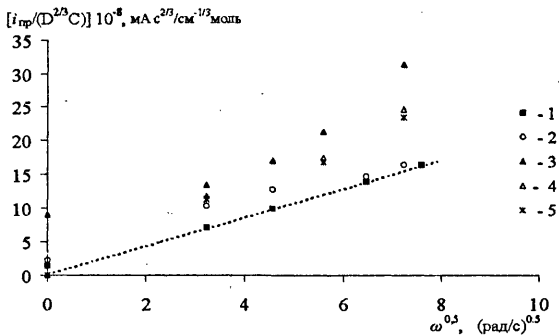


Рис. 8. Зависимость нормированного общего предельного тока ($i_{пр}/D^{2/3}C$) и парциального предельного тока по ионам натрия от корня квадратного из угловой скорости вращения мембранного диска в системах МК-40 – 0,1, 0,01 и 0,001 М раствор NaCl. Пунктирная линия – расчёт по теории Левича, точки – экспериментальные значения $i_{пр}$: 1 – найдены из общей ВАХ для 0,1 М, 2 – из общей ВАХ для 0,01 М; 3 – из общей ВАХ для 0,001 М; 4 – из парциальных ВАХ по ионам натрия для 0,001 М; 5 – из парциальных ВАХ по ионам натрия для 0,001 М (i_{Na} уменьшен на ток экзальтации)

Из рис. 8 видно, что в 0,1 М растворе, как уже отмечалось ранее (рис. 4а), предельный ток является чисто электродиффузионным (точки 1), а в разбавленных растворах электролита этот ток существенно превышает значения $i_{пр}$, рассчитанные по формуле Левича (точки 2 и 3), причём наибольшее расхождение с теорией наблюдается в наиболее разбавленных растворах (точки 3). При этом учёт диссоциации воды и эффекта экзальтации (точки 4 и 5) не приводит к достижению согласия эксперимента и теории, построенной в предположении электродиффузионного механизма переноса электролита через мембрану. Всё это указывает на сложность механизма переноса ионов через гетерогенную мембрану в разбавленных растворах. Такое расхождение теории и эксперимента усиливается при превышении значения предельного тока.

Расчёт внутренних параметров ЭМС с мембраной МК-40 по модели сверхпредельного состояния

На основании имеющихся экспериментальных ВАХ и чисел переноса ионов, участвующих в процессе массопереноса, и используя математическую

модель сверхпредельного состояния ЭМС², были рассчитаны внутренние параметры системы мембрана/раствор: распределение плотности пространственного заряда в диффузионном слое и в мембране, а также толщина диффузионного слоя при различных плотностях тока ($i > i_{пр}$). Для проведения расчётов по теории для исследуемых систем были найдены её исходные параметры. Обменная ёмкость мембраны МК-40 равная $Q = 0,0014$ моль/см³ и толщина мембраны равная $d_m = 0,5$ см, брались из каталога, константа Доннана $k_d = 0,1$, значения суммарной эффективной константы скорости псевдомомолекулярной реакции диссоциации воды с участием $-SO_3^-$ групп в отсутствие электрического поля $k_x = 0,4$ с⁻¹ и энтропийный фактор этой реакции $\beta_s = 3,65 \cdot 10^9$ м/В были взяты из работы³ для биполярных мембран МБ-2. Толщина невозмущённого диффузионного слоя δ_0 при различных концентрациях и скоростях вращения ВМД рассчитывалась по формуле Левича.

Распределение плотности заряда в ЭМС показано на рис. 9.

