

## СУММАРНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ NaCl и $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

©2017 К. А. Цыгурина, О. А. Рыбалкина, Е. Д. Мельникова, Н. Д. Письменская

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, д. 149, 350040 Краснодар, Россия  
e-mail: n\_pismen@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2017

**Аннотация.** Данная работа направлена на изучение механизмов переноса амфолитов в каналах обессоливания электродиализаторов. Объектом исследования является гомогенная анионообменная мембрана AX, которая находится в 0.02 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . В результате реакций протонирования-депротонирования аниона дигидрофосфата он может трансформироваться в анионы гидрофосфата и фосфата с образованием протонов и ионов гидроксила, которые могут принимать участие в переносе заряда в системе AX/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Мы предлагаем достаточно простую методику, которая позволяет определить парциальные токи и числа переноса противоионов через анионообменную мембрану, а также оценить количество протонов, поступающих от границы этой мембраны в канал обессоливания электродиализатора в допредельных и сверхпредельных токовых режимах. С помощью этой методики показано, что трансформация в мембране однозарядных анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  сначала в двухзарядные  $\text{HPO}_4^{2-}$ , а затем в трехзарядные  $\text{PO}_4^{3-}$  ионы является причиной отличий формы суммарных вольтамперных характеристик по сравнению с получаемыми в растворах NaCl.

**Ключевые слова:** электродиализ, анионообменная мембрана, амфолиты, суммарные и парциальные вольтамперные характеристики.

### ВВЕДЕНИЕ

Анионы ортофосфорной кислоты (фосфаты) являются нутриентами [1]. Они необходимы людям, животным или растениям для обеспечения нормальной жизнедеятельности. Эти анионы относительно редко встречаются в природе [2], но в достаточно высоких концентрациях содержатся в муниципальных сточных водах, а также в сточных водах животноводческих производств [3, 4]. Комбинация биохимических и различных мембранных методов с использованием электродиализа (ЭД) для финишного селективного извлечения и концентрирования нутриентов уже доказала свою экономическую и экологическую целесообразность. Результатом применения мембранных методов является значительное удешевление производства удобрений и снижение токсичности и объемов сточных вод [5]. В связи с этим, интерес к таким технологиям резко возрос в последнее время. Работы, посвященные извлечению нутриентов, и, в частности, анионов ортофосфорной кислоты из реальных сточных вод или их многокомпонентных

имитатов, пока находятся в стадии накопления экспериментальных данных. Установлено, что подщелачивание перерабатываемых растворов [6] и увеличение плотности тока [7, 8] ведет к росту содержания суммарного фосфора в ЭД концентрате. Перенос анионов ортофосфорной кислоты через анионообменную мембрану снижается в присутствии хлорид-, сульфат-, карбонат-ионов [9]. В некоторых случаях росту коэффициента разделения способствуют более высокие коэффициенты диффузии фосфорсодержащих анионов по сравнению с другими веществами [10].

Сложность экспериментального и теоретического изучения механизмов переноса фосфатов в системах с ионообменными мембранами обусловлена тем, что эти вещества являются амфолитами. Они вступают в реакции протонирования-депротонирования с водой и содержащимися в ней веществами. В результате молекулярная форма ортофосфорной кислоты, а также однозарядные анионы дигидрофосфата могут трансформироваться в многозарядные анионы гидрофосфата и фосфата

[11]. Кроме того, образуются протоны и ионы гидроксила, которые также могут принимать участие в переносе заряда в мембране и прилегающих к ней диффузионных слоях. В результате транспорт фосфатов в системах с ионообменными мембранами характеризуется аномальными по сравнению с растворами NaCl концентрационными зависимостями электропроводности [12], диффузионной проницаемости [13], а также вольтамперными характеристиками, которые имеют два плато [14].

В данной работе представлена экспериментальная методика, которая позволяет определить парциальные токи и числа переноса противоионов через анионообменную мембрану, а также оценить количество протонов, поступающих от границы этой мембраны в канал обессоливания электролизатора в допредельных и сверхпредельных токовых режимах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является экспериментальная гомогенная анионообменная мембрана АХ, полученная пастовым методом. Мембрана состоит из двух взаимопроникающих фаз: инертного наполнителя – поливинилхлорида, а также ионообменного материала – сополимера стирола и дивинилбензола. Средний диаметр гранул последнего достигает 60 нм. Он содержит фиксированные группы, в основном, четвертичные аммониевые основания. В качестве вспомогательной использована гетерогенная катионообменная мембрана МК-40, выпускаемая промышленно ОАО «Щекиноазот». Мембрана изготовлена методом горячего прессования смеси порошков полиэтилена низкого давления (инертное связующее) и ионообменной смолы КУ-2-8. Смолы изготовлены из сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола.

В экспериментах использовали дистиллированную воду (электропроводность  $0.5 \text{ мкСм см}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5.5$ ;  $25^\circ\text{C}$ ), а также твердый NaCl и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  квалификации ч. д. а. (производитель ОАО Вектон).

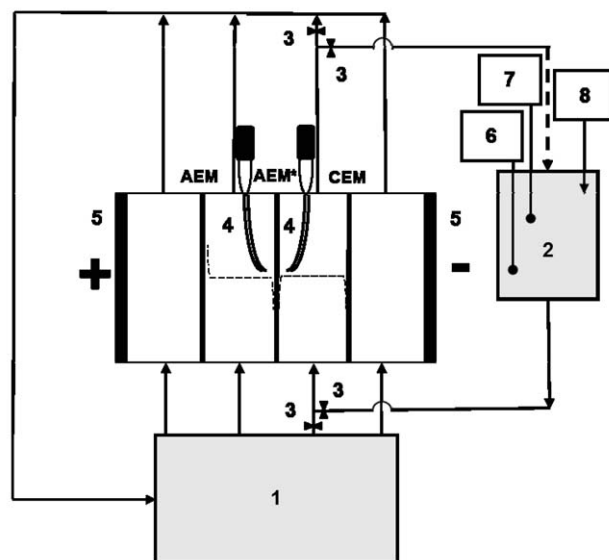
Перед проведением исследований все образцы мембран прошли стандартную солевую подготовку [15] и были уравновешены с 0.02 М растворами NaCl или  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Исследования проводили при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  в проточной четырехкамерной электрохимической ячейке с использованием электрохимического комплекса AutolabPGStat-100. Установка и ячейка подробно описаны в [16, 17]. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Межмембранное расстояние,  $h$ , составляло 6.6 мм; скорость потока 0.02 М раствора электролита,  $V$ , равнялась  $0.4 \text{ см с}^{-1}$ ; площадь поляризуемого участка –  $2 \times 2 \text{ см}^2$ .

