

УДК 544.62

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПУЛЬСИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА СРЕДНЮЮ ПЛОТНОСТЬ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОМ ОБЕССОЛИВАНИИ ФОСФАТСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА

© 2022 г. О. А. Рыбалкина<sup>а</sup>, \*, К. В. Солонченко<sup>а</sup>,  
Д. Ю. Бутыльский<sup>а</sup>, В. В. Никоненко<sup>а</sup>, Н. Д. Письменская<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, Россия

\*e-mail: olesia93rus@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2022 г.

После доработки 18.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Впервые исследовано влияние параметров пульсирующего электрического поля (ПЭП) на значения средних за период плотностей тока при электродиализном обессоливании растворов дигидрофосфата натрия. Показано, что в случае растворов дигидрофосфата натрия закономерности воздействия ПЭП в целом совпадают с известными для растворов сильных электролитов. С использованием визуализации электроконвективных течений в обедненном растворе у поверхности анионообменной мембраны установлено, что наблюдаемая разница в поведении мембранных систем обусловлена ослаблением электроконвекции в фосфат содержащих растворах. Высказана гипотеза, что еще одной причиной наблюдаемых отличий является воздействие ПЭП на депротонирование анионов  $H_2PO_4^-$  при их попадании в объем анионообменной мембраны.

**Ключевые слова:** пульсирующее электрическое поле, электродиализ, фосфаты, электроконвекция

**DOI:** 10.31857/S2218117222060074

### ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ (ЭД), является перспективным методом для извлечения анионов фосфорной кислоты из промышленных [1, 2] и животноводческих [3] стоков, а также из фильтратов мусорных полигонов [4]. Эти же анионы присутствуют в молочной сыворотке, деминерализация которой с применением ЭД стала уже коммерческой технологией [5]. Известно, что использование классического ЭД, когда процесс осуществляют при постоянном токе, зачастую приводит к генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов с участием фиксированных групп [6] и к фаулингу (засорению) ионообменных мембран (ИОМ) [7] органическими компонентами перерабатываемых жидких сред, а также к образованию органических и неорганических осадков на их поверхности. Эти явления приводят к деградации ИОМ, увеличивают энергозатраты и снижают производительность ЭД процессов [8, 9].

Для борьбы с такими нежелательными явлениями чаще всего используют реверсивный электродиализ (ЭДР) [10–12]. Этот метод известен с 70-х гг. прошлого века [12]. Он заключается в периодическом изменении направления электрического поля (переполосовке электродов) и одновременном изменении направления гидравлических потоков в ЭД аппарате. В этом случае камеры

концентрирования ЭДР становятся камерами обессоливания и наоборот. Такой прием способствует частичному или полному удалению осадков с поверхности ИОМ. В то же время применение ЭДР приводит к значительным потерям ценных целевых компонентов.

Ю.В. Карлин и В.Н. Кропотов [13] в 1995 г. предложили использовать в ЭД пульсирующее электрическое поле (ПЭП), в котором электрические импульсы постоянного тока чередуются с паузой, в течение которой ток равен нулю. Исследования последних лет позволяют заключить, что воздействие ПЭП в какой-то мере сходно с наблюдаемым в случае ЭДР. Во время паузы (когда ток равен нулю) обедненный и обогащенный диффузионные пограничные слои (ДПС) в растворе у поверхности ИОМ частично релаксируют (“размываются”). Приповерхностные концентрации электролитов со стороны обогащенного ДПС – уменьшаются, т.е. выходят из “опасной зоны”, в которой достигается локальное превышение произведения растворимости некоторых солей, вызывающее осадкообразование [14]. Приповерхностные концентрации электролитов со стороны обедненного ДПС увеличиваются, вызывая ослабление генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов на границе ИОМ/обедненный раствор. Локальные сдвиги рН у поверхности ИОМ по сравнению с объемом

раствора снижаются, что ведет к ослаблению электростатических взаимодействий некоторых отравляющих веществ, например, белков [15] с поверхностью ИОМ, а также к растворению некоторых (чувствительных к pH) осадков [9]. Кроме того, колебания приповерхностной концентрации электролитов создают электрическую неоднородность, которая способствует более быстрому (и более интенсивному), чем в случае непрерывного протекания электрического тока, развитию электроконвекции [16]. Последняя перемешивает обедненный раствор, обеспечивая дополнительную доставку целевого компонента к поверхности ИОМ и препятствуя осадкообразованию. Формирование и релаксация концентрационных профилей вблизи ИОМ является динамическим процессом. Поэтому соотношение длительности периодов импульса электрического поля и паузы (скважность), а также амплитуда этих импульсов во многом определяют количество переносимых зарядов, энергопотребление и эффективность противодействия фаулингу ИОМ [17–20].