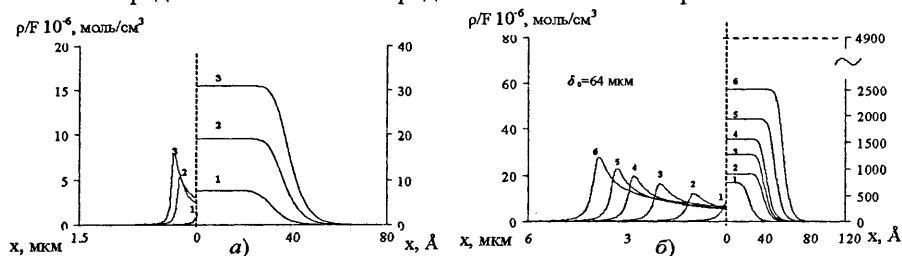


Рис. 9. Распределение плотности пространственного заряда в диффузионном слое и в мембране при различных плотностях тока ($i > i_{пр}$) и скорости вращения 100 об/мин для мембраны МК-40 в 0,1 М NaCl (а): 1 – 1,7 $i_{пр}$; 2 – 2,6 $i_{пр}$; 3 – 3,3 $i_{пр}$; и 0,001 М NaCl (б): 1 – 1,6 $i_{пр}$; 2 – 2 $i_{пр}$; 3 – 2,8 $i_{пр}$; 4 – 3,6 $i_{пр}$; 5 – 5,2 $i_{пр}$. Горизонтальный пунктир – значение локальной плотности заряда сульфокислотной стирол-дивинилбензольной матрицы мембраны, найденное из обменной ёмкости $E = 4.9$ мг-экв/см³ для сульфокатионита КУ-2

Видно, что с увеличением плотности тока $i > i_{пр}$ происходит расширение области пространственного заряда и в диффузионном слое, и в мембране. Следует обратить внимание, что пространственная координата для диффузионного слоя выражена в микрометрах, а в мембране в ангстремах. В растворе с ростом тока при $i > i_{пр}$ максимум плотности растёт и смещается от межфазной границы вглубь раствора. При этом слой ОПЗ в растворе является достаточно протяжённым и занимает до 10 % от величины диффузионного слоя для исследуемой системы (толщина невозмущённого диффузионного слоя $\delta_0 \sim 60$ мкм) т.е. этот слой ОПЗ сильно размыт. Такое строение ОПЗ в диффузионном слое впервые предложили I. Rubinstein и L. Shulman, а в последствии подтвердили другие авторы.

³ Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 8. С. 982.

В то же время, в фазе мембраны, где наблюдается высокая плотность заряженных фиксированных групп, толщина ОПЗ составляет порядка $40 \div 100 \text{ \AA}$, что по сравнению с размером мембраны является ничтожно малой величиной (толщина мембраны $d_m = 5 \cdot 10^6 \text{ \AA}$) и совпадает по порядку величин со значением толщины ОПЗ в катионообменных и анионообменных слоях биполярной мембраны. По сравнению же с равновесной дебаевской толщиной ДЭС в фазе мембраны для данной системы, равной $L_d^0 = 1/F \sqrt{\epsilon \epsilon_0 RT / 2Q} = 3 \text{ \AA}$ ОПЗ превышает эту величину во много раз. С разбавлением раствора при переходе от 0,1 М к 0,001 М растворам NaCl и увеличением плотности тока максимальное значение плотности заряда в мембране увеличивается (с разбавлением раствора уменьшается количество переносчиков электрического тока). Нетрудно оценить максимально возможное значение плотности заряда для мембраны. В приближении равномерного распределения функциональных групп по объёму полимерной матрицы эта величина максимальной плотности принимает значение $4,9 \div 5 \text{ ммоль/см}^3$, равное обменной ёмкости набухшего катионита КУ-2, составляющего основу МК-40. Учитывая очень малый размер области ОПЗ в мембране, размер частиц связующего полиэтилена, равный 50 мкм не должен оказывать сколько-нибудь существенного влияния. Предельное значение плотности заряда, характерное для сульфокислотной стирол-дивинилбензольной полимерной матрицы, показано пунктирной линией на рис. 9б.

Из приведённых данных видно, что в разбавленных растворах (0,001 М) плотность заряда в мембране вблизи межфазной границы составляет примерно $\frac{1}{2}$ от указанного максимального значения, т.е. около половины функциональных групп, не содержит противоионов. Образование полностью истощённого слоя (слоя Шотки) по теоретическим оценкам⁴ должно наступать при более высоких плотностях тока. На практике это состояние для систем с монополярными мембранами, по-видимому, не достигается.

Представленные на (рис. 9 а,б) данные позволяют рассчитать (путём интегрирования плотности заряда по координате) заряд двойного электрического слоя на границе мембрана/раствор (рис. 10).