Суммарные ВАХ измеряли в гальванодинамическом режиме при скорости развертки тока  $0.02 \text{ мА с}^{-1}$ . Рабочий раствор подавался во все камеры электрохимической ячейки из емкости (1) объемом  $5 \text{ дм}^3$  в циркуляционном режиме. Отклонения концентраций компонентов раствора от заданных значений в емкости (1) в процессе эксперимента не превышали 1 %.

Концентрационные зависимости парциальных токов противоионов получали в той же ячейке, что и суммарные ВАХ. Для этого канал обессоливания



**Рис. 1.** Принципиальная схема для получения суммарных и парциальных вольтамперных характеристик мембран, образующих канал обессоливания электролизатора (КО): 1 – питающая емкость; 2 – дополнительная емкость; 3 – вентили; 4 – капилляры Лuggина, соединенные с хлорсеребряными измерительными электродами; 5 – поляризующие платиновые электроды; 6 – рН метр; 7 – кондуктометр; 8 – бюретка с титрантом; АЕМ\* – исследуемая анионообменная мембрана (АХ); АЕМ, СЕМ – вспомогательные анионообменная (МА-41) и катионообменная (МК-40) мембраны

**[Fig. 1.** Scheme of installations for obtaining the total and partial current-voltage characteristics of membranes forming the desalination channel of the electrodialyzer: 1 – feed tank; 2 – additional tank; 3 – valves; 4 – Luggin–Haber capillaries connected to silver chloride electrodes; 5 – polarizing platinum electrodes; 6 – pH meter; 7 – conductometer; 8 – burette with titrant; АЕМ\* – investigated anion-exchange membrane (АХ); АЕМ, СЕМ – auxiliary anion-exchange (МА-41) and cation-exchange (МК-40) membranes]

электрохимической ячейки (КО) запитывали отдельно из дополнительной емкости (2). Переход от емкости (1) к емкости (2) осуществляли путем переключения вентилей (3).

Перед началом эксперимента тракт, состоящий из КО, емкости (2) и соединительных патрубков, заполняли 0.03 М раствором исследуемого электролита. Исследования проводили в том диапазоне концентраций электролита, когда можно пренебречь переносом через исследуемые мембраны ко-ионов [18] и продуктов диссоциации угольной кислоты, образующейся вследствие непрерывного растворения атмосферного углекислого газа в рабочем растворе [19]. В случае NaCl pH раствора равнялся  $5.60 \pm 0.02$ . В случае  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  pH раствора составлял  $4.42 \pm 0.02$ . Исходный объем раствора в тракте обессоливания равнялся  $0.10 \pm 0.02$  дм<sup>3</sup>; раствор циркулировал с линейной скоростью  $0.40 \pm 0.01$  см с<sup>-1</sup>. Объем, концентрация и скорость течения раствора были подобраны таким образом, чтобы обеспечить квазиравновесные условия обессоливания в течение всего эксперимента. В предварительных экспериментах [19] было установлено, что для обеспечения таких условий скорость уменьшения электропроводности раствора в емкости (2) после включения тока не должна превышать 1 %/мин.

Эксперимент проводили при постоянном заданном скачке потенциала между капиллярами Луггина (4), находящимися на расстоянии около 0.8 мм от каждой из поверхностей исследуемой мембраны (рис. 1). Силу тока в электрохимической ячей-

ке измеряли с интервалом 10 мин. Через те же промежутки времени регистрировали электропроводность ( $\kappa$ ), pH и температуру раствора в емкости (2) с помощью погружных датчиков, соединенных с кондуктометром Эксперт 002 и pH-метром Эксперт 001. pH раствора в емкости (2) поддерживали постоянным путём непрерывного добавления объема титранта (NaOH)  $\bar{V}_T$  заданной концентрации  $C_T$ . Все эксперименты были выполнены при температуре  $25 \pm 1$  °С.

В случае NaCl значения концентрации соли в емкости (2) рассчитывали, применяя второе приближение Дебая–Гюккеля, по специальной программе с использованием измеренных величин  $\kappa$  и pH.

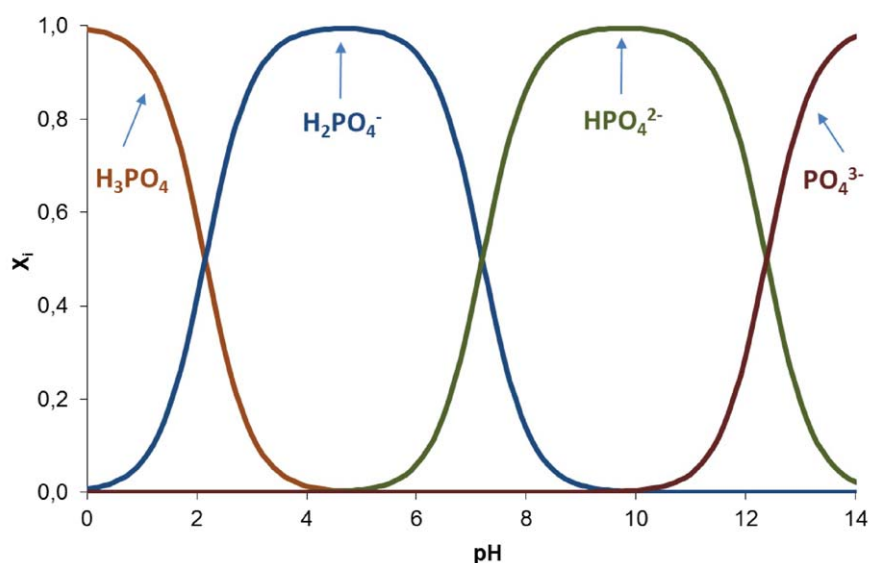
В случае  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  мольные доли каждого из компонентов раствора определяли с учетом химических равновесий реакций протолиза по первой, второй и третьей ступеням [20].

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.25 \cdot 10^{-3} \text{ М } (pK_1 = 2.12); \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.31 \cdot 10^{-8} \text{ М } (pK_2 = 7.21); \quad (2)$$

$$K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4.80 \cdot 10^{-13} \text{ М } (pK_3 = 12.34). \quad (3)$$

Зависимость состава фосфатсодержащего раствора (в мольных долях,  $X_i$ ) от pH среды, рассчитанная с использованием уравнений (1)–(3), представлена на рис. 2.