Применение ПЭП не требует каких-либо изменений в режимах и направлении гидравлических потоков, что исключает потери целевого продукта и упрощает гидравлическую схему ЭД установок. Эти преимущества заставляют все большее количество исследователей применять ПЭП при ЭД многокомпонентных растворов для деминерализации молочной сыворотки, очистки воды от побочных продуктов в нефтегазовой промышленности и др. [21–23].

Заметим, что механизмы воздействия ПЭП на массоперенос и энергозатраты в основном исследовались применительно к растворам сильных электролитов [9, 24, 25]. Вместе с тем в последнее время появляется все больше исследований, согласно которым оптимальные параметры ПЭП во многом зависят от природы веществ, находящихся в перерабатываемом растворе. Например, Lettau и соавторы показали [23], что при деминерализации сладкой молочной сыворотки высокочастотный режим ПЭП, в котором длительность импульса тока и паузы в цикле составляет 0.1 с – 0.1 с (5 Гц), препятствует осадкообразованию солей кальция и магния у поверхности катионообменной мембраны (КОМ) и требует почти такого же времени, включая продолжительность пауз между импульсами тока, что и режим непрерывного постоянного тока для достижения конечной скорости деминерализации 70%. Такой режим ПЭП был признан более предпочтительным по сравнению с режимом 1 с – 1 с, при котором электроконвективные вихри в растворе у поверхности КОМ успевали “рассосаться” в период паузы. В случае безреагентного подкисления казеинат содержащих растворов, осуществляемого ЭД с биполярными мембранами, режим ПЭП 10 с–50 с в комбинации с увеличением скорости прокачки ра-

бочего раствора обеспечивает минимальный фаулинг поверхности катионообменного слоя биполярной мембраны [26].

Несмотря на быстро возрастающее количество публикаций и расширение объектов исследований, открытым остается вопрос и об энергозатратах, требующихся для реализации ЭД в режиме ПЭП [27]. Некоторые исследователи считают, что применение ПЭП для достижения заданной деминерализации растворов приводит к снижению потребления энергии [28, 29] или, по крайней мере, остается на том же уровне [23], что и в случае классического ЭД. Согласно другим работам [30, 31] суммарные энергозатраты (и время, требующееся для деминерализации), значительно увеличиваются.

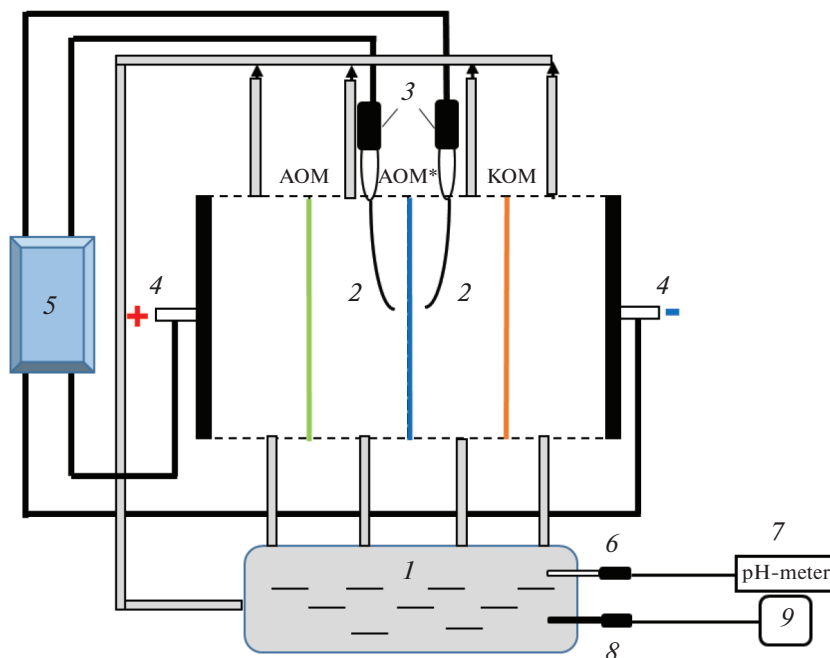
Заметим, что многие из перерабатываемых с применением ПЭП жидких сред (молочные сыворотки, бычий сывороточный альбумин, прошедшие предварительную обработку жидкие дижестаты (остатки после анаэробного сбраживания био-разлагаемого сырья) продуктов жизнедеятельности человека и животных [32–35]) содержат кислотные остатки фосфорной кислоты. Известно, что поведение фосфатов в системах с ионообменными мембранами в значительной мере отличается от поведения сильных электролитов [36, 37]. Вместе с тем воздействие ПЭП на массоперенос в растворах, которые содержат только соли фосфорной кислоты, пока никем не исследовалось.