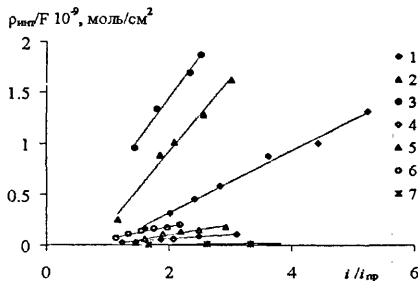


Рис. 10. Зависимость заряда ДЭС, нормированного на постоянную Фарадея, от безразмерной плотности тока ($i/i_{пр}$) при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин) для ЭМС МК-40/NaCl в 0,001 М: 1–100; 2–300; 3–500; в 0,01 М: 4–100; 5–200; 6–400; и в 0,1 М: точки вдоль оси 7–100

Сравнение величины заряда ДЭС в мембранной системе с зарядом ДЭС для электродных систем при высокой поляризации показывает, что эти

⁴ Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Ловцов Е.Г. Двойной электрический слой на границе мембрана/раствор в трехслойной мембранной системе // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 10. С. 1192.

величины близки. Так, например, заряд кадмиевого электрода в 0,1 М растворе KF при потенциале 2 В равен 20 мКл/см² или в концентрационной шкале $0,2 \cdot 10^{-9}$ моль/см².

Локализация заряда на некотором расстоянии от межфазной границы является одним из основных условий для возникновения электроконвекции в системе, приводящей к частичному разрушению диффузионного слоя. Расчет толщины диффузионного слоя δ для исследуемой системы, как функции плотности тока представлен на (рис. 11 а,б). Видно, что в разбавленных растворах с увеличением плотности тока величина отношения δ/δ_0 , характеризующая интенсивность электроконвекции, снижается в меньшей степени, чем для рассмотренной ранее системы МК-40/0,1 М NaCl (рис. 5б) и зависит от скорости вращения ВМД и диссоциации воды в ЭМС.

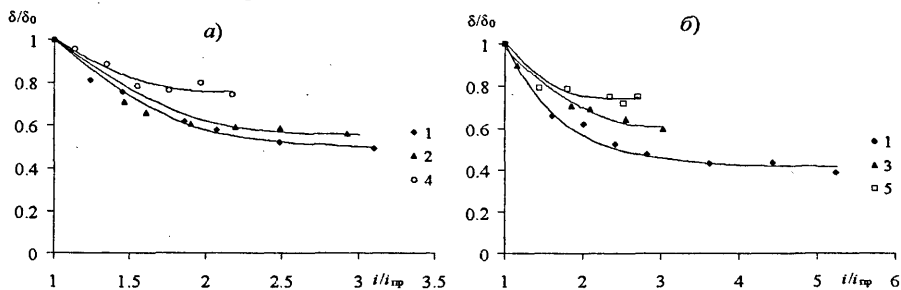


Рис. 11. Зависимость отношения толщины диффузионного слоя δ к толщине невозмущенного диффузионного слоя δ_0 при $i \leq i_{пр}$ от безразмерной плотности тока ($i/i_{пр}$) для мембраны МК-40 в 0,01 М (а) и 0,001 М (б) растворе NaCl. Расчёт произведён по модели сверхпредельного состояния ЭМС с использованием экспериментальных ВАХ и зависимости $T_H - i$, полученных при скоростях вращения диска (об/мин): 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 400; 5 – 500

Перечисленные эффекты являются причиной искажения классической ВАХ. Вклад каждого из сопряженных явлений концентрационной поляризации зависит от условий, в которых находится ЭМС.

Глава 4. Исследование влияния природы ионогенных групп катионообменных мембран на процесс диссоциации воды и перенос ионов электролита методом ВМД. Анализ ВАХ ЭМС, содержащих фосфорнокислотную ионообменную мембрану МК-41 в 0,01 М и 0,001 М растворах NaCl (рис. 12), показал, что с увеличением скорости вращения мембраны предельный ток возрастает, а форма ВАХ изученных систем ещё сильнее отличается от классической, чем для систем с мембраной МК-40 (рис. 6). Парциальные токи по ионам водорода для мембраны МК-41 в несколько раз превышают эти же значения в системе с мембраной МК-40.