**Рис. 2.** Зависимость состава фосфатсодержащего раствора от pH среды, рассчитанная с использованием уравнений (1)–(3)

[Fig. 2. Dependence of the phosphate-containing solution composition on the pH of the medium calculated using equations (1)–(3)]

При заданном значении pH молярная доля однозарядного аниона ортофосфорной кислоты  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в емкости (2) в течение эксперимента равнялась 1.0. Для определения концентрации  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в емкости (2) в каждый момент времени использовали уравнение:

$$C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 3.2483 \cdot 10^{-10} \cdot \kappa^2 + 1.3249 \cdot 10^{-5} \cdot \kappa - 1.3856 \cdot 10^{-4}. \quad (4)$$

Это уравнение является результатом регрессионного анализа калибровочной кривой, которая была получена при температуре  $25 \pm 1^\circ \text{C}$  и pH  $4.42 \pm 0.02$ .

Схема потоков противоионов через исследуемую АОМ и вспомогательную КОМ канала обессоливания электродиализной ячейки представлены на рис. 3. Поскольку измерения осуществляются в разбавленных растворах, переносом коионов можно пренебречь.

Пунктирной стрелкой указан поток NaOH, добавляемый в дополнительную емкость (2) для поддержания постоянного значения pH на входе в канал обессоливания. Концентрация компонентов раствора в этой емкости изменяется из-за переноса ионов через мембраны КО в соседние камеры, а также вследствие добавления в эту емкость титранта. В случае NaCl материальный баланс для ионов  $i_{\text{tot}}$  в тракте обессоливания описывается уравнением:

$$\bar{V} \frac{dC}{dt} = - \frac{i_{\text{tot}} (T_i^{\text{KOM}} - T_i^{\text{АОМ}}) S n}{F} + C_T \frac{d\bar{V}_T}{dt}, \quad (5)$$

где  $T_i^{\text{KOM}}, T_i^{\text{АОМ}}$  – эффективные числа переноса противоиона  $i$  соответственно через катионо- и

анионообменную мембраны КО,  $(T_i^{\text{KOM}} - T_i^{\text{АОМ}})$  – выход по току для ионов  $i$ ;  $C$  – текущая концентрация соли (NaCl) в емкости (2);  $\bar{V}$  – объем раствора в тракте обессоливания (включая его объем в емкости, межмембранном пространстве КО и соединительных трубках);  $n$  – число камер обессоливания ( $n = 1$ );  $C_T$  и  $\bar{V}_T$  – концентрация и объем титранта (NaOH), добавляемого в емкость (2);  $S$  – площадь активной поверхности мембраны. Первый член правой части уравнения (5) описывает изменение концентрации ионов соли в емкости, вызванное электродиализным обессоливанием; второй член – добавлением титранта.

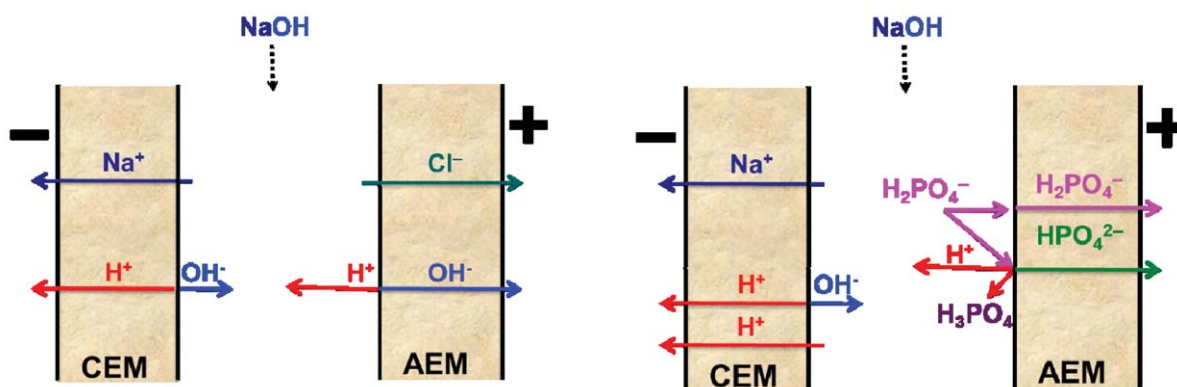
Коэффициент массопереноса, характеризующий скорость переноса противоиона через мембрану, определяется как

$$k_i = \frac{j_i}{C} = \frac{i_i}{z_i F C} = \frac{i_{\text{tot}} T_i}{z_i F C}, \quad (6)$$

где  $z_i$  и  $i_i$  соответственно, зарядовое число и парциальная плотность тока противоиона соли через исследуемую мембрану,  $i_{\text{tot}}$  суммарная плотность тока. В случае, когда переносом коионов соли (NaCl) через исследуемые мембраны можно пренебречь, из уравнения (5) с учетом определения (6) найдем:

$$\frac{i_{\text{Na}^+}^{\text{KOM}}}{F} = j_{\text{Na}^+}^{\text{KOM}} \approx - \frac{\bar{V}}{S} \frac{dC}{dt} + \frac{C_T}{S} \frac{d\bar{V}_T}{dt}. \quad (7)$$

Уравнение (7) справедливо для того из ионов NaCl, который добавляется в емкость (2) вместе с титрантом: для ионов  $\text{Na}^+$  (КОМ), если добавляется NaOH (случай подкисления обессоливаемого рас-



**Рис. 3.** Потоки противоионов через исследуемую АОМ и вспомогательную КОМ, образующих канал обессоливания электродиализной ячейки при прокачке через КО раствора NaCl (а) или  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (б). Пунктирной стрелкой указан поток NaOH, добавляемый в дополнительную емкость (2) для поддержания постоянного значения pH на входе в канал обессоливания

[Fig. 3. Counter ions flows through the investigated AEM and auxiliary CEM forming the desalting channel of the electrodesalination cell at pumping NaCl (a) or  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (b). The dashed arrow indicates the flow of NaOH added to the additional tank (2) to maintain a constant pH at the inlet to the desalting channel]

твора), или для ионов  $\text{Cl}^-$  (АОМ), если добавляется  $\text{HCl}$  (случай подщелачивания обессоливаемого раствора). В рассматриваемом случае – это катионообменная мембрана.