Целью данной работы является изучение воздействия параметров ПЭП на средние за период значения плотностей тока при электродиализном обессоливании раствора дигидрофосфата натрия. Впервые для интерпретации полученных результатов привлечены экспериментальные данные по воздействию непрерывного электрического поля и ПЭП на степень развития электроконвекции, а также известные из предшествующих исследований сведения о механизмах переноса фосфатов в системах с анионообменными мембранами.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Мембраны и растворы

Эксперименты были выполнены с использованием гетерогенной анионообменной мембраны МА-41П (ОАО Шекиноазот). Ее характеристики подробно описаны в [38]. Мембрана МА-41П выбрана, потому что она (а) обладает более высокой химической стабильностью в фосфат содержащих растворах по сравнению с гомогенными мембранами, например, АМХ или АМХ-Sb (Asotom, Япония) [39]; (б) высокая доля ее проводящей поверхности (0.26 в набухшем состоянии), способствуют развитию электроконвекции в растворах сильных электролитов (NaCl) [38]. В качестве вспомогательной использовалась гетерогенная катионообменная мембрана МА-41 (ОАО



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки для изучения массообменных характеристик процесса электродиализного обессоливания 0.02 М раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ : АОМ\* – исследуемая анионообменная мембрана; КОМ, АОМ – вспомогательные катионообменная (МК-40) и анионообменная (МА-41П) мембраны; 1 – емкость с исследуемым раствором; 2 – капилляры Луггина, соединенные с микроемкостями, в которые погружены измерительные Ag/AgCl электроды – 3; 4 – поляризующие платиновые электроды; 5 – электрохимический комплекс Autolab-100; 6 – комбинированный электрод (LE438), соединенный с pH-метром FER20 FiveEasy™ Plus (Mettler-Toledo) – 7; 8 – кондуктометрическая ячейка (LE703), соединенная с кондуктометром FER30 FiveEasy™ Plus (производитель Mettler-Toledo) – 9.

Щекиноазот). Ее характеристики подробно описаны в [40].

0.02 М растворы NaCl (рН 5.5) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (рН 4.4), готовили из кристаллических солей ч. д. а (производитель Вектон, Россия) и дистиллированной воды (электропроводность  $1.0 \pm 0.1$  мкСм/см, рН 5.6).

## 2.2. Установка для исследования параметров ПЭП

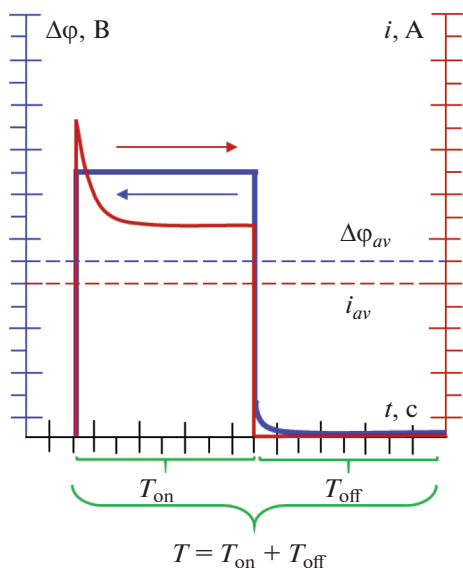
Эксперименты проводили с использованием экспериментальной установки и проточной четырехкамерной ячейки (рис. 1), подробно описанных во многих статьях, например, в [41]. Принципиальная схема этой установки представлена на рис. 1. 0.02 М раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  прокачивали через все камеры лабораторной электродиализной ячейки со средней линейной скоростью,  $V$ , равной 0.4 см/с. Межмембранное расстояние,  $h$ , составляло 0.66 см. Длина пути обессоливания,  $L$ , была 2.0 см.