Предельные токи, найденные из ВАХ методом касательных, существенно превышают значения предельных токов, рассчитанных по теории Левича. Учет реакции диссоциации воды не приводит к появлению классической ВАХ с

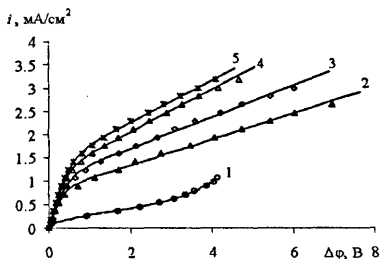


Рис. 12. Общие ВАХ ЭМС МК-41/0,001 М NaCl, при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 400

горизонтальным плато предельного тока и согласованию найденных из исправленных ВАХ предельных токов с предельными токами, рассчитанными по формуле Левича.

На рис.13 представлена зависимость распределения плотности заряда для системы МК-41/0,001М раствор NaCl.

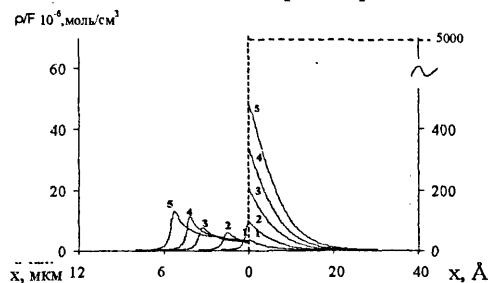
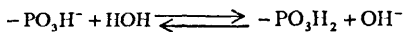
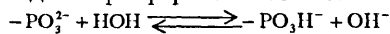
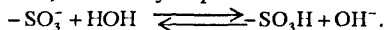


Рис. 13. Распределение плотности пространственного заряда в диффузионном слое и в мембране при различных плотностях тока ($i > i_{пр}$) для МК-41/0,001М NaCl: 1 – $1,6 i_{пр}$; 2 – $2,4 i_{пр}$; 3 – $3,6 i_{пр}$; 4 – $4,4 i_{пр}$; 5 – $5,6 i_{пр}$. Пунктир – плотность заряда для фосфорнокислотной матрицы мембраны найденной из обменной ёмкости $E = 5 \text{ ммоль/см}^3$ для катионита КФ-1

Как можно заметить, характер распределения плотности заряда в мембранах МК-41 и МК-40 (рис. 9 б) различный. В мембране МК-40 с ростом тока значение плотности заряда стремится к своему максимальному значению. В мембране МК-41 значение плотности заряда на порядок меньше максимально достижимой плотности заряда полностью ионизированной фосфорнокислотной полимерной матрицы $E = 5 \text{ ммоль/см}^3$. Если в мембране МК-40 около половины функциональных групп не содержит противоионов, то для мембраны МК-41 только максимум 10 % функциональных групп полностью “ионизированы”, а толщина ОПЗ составляет только $10 \pm 40 \text{ Å}$. Это различие связано с тем, что скорость диссоциации воды на фосфорнокислотной мембране МК-41



почти на три порядка выше, чем на сульфокислотной мембране МК-40



И для сульфо- и для фосфорнокислотных мембран процесс лимитируется переносом протона на функциональные группы мембраны. Суммарные эффективные константы скоростей псевдомолекулярной реакции диссоциации воды с учётом реакций рекомбинации для этих мембран равны соответственно $k_{\Sigma} = 250 \text{ с}^{-1}$ и $k_{\Sigma} = 0,4 \text{ с}^{-1}$ и определены в работе³. Кроме того, фосфорные

группы обладают более высокой селективностью к ионам водорода, чем сульфогруппы и являются двухосновными.

Механизм и скорость диссоциации воды в ионполимерах и диффузионном слое

В литературном обзоре отмечалось, что механизм диссоциации воды в ЭМС все еще остаётся предметом исследований и дискуссий. В частности, до конца не ясна роль диффузионного слоя и его возможность обеспечить наблюдаемые на практике высокие скорости некаталитической реакции диссоциации воды в результате проявления эффекта Вина. Нетривиальность такой оценки состоит в том, что толщина диффузионного слоя сама по себе зависит от плотности тока. В данном разделе на основании полученных выше данных приводятся количественные результаты расчета скорости диссоциации воды в диффузионном слое и в объеме ионообменных мембран МК-40 и МК-41.