Парциальная плотность тока для иона  $\text{H}^+$  определяется как:

$$i_{\text{H}^+}^{\text{КОМ}} = i_{\text{tot}} - i_{\text{Na}^+}^{\text{КОМ}}. \quad (8)$$

Для иона соли, который не добавляется вместе с титрантом, уравнение для расчета парциальной плотности тока противоиона имеет вид:

$$\frac{i_{\text{Cl}^-}^{\text{АОМ}}}{F} = j_{\text{Cl}^-}^{\text{АОМ}} \approx -\frac{\bar{V}}{S} \frac{dC}{dt}. \quad (9)$$

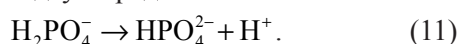
Уравнение для расчета парциальной плотности тока ионов гидроксила через АОМ идентично уравнению (8):

$$i_{\text{OH}^-}^{\text{АОМ}} = i_{\text{tot}} - i_{\text{Cl}^-}^{\text{АОМ}}. \quad (10)$$

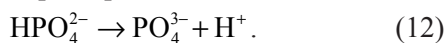
В случае прокачивания через КО раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  расчет парциальных токов ионов натрия и протонов через КОМ осуществляется по уравнениям (7) и (8).

Для АОМ уравнения материального баланса составлены в предположении, что убыль анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  из тракта обессоливания в основном вызвана их переносом через анионообменную мембрану; уменьшение анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  вследствие образования ортофосфорной кислоты в примембранном растворе (рис. 3б) пренебрежимо мало. Потоком ионов гидроксила через АОМ в исследованном диапазоне плотностей тока можно пренебречь.

Внутри мембраны однозарядные анионы трансформируются в двухзарядные:



С увеличением суммарной плотности тока число переноса двухзарядных ионов растет, а однозарядных – уменьшается. При токах, для которых  $T_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0$ , фосфор через АОМ переносится в виде двухзарядных и трехзарядных ионов:



В основу сделанных допущений положены результаты математического моделирования переноса  $\text{HPO}_4^{2-}$  и продуктов протолиза этого аниона в условиях протекания электрического тока. Модель предполагает, что реакции протонирования-депротонирования амфолита идут как внутри мембраны, так и в пограничных с ней диффузионных слоях заданной толщины; протекание электрического тока не приводит к сдвигу химических равновесий; соблюдается ионообменное равновесие между составом мембраны и прилегающего к ней

раствора. Результаты математического моделирования с использованием этой модели изложены в работе [14].

Расчет был произведен следующим образом. В первом случае, при токах, для которых перенос заряда через мембрану осуществляется ионами  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ , соблюдаются уравнения:

$$j_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = j_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{АОМ}} + j_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{АОМ}}, \quad (13)$$

$$i_{\text{tot}} = i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{АОМ}} + i_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{АОМ}}. \quad (14)$$

Здесь  $j_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  – это плотность потока однозарядных анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , поступающих из раствора к границе АОМ/раствор;  $j_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{АОМ}}$ ,  $j_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{АОМ}}$  и  $i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{АОМ}}$  и  $i_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{АОМ}}$  – плотности потоков и парциальных токов однозарядных и образовавшихся по уравнению (11) двухзарядных анионов ортофосфорной кислоты в анионообменной мембране.

С учетом определения (6) и значений зарядовых чисел противоионов уравнение (13) можно привести к виду:

$$i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{АОМ}} + \frac{1}{2} i_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{АОМ}}. \quad (15)$$

Решение системы уравнений (14), (15) дает:

$$i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{АОМ}} = 2i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - i_{\text{tot}}, \quad (16)$$

$$i_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{АОМ}} = 2(i_{\text{tot}} - i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}). \quad (17)$$

В случае, когда перенос заряда через мембрану осуществляется ионами  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ , уравнения переноса приобретают вид:

$$i_{\text{tot}} = i_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{АОМ}} + i_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{АОМ}}, \quad (18)$$

$$i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{1}{2} i_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{АОМ}} + \frac{1}{3} i_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{АОМ}}. \quad (19)$$

Парциальная плотность тока для ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  определяется как:

$$i_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{АОМ}} = 6i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - 2i_{\text{tot}}, \quad (20)$$

$$i_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{АОМ}} = 3i_{\text{tot}} - 6i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}. \quad (21)$$

При более высоких скачках потенциала, когда все двухзарядные анионы ортофосфорной кислоты трансформируются в трехзарядные ( $T_{\text{HPO}_4^{2-}} = 0$ ), ток через мембрану переносится за счет ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{OH}^-$ . Этот перенос описывается уравнениями:

$$i_{\text{tot}} = i_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{АОМ}} + i_{\text{OH}^-}^{\text{АОМ}}, \quad (22)$$

$$i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{1}{3} i_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{АОМ}}. \quad (23)$$

Из уравнений (22), (23) следует:

$$i_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{АОМ}} = 3i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}, \quad (24)$$

$$i_{\text{OH}^-}^{\text{АОМ}} = i_{\text{tot}} - 3i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}. \quad (25)$$

Во всех трех случаях значение  $i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  нетрудно найти по изменению концентрации дигидрофосфата натрия в тракте обессоливания:

$$i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \approx -\frac{F\bar{V}}{S} \frac{dC}{dt}. \quad (26)$$

Предельные токи, которые могут быть достигнуты в отсутствии сопряженных эффектов концентрационной поляризации, рассчитаны по уравнению Левека, полученному в рамках конвективно-диффузионной модели [21]:

$$i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1.47 \frac{FDC}{h(T_i - t_i)} \left( \frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3}, \quad (27)$$

где  $L$  – длина пути обессоливания;  $C$  – молярная концентрация электролита на входе в КО;  $D$  – коэффициент диффузии электролита при бесконечном разбавлении;  $t_i$  – электромиграционное число переноса однозарядного противоиона соли в растворе;  $T_i$  – число переноса однозарядного противоиона соли в мембране, которое принято равным единице.