Объем растворов, циркулировавших через каждый тракт электродиализной ячейки равнялся 1000.0 см<sup>3</sup>. Электропроводность, рН и температуру этого раствора контролировали через равные промежутки времени с использованием комбинированного электрода (LE438), соединенного с pH-метром FER20 FiveEasy™ Plus (Mettler-Toledo), и кондуктометрической ячейки (LE703), соеди-

ненной с кондуктометром FER30 FiveEasy™ Plus (производитель Mettler-Toledo).

В случае получения вольтамперных характеристик (ВАХ) скорость развертки постоянного тока составляла 0.02 мА/с. Скачок потенциала регистрировали с использованием капилляров Луггина (5), соединенных с микроемкостями, в которые были помещены измерительные Ag/AgCl электроды (6). Расстояние от поверхности анионообменной мембраны (АОМ) до кончика капилляра Луггина составляло 0.08 см. Электрическое поле, непрерывное постоянное (НЭП) и пульсирующее (ПЭП), задавали с использованием поляризующих платиновых электродов, соединенных с электрохимическим комплексом Autolab-100 (производитель Metrohm Autolab BV, Нидерланды).

В случае НЭП плотность тока,  $i_{DC}$ , задавалась, а скачок потенциала,  $\Delta\phi_{DC}$ , равнялся измеряемому значению скачка потенциала между капиллярами Луггина в заданный момент времени. Плотность тока определяли как  $i = I/S$ , где  $I$  – задаваемая сила тока,  $S$  – площадь поляризуемой поверхности ИОМ. Пульсирующее электрическое поле представляло собой чередование периодов, каждый из которых состоял из импульса постоянного скачка потенциала длительностью  $T_{on}$  и паузы ( $\Delta\phi = 0$ ) длительностью  $T_{off}$ . Частоту ПЭП определяли как,  $f = 1/T$ , где  $T = T_{on} + T_{off}$  (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость скачков потенциала и соответствующих им плотностей тока от времени в режиме ПЭП, когда задается скачок потенциала. Пунктирными линиями указаны средние за период значения  $\Delta\varphi_{av}$  и  $i_{av}$ .

Значения коэффициента заполнения периода (скважность) ПЭП,  $\alpha$ , находили как:  $\alpha = T_{on}/T$ . Среднее значение скачка потенциала при применении ПЭП определяли, как  $\Delta\varphi_{av} = \Delta\varphi\alpha$ , где  $\Delta\varphi$  – это скачок потенциала, задаваемого в момент импульса электрического поля (в период  $T_{on}$ ). Например, чтобы в режиме ПЭП ( $\alpha = 1/2$ ) обеспечить среднее значение скачка потенциала  $\Delta\varphi_{av} = \Delta\varphi_{DC} = 0.4$  В, задаваемое значение  $\Delta\varphi$  должна равняться 0.8 В.

Диапазон параметров ПЭП (частоты от 0.01 до 20 Гц и скважности 3/4, 2/3, 1/2, 1/3 и 1/4) был аналогичен исследованному в работах [24, 25], выполненных в растворах NaCl.

Среднюю за период плотность тока для ПЭП с задаваемым значением  $\Delta\varphi$  рассчитывали по формуле:

$$i_{av} = \frac{1}{T} \int_0^t i dt. \quad (1)$$

### 2.3. Визуализация электроконвективных течений

Для визуализации электроконвективных течений (ЭК) у поверхности анионообменной мембраны (АОМ) и параллельного получения хронопотенциограмм использовали экспериментальную установку, электродиализную ячейку и методику, описанную в [37]. Необходимость задания плотности тока и регистрации скачка потенциала была predetermined особенностями визуализации ЭК вихрей. Принципиальная схема этой установки и электродиализной ячейки аналогична представ-

ленной на рис. 1. Однако электродиализная ячейка имеет другие параметры:  $h = 0.32$  см,  $L = 0.53$  см, расстояние между исследуемой мембраной и кончиком капилляра Лuggина – 0.15 см. В 0.02 М растворы NaCl или  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , прокачиваемые со средней линейной скоростью 0.07 см/с через камеру обессоливания (КО) и камеру концентрирования (КК) добавлен 10  $\mu\text{M}$  Родамина 6G (RG6), диаметр частиц которого равен 16 Å. Известно [42], что в нейтральных и кислых растворах, R6G диссоциирует, образуя анионы  $\text{Cl}^-$  и катионы  $\text{R6G}^+$ . Последние флуоресцируют в диапазоне длин волн 540–630 нм, придавая раствору, обогащенному катионами  $\text{R6G}^+$  (и  $\text{Na}^+$ ) светло-серый цвет на видео, регистрируемых с использованием CMOS камеры оптического микроскопа SOPTOP CX40M. Раствор, в котором эти ионы отсутствуют, имеет черный цвет.