Пренебрегая рекомбинацией ионов H^+ и OH^- , рассчитаем максимально возможную скорость реакции диссоциации воды в отдающем противоионы диффузионном слое ЭМС с учетом влияния внешнего электрического поля (эффект Вина):

$$i_H = k_d C_{H_2O} F \int_0^{\delta(i)} f(E) dx \quad (6), \text{ где } f(E) = 1 + 2\beta q + \frac{(4\beta q)^2}{23!} + \frac{(4\beta q)^3}{34!} + \dots; \beta = \frac{eE}{2kT}; q = \frac{e_1 e_2}{8\pi\epsilon_0 kT}$$

Распределение напряженности $E(x)$ для исследуемых ЭМС и зависимость толщины диффузионного слоя $\delta(i)$ были взяты из результатов расчетов выполненных по использованной в главе 3 модели сверхпредельного состояния ЭМС.

Скорость диссоциации воды для диффузионных слоев ЭМС на основе МК-40 и МК-41 представлены на рис. 14 (кривые 7 и 8). Из кривых 7,8 видно, что увеличение скорости диссоциации воды электрическим полем вследствие, проявления эффекта Вина, перекрывается уменьшением величины i_H в результате сужения толщины диффузионного слоя с ростом тока, вызванного электроконвекцией. На этом же рисунке показаны экспериментальные парциальные ВАХ по ионам H^+ в исследуемых ЭМС (кривые 1–6). Видно, что экспериментально наблюдаемые в ЭМС парциальные токи по ионам водорода во много раз выше рассчитанных для диффузионного слоя.

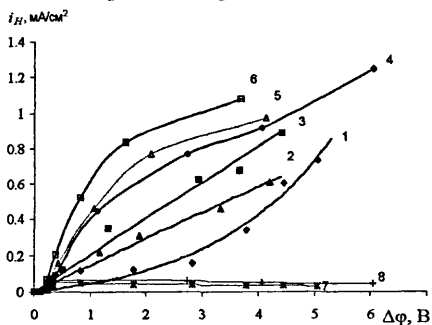


Рис. 14. Парциальные ВАХ по ионам H^+ МК-40 и МК-41 в 0,001 М растворе NaCl, при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин) МК-40: 1–100; 2–300; 3–500 и МК-41: 4–100; 5–300; 6–400. Точки – экспериментальные данные; сплошные линии – рассчитаны по уравнениям (1 и 2), пунктирные линии 7 и 8 – расчёт максимальной плотности тока по ионам H^+ для отдающих противоионы диффузионных слоёв в соответствии с теорией Онзагера

Для расчёта скорости диссоциации воды в объёме мембраны используем экспериментальные ВАХ для ионов H^+ (рис. 14) и найдём падение потенциала в слое ОПЗ мембран путём интегрирования распределения напряжённости $E(x)$ в этом слое. На рис. 15 показаны зависимости парциальных токов по ионам H^+ от падения потенциала в слое ОПЗ мембран для МК-40 и МК-41. Здесь же показаны аналогичные зависимости, полученные экспериментально в работе³ методом измерения частотного спектра импеданса при поляризации биполярных мембран (БПМ) МБ-2 и МБ-3, содержащих сульфо- и фосфорноокислотные группы постоянным током.

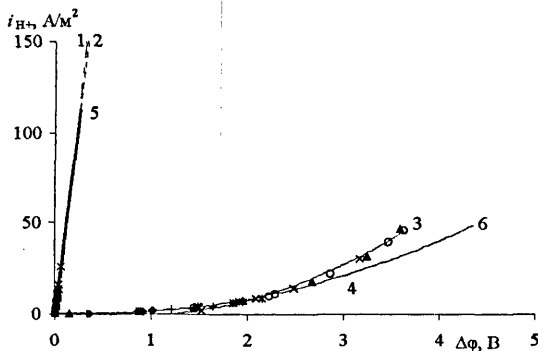


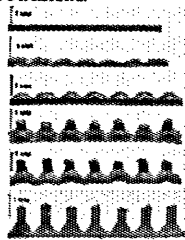
Рис.15. Зависимость парциальных токов по ионам H^+ от падения напряжения на области локализации ОПЗ для ЭМС с монополярными мембранами: 1 – МК-40/0,01 М NaCl; 2 – МК-40/0,001 М NaCl, 3 – МК-41/0,01 М NaCl, 4 – МК-40/0,001 М NaCl и для ЭМС с биполярными мембранами: 5 – МБ-3, 6 – МБ-2. Точки – экспериментальные данные для ЭМС с монополярными мембранами, экспериментальные точки для БПМ не показаны