Чтобы минимизировать вклад в суммарные и парциальные ВАХ явлений, не связанных с концентрационной поляризацией, вместо суммарного скачка потенциала  $\Delta\phi$  использовали приведённый скачок потенциала  $\Delta\phi'$  [22]:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - i_{\text{tot}} R_{\text{ef}}. \quad (28)$$

Здесь эффективное сопротивление мембранной системы  $R_{\text{ef}}$  (Ом·см<sup>2</sup>) включает в себя омическое сопротивление пространства (мембрана+раствор) между измерительными электродами, а также диффузионное сопротивление межфазных границ, обедненного и обогащенного диффузионных слоев [16, 17]. Величину  $R_{\text{ef}}$  находили экстраполяцией начального участка ВАХ, представленной в координатах  $i_{\text{tot}} - \phi / \Delta i_{\text{tot}}$ , к  $i_{\text{tot}} \rightarrow 0$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлены кинетические зависимости плотности тока в электрохимической ячейке, концентрации  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в емкости (2) и объема добавляемого в эту емкость  $\text{NaOH}$ . Эти данные получены в системе  $\text{AX}/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  при заданном скачке потенциала  $\Delta\phi = 1.25$  В. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошными линиями – результаты регрессионного анализа этих данных. Уравнения, полученные в результате этого анализа, приведены рядом с кривыми. Эти уравнения использованы для расчета концентрационных зависимостей парциальных плотностей тока анио-

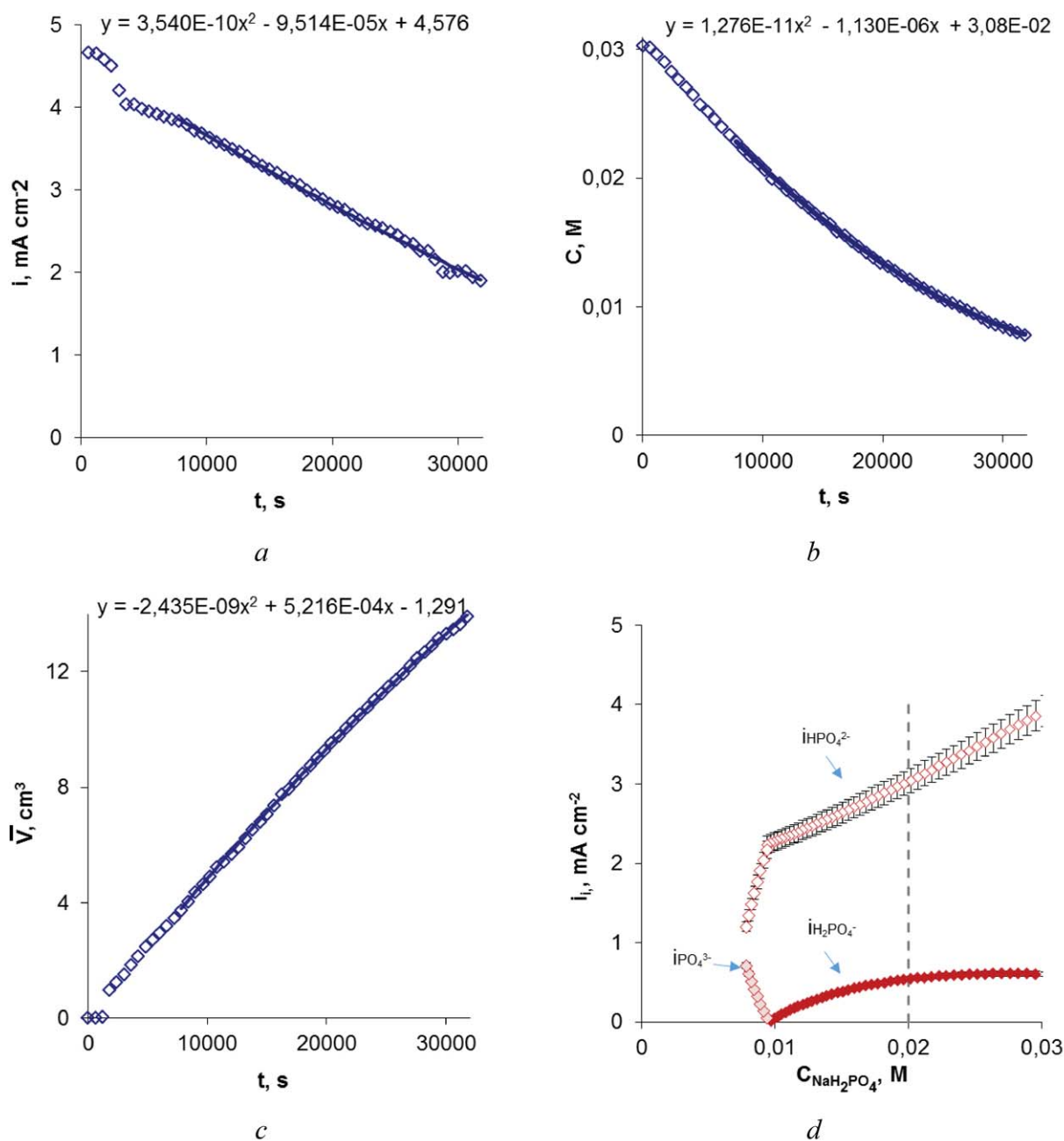
нов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  через мембрану АХ (рис. 4d). Аналогичные зависимости получены и для системы  $\text{AX}/\text{NaCl}$ .

На рис. 5 представлены суммарные и парциальные ВАХ мембраны АХ, полученные в 0.02 М растворах  $\text{NaCl}$  (a) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (b).

В первые 60–100 минут после включения электрического тока идет установление концентрационных профилей в мембранном пакете электрохимической ячейки. Именно этот процесс является причиной флуктуаций экспериментальных данных, наблюдаемых на рис. 4a–4c на этом отрезке времени. При более продолжительном времени осуществления эксперимента отклонения экспериментальных данных от линии тренда являются незначительными, что свидетельствует об установлении в исследуемой системе квазистационарного состояния.