В этих экспериментах значения средней за период плотности тока определяли, как  $i_{av} = i\alpha$ , где  $i$  – это плотность тока, задаваемого в момент импульса электрического поля (в период  $T_{on}$ ). Например, чтобы в режиме ПЭП ( $\alpha = 1/2$ ) обеспечить среднее за период значение плотности тока  $i_{av} = i_{DC} = 5 \text{ A/cm}^2$  задаваемое значение  $i$  должна равняться  $10 \text{ A/cm}^2$ .

Среднее за период значение скачка потенциала находили по формуле:

$$\Delta\varphi_{av} = \frac{1}{T} \int_0^t \Delta\varphi dt. \quad (2)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

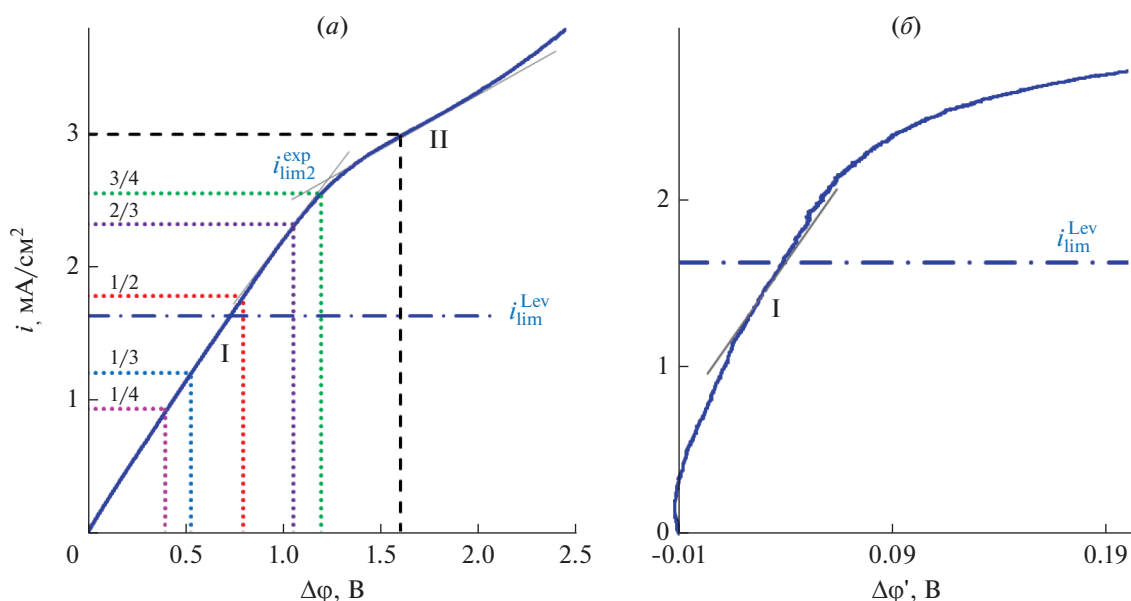
### 3.1. Вольтамперные характеристики и механизмы транспорта фосфатов

На рис. 3 представлена вольтамперная характеристика мембраны МА-41П в 0.02 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Штрихпунктирная линия – это плотность тока, равная значению предельного тока ( $i_{lim}^{Lev}$ ), рассчитанному по уравнению Левека:

$$i_{lim}^{Lev} = \frac{FDC}{h(T_1 - t_1)} \left[ 1.47 \left( \frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} \right]. \quad (3)$$

Здесь  $F$  – постоянная Фарадея,  $D$  и  $t_1$  – коэффициент диффузии электролита и электромиграционное число переноса противоиона в бесконечно разбавленном растворе,  $C$  – молярная концентрация электролита в растворе. Число переноса противоионов в мембране,  $T_1$ , считалось равным единице.