Из приведённых данных видно, что парциальные ВАХ для слоя ОПЗ БПМ и монополярных мембран с одинаковыми ионогенными группами при ($i > i_{пр}$) практически совпадают. Это свидетельствует о том, что механизм диссоциации воды во всех ЭМС одинаков и является каталитическим. При этом природа ионогенных групп является главным фактором, определяющим скорость реакции диссоциации воды.

Глава 5. Интенсификация массопереноса в системах с профилированными мембранами. На сегодняшний день одним из главных направлений развития электромембранных процессов, обеспечивающих их дальнейший прогресс и повышение эффективности, является интенсификация массопереноса в мембранных каналах электродиализаторов. Как уже отмечалось ранее существует несколько механизмов наращивания массопереноса сверх предельного, одними из которых является электроконвекция раствора, приводящая к уменьшению эффективной толщины диффузионного слоя. Для генерации электроконвективных потоков в ЭМС в работе проведена модификация мембраны с целью придания её поверхности электрической неоднородности. Наиболее просто это можно достичь профилированием мембран с приданием их поверхности определённого геометрического рельефа.

В данной работе совместно с Лозой С.А. была разработана и защищена патентом РФ технология профилирования ионообменных мембран методом мокрого горячего прессования и определены условия, при которых получение заданного геометрического рельефа поверхности мембран не сопровождается резким ухудшением физико-химических, транспортных и структурных характеристик мембран.

На рис. 16 показаны фотографии рельефа поверхности гетерогенных ионообменных мембран МК-40, полученных при различной температуре прессования.



1
2
3
4
5
6

Рис. 16. Фотографии профилей мембран МК-40 полученных прессованием при давлении $P=13$ МПа, времени прессования $t=30$ сек и различной температуре: 1 – исходная мембрана; 2 – $T=60^\circ\text{C}$; 3 – $T=80^\circ\text{C}$; 4 – $T=100^\circ\text{C}$; 5 – $T=120^\circ\text{C}$; 6 – $T=130^\circ\text{C}$ (Данные получены совместно с Лозой С.А.)

Общие и парциальные ВАХ профилированных и исходных гладких мембран МК-40, полученные на установке ВМД, показаны на рис. 17 и 18.

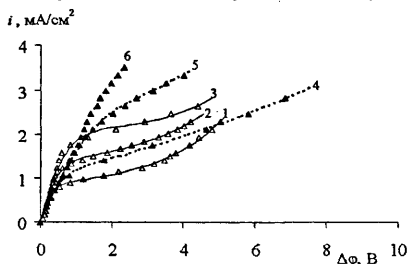


Рис. 17. Общие ВАХ ЭМС при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин) МК-40/0,001 М NaCl: 1 – 100, 2 – 300, 3 – 500 и профилированной МК-40/0,001 М NaCl: 4 – 100, 5 – 300, 6 – 500

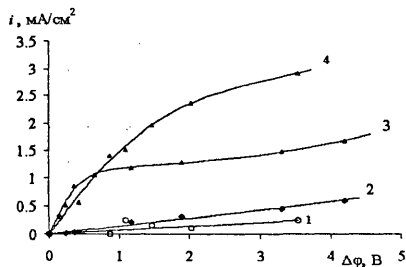


Рис. 18. Парциальные ВАХ по ионам H^+ и ионам Na^+ для профилированной МК-40 (МК-40П): 1 – i_{H^+} , 4 – i_{Na^+} и гладкой мембраны МК-40: 2 – i_{H^+} , 3 – i_{Na^+} в 0,001 М растворе NaCl, при скорости вращения мембранного диска 300