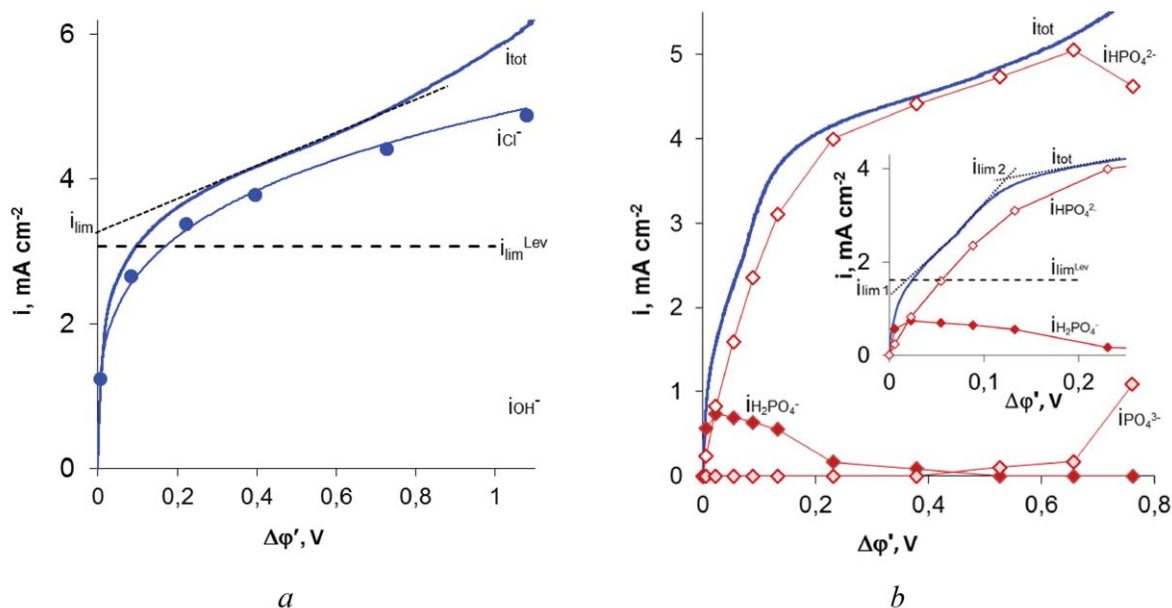
В случае  $\text{NaCl}$  формы суммарной и парциальных ВАХ (рис. 5a) не отличаются от описанных во многих работах, например, в [23, 24]. Суммарная ВАХ имеет одно наклонное плато. Пересечение касательной к этому плато с осью ординат дает значение предельного тока  $i_{\text{lim}}$ . Величина этого тока оказывается выше значения, рассчитанного по уравнению Левека,  $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ . Причиной этого превышения является развитие равновесной электроконвекции у геометрически неоднородной поверхности АХ [25]. Конвективные вихри, которые доставляют более концентрированный раствор из глубины диффузионного слоя к границе АХ/раствор, способствуют росту парциального тока ионов хлора и при токах выше предельного. Еще одной причиной роста  $i_{\text{Cl}^-}$  является эффект экзальтации предельного тока [26], вызванный появлением в примембранном растворе ионов водорода, которые являются продуктом каталитической диссоциации воды на фиксированных группах АХ [27]. Парциальная плотность тока ионов  $\text{H}^+$ , которые поступают в раствор, равна парциальной плотности тока ионов гидроксила,  $i_{\text{OH}^-}$ , через исследуемую анионообменную мембрану (рис. 5a). В исследованном диапазоне скачков потенциала  $0 < \Delta\phi' = 1.1$  В ( $0 < \Delta\phi = 2.2$  В) вклад  $i_{\text{OH}^-}$  в суммарную плотность тока не превышает 17 %; электрический заряд в основном переносится противоионами хлора.

На суммарной ВАХ мембраны АХ в растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  регистрируется два плато. Экстраполяция касательной к первому из них на ось ординат дает значение плотности тока ( $i_{\text{lim}1}$ ), которое немного ниже  $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ , рассчитанного по конвективно-диффузионной модели. При скачке потенциала, кото-



**Рис. 4.** Кинетические зависимости суммарной плотности тока в электрохимической ячейке (а), концентрации  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в емкости (2) (b), объема добавляемого в эту емкость раствора  $\text{NaOH}$  (с), а также концентрационные зависимости парциальных плотностей тока анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  через мембрану АХ, которые найдены с использованием данных, представленных на рис. (а), (b), (с);  $\Delta\phi = 1.25$  В. Пунктир на рис. (d) соответствует концентрации раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  на входе в КО, равной 0.02 М

[Fig. 4. Kinetic dependences of the total current density in an electrochemical cell (a),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  concentration in the tank (2) (b), volume of  $\text{NaOH}$  solution added to this tank (c), as well as the concentration dependences of the partial current densities of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{HPO}_4^{2-}$  anions through the AX membrane which are found using the data presented in Fig. (a), (b), (c);  $\Delta\phi = 1.25$  V. The dotted line in Fig. (d) corresponds to the 0.02 M concentration of the  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  solution at the entrance to the desalting channel]



**Рис. 5.** Суммарные и парциальные вольтамперные характеристики мембраны АХ, полученные в 0.02 М растворах NaCl (а) и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (б)

[Fig. 5. The total and partial current-voltage characteristics of the AX membrane, obtained in 0.02 M solutions of NaCl (a) and NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (b)]

рый соответствует этому току, достигается максимальное значение парциального тока по анионам H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Дальнейший рост скачка потенциала ведет к снижению  $i_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  и быстрому нарастанию парциальной плотности тока по двухзарядным противоионам  $i_{\text{HPO}_4^{2-}}$ . Замедление этого роста имеет место вблизи  $i_{\text{lim}2}$ . Значение  $i_{\text{lim}2}$ , найденное по точке пересечения касательных ко второму плато и участку роста тока, который следует за первым плато, в 2.2 раза превышает  $i_{\text{lim}1}$ . При скачках потенциала, соответствующих второму плато, доминирующую роль в переносе электрического заряда играют двухзарядные анионы HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Следующий за участком второго плато рост скачка потенциала обусловлен участием в переносе заряда анионов PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Полученные экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с результатами расчетов, представленных в [14]. Согласно этим расчетам первому предельному току  $i_{\text{lim}1}$  соответствует состояние мембранной системы, характеризующееся достижением минимальной концентрации NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в растворе, граничащем с АОМ. Снижение концентрации NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в растворе, граничащем с АОМ, стимулирует доннановское исключение из мембраны протонов, которые образуются в ней по реакции (11). Поэтому доля электрического заряда, переносимого двухзарядными анионами HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, растет. Второй предельный ток достигается, когда все однозарядные анионы H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> в граничащем с раство-

ром слое мембраны депротонируются и превращаются в двухзарядные HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Он обусловлен тем, что прирост скачка потенциала при  $i_{\text{tot}} > i_{\text{lim}2}$  лимитируется доставкой протонов, которые образуются по реакции (11) из глубины мембраны к границе АХ/обедненный диффузионный слой. Увеличение скачка потенциала до некоторых критических значений приводит либо к депротонированию HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> с образованием трехзарядных ионов PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, либо к генерации ионов H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> с участием фиксированных групп на границе мембрана/раствор.