Из приведённых данных видно, что скорость массопереноса ионов Na^+ через профилированные мембраны существенно выше, чем для гладких мембран, в результате более интенсивного разрушения диффузионного слоя вследствие турбулизации и электроконвекции раствора и уменьшения скорости диссоциации воды.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод вращающегося мембранного диска, позволяющий измерять стационарные поляризационные и массообменные характеристики ионообменных мембран путём одновременной регистрации вольтамперных характеристик и гитторфовских чисел переноса.
2. Подобрана и исследована методом ВМД электромембранная система “гетерогенная сульфокислотная мембрана МК-40/0,1 М NaCl”, для которой процесс переноса ионов не осложнён реакцией диссоциации воды. Показано, что даже при соблюдении равнодоступности поверхности мембраны и отсутствия переноса продуктов диссоциации воды через мембрану, классическая форма вольтамперной характеристики искажается и не имеет горизонтального плато предельного тока. Установлено, что причиной искажения ВАХ является частичное разрушение диффузионного слоя при высоких плотностях тока (при $i > i_{пр}$) в результате электроконвекции.
3. Найдены предельные токи ЭМС содержащих мембраны МК-40 и МК-41 в диапазоне концентраций от 0,001 М до 0,1 М растворов NaCl. Показано, что в 0,1 М NaCl предельный ток является чисто электродиффузионным и соответствует теоретическому току, рассчитанному по формуле Левича $i_{пр} = 0,62 F D^{2/3} C v^{-1/6} \omega^{1/2}$. В разбавленных растворах NaCl природа предельного тока более сложная и кроме электродиффузионной составляющей включает в себя перенос ионов H^+ , эффект экзальтации (за счет сопряжения потоков ионов соли и продуктов диссоциации воды), возникновение области пространственного заряда и электроосмотической конвекции.
4. Количественно в интервале плотностей тока от $i_{пр}$ до $5 i_{пр}$ найдены вклады сопряжённых эффектов концентрационной поляризации в общий массоперенос ионов. В 0,001 М и 0,01 М растворах NaCl в ЭМС содержащих мембраны МК-40 вклад электроосмотической конвекции составляет 22%, для ЭМС на основе МК-41 с каталитически активными фосфорнокислотными группами основным побочным процессом является диссоциация воды, которая составляет 35-40 %, а электроконвекция составляет 13%. Во всех случаях эффект экзальтации предельного тока не превышает 12 %.
5. С использованием теории сверхпредельного состояния ЭМС, рассчитаны внутренние параметры системы: распределение плотности пространственного заряда, напряженности электрического поля в диффузионном слое и в объеме мембраны, а так же изменение толщины диффузионного слоя с ростом плотности тока (при $i > i_{пр}$). Выявлено, что слой ОПЗ в растворе является достаточно протяжённым и занимает до 10 % от величины диффузионного слоя (толщина невозмущённого диффузионного слоя $\delta_0 \sim 60$ мкм). В фазе мембраны, где наблюдается высокая плотность заряженных групп, толщина ОПЗ на несколько

порядков меньше и составляет величину порядка $40 \div 100 \text{ \AA}$ для МК-40 и порядка $10 \div 40 \text{ \AA}$ для МК-41, но существенно превосходит толщину дебаевского двойного электрического слоя в ионполимерах ($L_d^0 = 3 \text{ \AA}$). В разбавленных растворах и при высоких плотностях тока локальная плотность объёмного электрического заряда в ОПЗ для мембраны МК-40 превышает 50%, в то время как для мембраны МК-41 эта же величина не превышает 10%.

6. Первые для катионообменных мембран рассчитаны парциальные вольтамперные характеристики по иону H^+ и перенапряжению для ОПЗ мембраны. Установлено количественное совпадение парциальных ВАХ для биполярных и монополярных мембран, тем самым доказано, что механизм диссоциации воды в различных по природе мембранах одинаковый и протекает с непосредственным участием ионогенных групп. Скорость реакции диссоциации лимитируется скоростью элементарной реакции переноса протона на ионогенную группу (механизм Саймона, Гребня, Тимашёва, Шельдешова, Заболоцкого). Доказано, что роль некаталитической реакции диссоциации воды, протекающей в диффузионном слое и в мембране без участия ионогенных групп мала, а электрическое поле, локализуемое в диффузионном слое с нарушенной электронейтральностью, не достигает значений достаточных для существенного ускорения этой реакции вследствие проявления эффекта Вина.
7. Разработана и защищена патентом РФ совместно с С.А. Лозой (Пат. 2284851 РФ, МКИ⁶ В 01 D 61/52 Оpubл. 10.10.2006, Бюл. №28) технология профилирования гетерогенных ионообменных мембран, позволяющая исключить эффект капсулирования ионогенных групп, избежать нарушения транспортно-канальной структуры мембраны, предназначенных для высокоинтенсивного электродиализа. Методом ВМД исследованы электромаассообменные характеристики профилированных мембран в разбавленных растворах NaCl и показано, что эти характеристики существенно превосходят характеристики исходных гладких мембран. Улучшение маассообменных характеристик профилированных мембран достигается за счёт увеличения электродиффузионных потоков ионов в результате разрушения диффузионного слоя на геометрически неоднородной поверхности мембран и подавления скорости реакции диссоциации воды.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Заболоцкий В.И. Исследование электромаассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, М.В. Шарафан // Электрохимия, 2006 том 42, №11, с. 1-7
2. Заболоцкий В.И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Заболоцкий, С.А. Лоза, М.В. Шарафан // Электрохимия, 2005 том 41, №10, с. 1185-1192

3. Пат. 2284851 РФ, МКИ⁶ В 01 D 61/52 «Способ профилирования ионообменных мембран» Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. №2005101531/15(001906) от 24.01.2005, опубли. 10.10.2006, Бюл. №28
4. Zabolotsky V.I. Application of rotating disk electrode method for investigation of electrical and transport properties of conducting polymeric materials / V.I. Zabolotsky, N.V. Sheldeshov, M.V. Sharafan // Kinetics of electrode processes. Abstracts of VIII International Frumkin Symposium. Moscow, 2005. С.234
5. Заболоцкий В.И. Измерение массопереноса через ионообменную мембрану в сверхпредельных токовых режимах методом вращающегося мембранного диска / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, М.В. Шарафан // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Тез. докл. Рос. конф. с межд. участием Краснодар, 2005. С.103-105.
6. Шарафан М.В. Применение метода вращающегося мембранного диска для исследования парциальных вольтамперных характеристик мембраны МК-40 в разбавленном растворе хлорида натрия / М.В. Шарафан, В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, В.В. Бугаков, С.Ю. Савицкий // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Тез. докл. Рос. конф. с межд. участием Краснодар, 2006. С.152-153.
7. Sharafan M.V. Research of ion transport mechanism in polymeric materials by the method of rotating membrane disk // Network Young Membranes 8, Rende, Italy, 2006
8. Заболоцкий В.И. Разработка технологии изготовления модифицированных мембран для электродиализа / В.И.Заболоцкий, С.А.Лоза, М.В. Шарафан // Сборник трудов 18 международной конференции молодых учёных по химии и химической технологии Москва МКХТ-2004
9. Заболоцкий В.И. Влияние условий профилирования на свойства гетерогенных ионообменных мембран / В.И.Заболоцкий, С.А.Лоза, М.В. Шарафан // Сборник тезисов: Мембранная электрохимия. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. 30-я Всероссийская конф., Краснодар, 24-28 мая 2004 г.
- 10.Заболоцкий В.И. Разработка технологии профилирования ионообменных мембран и исследование их физико-химических свойств / В.И. Заболоцкий, С.А.Лоза, М.В. Шарафан // Сборник тезисов: Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных исследований в регионах. Всероссийская научная конф. Краснодар, 27-30 сентября 2004 г.

Автор выражает благодарность д.х.н. профессору Н.В. Шельдешову за участие в обработке и обсуждении экспериментальных результатов, сотрудникам кафедры прикладной математики К.А. Лебедеву и Е.Г. Ловцову за предоставленную программу для расчета по модели сверхпредельного состояния ЭМС, О.М. Окулич за помощь в конструировании и изготовлении экспериментальной установки.

Подписано в печать 24.11.2006г. Гарнитура Таймс.
Печать ризография. Бумага офсетная.
Заказ № 1212 Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ООО «Копи-Принт».
Краснодар. ул. Красная, 176, оф.3. т/ф 279-2-279.
ТК «Центр города»