Следует заметить, что реальный поток фосфора через АОМ равен потоку дигидрофосфат ионов  $j_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  в растворе у поверхности мембраны. Также как и в случае NaCl, он может быть увеличен за счет сопряженной конвекции раствора, а также эффекта экзальтации предельного тока. Разница заключается в том, что источником протонов становятся реакции (11), (12), которые протекают в мембране.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование предложенной методики позволило найти зависимости парциальных токов анионов ортофосфорной кислоты от скачка потенциала для анионообменной мембраны АХ. Эта мембрана вместе с катионообменной мембраной МК-40 образовывала канал, в котором осуществлялось обессоливание 0.02 М раствора NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Сопоставление этих зависимостей с суммарными вольтамперными характеристиками АХ в 0.02 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и результатами расчетов, сделанных в работе [14], приводит к следующим выводам. Отличия формы ВАХ, полученных в этом растворе, от измеренных в 0.02 М растворе  $\text{NaCl}$ , обусловлены тем, что попадая из раствора в мембрану, однозарядный анион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  частично или полностью депротонируется с образованием многозарядных анионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Следствием этого процесса является наличие не одного (как в системе АХ/ $\text{NaCl}$ ), а двух предельных токов. Перенос многозарядных анионов ортофосфорной кислоты регистрируется во всем исследованном диапазоне скачков потенциала. При  $i_{\text{tot}} > i_{\text{lim}2}$  электрический заряд в мембране переносится преимущественно этими ионами. Протоны, которые появляются в прилегающем к мембране слое раствора, вследствие депротонирования анионов ортофосфорной кислоты в мембране, по-видимому, являются причиной эффекта экзальтации предельного тока, который способствует росту реального потока фосфора через мембрану при  $i_{\text{tot}} > i_{\text{lim}1}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 16-48-230852 рег\_а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chin J. P., McGrath J. W., Quinn J. P. // *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2016, vol. 31, pp. 50–57.
- Duhamel S., Björkman K. M., Repeta D. J., Karl D. M. // *Prog. Oceanography*, 2017, vol. 151, pp. 261–274.
- Liu R., Wang Y., Wu G., Luo J., Wang S. // *Chem. Eng. J.*, 2017, vol. 322, pp. 224–233.
- Mondor M., Masse L., Ippersiel D., Lamarche F., Massé D. I. // *Bioresour. Technol.*, 2008, vol. 99, № 15, pp. 7363–7368.
- Xie M., Shon H. K., Gray S. R., Elimelech M. // *Water Res.*, 2016, vol. 89, pp. 210–221.
- Viader R. P., Jensen P. E., Ottosen L. M., Ahrenfeldt J., Hauggaard-Nielsen H. // *Waste Manage.*, 2017, vol. 60, pp. 211–218.
- Tran A. T. K., Zhang Y., Lin J., Mondal P., Ye W., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B. // *Sep. Purif. Technol.*, 2015, vol. 141, pp. 38–47.
- Rottiers T., Van der Bruggen B., Pinoy L. // *J. Membrane Sci.*, 2017, vol. 541, pp. 550–557.
- Couto N., Guedes P., Ferreira A. R., Teixeira M. R., Mateus E. P., Ribeiro A. B. // *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 181, pp. 200–207.
- Novalin S., Kongbangkerd M., Reisinger S. // *Sep. Purif. Technol.*, 2017, vol. 182, pp. 224–229.
- Lide D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, New York, 1995.
- Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V. // *J. Membrane Sci.*, 2015, vol. 479, pp. 28–38.
- Васильева В. И., Воробьева Е. И. // *Журн. физ. хим.*, 2012, т. 86, № 11, с. 1852–1858.
- Belashova E. D., Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Sistat P., Pourcelly G. // *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 542, pp. 177–185.
- ГОСТ 17553-72. Мембраны ионообменные. Методы подготовки к испытанию. М.: Издательство стандартов, 1972, 4 с.
- Belashova E. D., Melnik N. A., Pismenskaya N. D., Shevtsova K. A., Nebavsky A. V., Lebedev K. A., Nikonenko V. V. // *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, pp. 412–423.
- Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Белова Е. И., Лопаткова Г. Ю., Систа Ф., Пурсели Ж., Ларше К. // *Электрохимия*, 2007, т. 43, № 3, с. 325–345.
- Шельдешов Н. В., Ганыч В. В., Заболоцкий В. И. // *Электрохимия*, 1991, т. 27, № 10, с. 1245–1249.
- Lactionov E. V., Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Zabolotsky V. I. // *Desalination*, 2002, vol. 152, pp. 101–116.
- Roques H. // *Fondements Theoriques du Traitement Chimique des Eaux* (2 vols). Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1990.
- Newman J. S. *Electrochemical Systems*. New York, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1973, 309 p.
- Rösler H.-W., Maletzki F., Staude E. // *J. Membr. Sci.*, 1992, vol. 72, pp. 171–179.
- Krol J. J., Wessling M., Strathmann H. // *J. Membr. Sci.*, 1999, vol. 162, pp. 145–154.
- Nikonenko V., Kovalenko A., Urtenov M., Pismenskaya N., Han J., Sistat P., Pourcelly G. // *Desalination*, 2014, vol. 342, pp. 85–106.
- Никоненко В. В., Мареев С. А., Письменская Н. Д., Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртенов М. Х., Пурсели Ж. // *Электрохимия*, 2017, т. 53, № 10, с. 1266–1289.
- Харкац Ю. И. // *Электрохимия*, 1985, т. 21, № 7, с. 974–977.
- Simons R. // *Nature*, 1979, vol. 280, pp. 824–826.

## TOTAL AND PARTIAL CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF ANION-EXCHANGE MEMBRANES IN NaCl AND $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ SOLUTIONS

©2017 K. A. Tsygurina, O. A. Rybalkina, E. D. Melnikova, N. D. Pismenskaya

Kuban State University, 149 Stavropolskaya str., 350040 Krasnodar, Russia  
e-mail: n\_pismen@mail.ru

Received 15.11.2017

**Abstract.** Anions of phosphoric acid are nutrients. They are necessary for people, animals or plants to ensure normal life. The combination of biochemical and various membrane methods with electrodialysis as a finishing step for selective extraction and concentration of nutrients has already proved its economic and environmental feasibility. The complexity of experimental and theoretical studies of the phosphate transfer mechanisms in systems with ion-exchange membranes is because the amphoteric properties of this substance.

This work is aimed to investigate the transfer mechanisms in the desalting channels of electrodialyzers containing  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  solution. The object of the study is the homogeneous anion exchange membrane AX in a 0.02 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  solution.

Due to the protonation-deprotonation reactions of the dihydrogen phosphate anion, the last can be transformed into hydrogen phosphate and phosphate anions with the formation of protons and hydroxyl ions, which can participate in the charge transfer in the AX/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  system. As a result, the transport of phosphates in systems with ion-exchange membranes is characterized by anomalous (in comparison with NaCl solutions) concentration dependences of electrical conductivity, diffusion permeability, and current-voltage characteristics, which have two plateaus.

In this paper, we propose a simple method that allows us to determine the partial currents and transport numbers of counter ions through the anion exchange membrane, and to estimate the number of protons coming from the membrane boundary into the desalting channel of the electrodialyzer in the under-limiting and over-limiting current modes.

Using this method, it was found that the transformation of single-charged anions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  in the membrane first into double-charged  $\text{HPO}_4^{2-}$  and then into triple-charged  $\text{PO}_4^{3-}$  ions causes differences in the shape of the total current-voltage characteristics in comparison with obtained in NaCl solutions.

**Keywords:** electrodialysis, anion exchange membrane, ampholytes, total and partial current-voltage characteristics.

### ACKNOWLEDGEMENTS

*The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 16-48-230852 reg\_a.*

### REFERENCES

1. Chin J. P., McGrath J. W., Quinn J. P. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2016, vol. 31, pp. 50–57. DOI: 10.1016/j.cbpa.2016.01.010
2. Duhamel S., Björkman K. M., Repeta D. J., Karl D. M. *Prog. Oceanography*, 2017, vol. 151, pp. 261–274. DOI: 10.1016/j.pocean.2016.12.007
3. Liu R., Wang Y., Wu G., Luo J., Wang S. *Chem. Eng. J.*, 2017, vol. 322, pp. 224–233. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.149
4. Mondor M., Masse L., Ippersiel D., Lamarche F., Massé D. I. *Bioresour. Technol.*, 2008, vol. 99, no. 15, pp. 7363–7368. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.12.039
5. Xie M., Shon H. K., Gray S. R., Elimelech M. *Water Res.*, 2016, vol. 89, pp. 210–221. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.045
6. Viader R. P., Jensen P. E., Ottosen L. M., Ahrenfeldt J., Hauggaard-Nielsen H. *Waste Manage.*, 2017, vol. 60, pp. 211–218. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.11.030
7. Tran A. T. K., Zhang Y., Lin J., Mondal P., Ye W., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, vol. 141, pp. 38–47. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.11.017
8. Rottiers T., Van der Bruggen B., Pinoy L. *J. Membrane Sci.*, 2017, vol. 541, pp. 550–557. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.07.042
9. Couto N., Guedes P., Ferreira A. R., Teixeira M. R., Mateus E. P., Ribeiro A. B. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 181, pp. 200–207. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.04.081

10. Novalin S., Kongbangkerd M., Reisinger S. *Sep. Purif. Technol.*, 2017, vol. 182, pp. 224–229. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.03.052
11. Lide D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, New York, 1995.
12. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V. *J. Membrane Sci.*, 2015, vol. 479, pp. 28–38. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.01.015
13. Vasil'eva V. I., Vorob'eva V. I. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 86, pp. 1852. DOI: 10.1134/S0036024412110271
14. Belashova E. D., Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Sistat P., Pourcelly G. *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 542, pp. 177–185. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.08.002
15. GOST 17553-72. *Ion Exchange Membranes. Methods of Preparation for the Test*. Moscow, Publishing House of Standards, 1972, 4 p.
16. Belashova E. D., Melnik N. A., Pismenskaya N. D., Shevtsova K. A., Nebavsky A. V., Lebedev K. A., Nikonenko V. V. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, pp. 412–423. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.10.077
17. Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Sistat Ph., Pourcelly G., Larchet C. *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43. No. 3. pp. 307–327. DOI: 10.1134/S102319350703010X
18. Sheldeshov N. V., Ganych V. V., Zabolotsky V. I. *Russ. J. Electrochem.*, 1991, vol. 27, no. 10, pp. 1245–1249.
19. Laktionov E. V., Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Zabolotsky V. I. *Desalination*, 2002, vol. 152, pp. 101–116. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00988-8
20. Roques H. *Fondements Theoriques du Traitement Chimique des Eaux* (2 vols). Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1990.
21. Newman J. S. *Electrochemical Systems*. New York, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1973, 309 p.
22. Rösler H.-W., Maletzki F., Staude E. *J. Membr. Sci.*, 1992, vol. 72, pp. 171–179. DOI: 10.1016/0376-7388(92)85010-G
23. Krol J. J., Wessling M., Strathmann H. *J. Membr. Sci.*, 1999, vol. 162, pp. 145–154. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00133-7
24. Nikonenko V., Kovalenko A., Urtenov M., Pismenskaya N., Han J., Sistat P., Pourcelly G. *Desalination*, 2014, vol. 342, pp. 85–106. DOI: 10.1016/j.desal.2014.01.008
25. Nikonenko V. V., Mareev S. A., Pismenskaya N. D., Uzenova A. M., Kovalenko A. V., Urtenov M. H., Pourcelly G. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 10, pp. 1122–1144. DOI: 10.1134/S1023193517090099
26. Kharkats Yu. *Sov. Electrochem.*, 1985, vol. 21, no. 7, pp. 917–920. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0022085954&partnerID=40&md5=b25c1079ed70bec7d092c502fd5c2794>
27. Simons R. *Nature*, 1979, vol. 280, pp. 824–826. DOI: 10.1016/0013-4686(84)87040-1

---

Цыгурина Ксения Алексеевна – магистрант, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: nepovinoventie@bk.ru

Рыбалкина Олеся Алексеевна – магистрант, лаборант кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: olesia93rus@mail.ru

Мельникова Екатерина Дмитриевна – к. х. н., с. н. с., Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: ekaterinabelashova23@gmail.ru

Письменская Наталья Дмитриевна – д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573; e-mail: n\_pismen@mail.ru

Tsygurina Ksenia A. – graduate student, Kuban State University; ph.: (861)2199573, e-mail: nepovinoventie@bk.ru

Rybalkina Olesya A. – graduate student, Laboratory Assistant of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: (861)2199573, e-mail: olesia93rus@mail.ru

Melnikova Ekaterina D. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Kuban State University; ph.: (861)2199573, e-mail: ekaterinabelashova23@gmail.ru

Pismenskaya Natalia D. – Dr. Sci. (Chem.), Professor of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: (861)2199573, e-mail: n\_pismen@mail.ru