Форма ВАХ является типичной для анионообменных мембран в растворах  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  [39,41]. Кривая имеет слабо выраженное наклонное плато I (рис. 3б) в области  $i_{lim}^{Lev}$ . Оно соответствует достижению минимальных концентраций электролита в обедненном растворе, граничащем с МА-41П, и

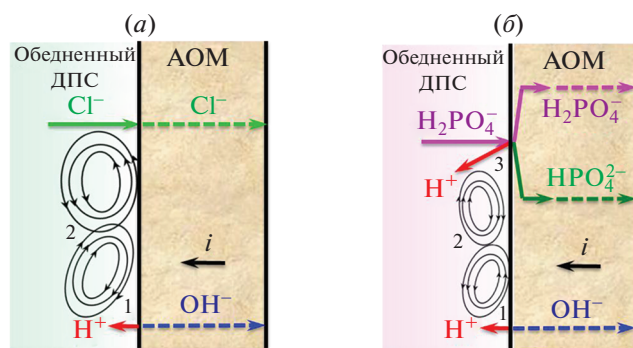


**Рис. 3.** Вольтамперная характеристика мембраны МА-41П в 0.02 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (а) и фрагмент той же кривой, из которой вычтена омическая составляющая скачка потенциала (б). Штрихпунктирная линия соответствует предельному току,  $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1.62 \text{ mA/cm}^2$ , рассчитанному по уравнению (5). Точечными линиями обозначены значения скачков потенциала  $\Delta\phi_{DC}$  и соответствующих им плотностей токов,  $i_{DC}$ , с которыми сравниваются данные, полученные в режиме ПЭП при  $\Delta\phi = \text{const} = 1.61 \text{ В}$  (обозначен пунктирной линией).

максимальному парциальному току анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в мембране [36]. Рост тока сверх  $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  обусловлен частичным депротонированием анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , попадающих в МА-41П, результатом которого является превращение однозарядных анионов в двухзарядные анионы  $\text{HPO}_4^{2-}$  и доннановское исключение протонов в обедненный раствор. Механизм этого явления, которое для краткости далее обозначается термином “диссоциация кислоты” представлен на рис. 4б.

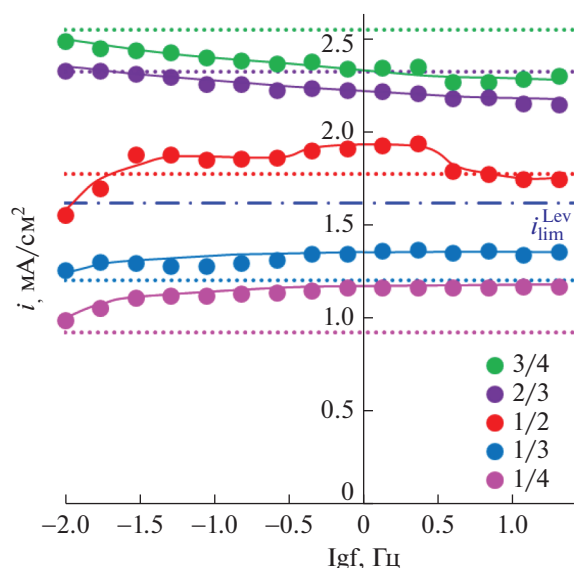
Хорошо выраженное плато II (рис. 3а) регистрируется примерно при двукратном превышении ( $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ ). Оно соответствует ситуации, при которой подавляющее большинство анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  уже подверглись депротонированию и переносятся через МА-41П в виде двухзарядных анионов. Поэтому дальнейшее увеличение скачка потенциала не вызывает заметного приращения плотности тока. Следующий за плато II заметный рост плотности тока в основном вызван генерацией  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов на границе мембрана/раствор с участием фиксированных групп МА-41П [36], а также электроконвективным перемешиванием обедненного раствора. Как показано в работах [37, 43] электроконвекция в растворах  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  развивается гораздо слабее по сравнению с растворами  $\text{NaCl}$  (рис. 4а).

Причиной ослабления ЭК в фосфат содержащих растворах является более существенное, чем в растворах  $\text{NaCl}$ , снижение области пространственного заряда (ОПЗ). Действительно, в растворах  $\text{NaCl}$  протоны, поступление которых от поверхности АОМ в обедненный раствор вызывает снижение ОПЗ, генерируются только благодаря диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны. В фосфатсодержащих растворах к этому механизму добавляется “диссоциация кислоты”. Знание этих различий в поведении мем-



**Рис. 4.** Схема переноса анионов и генерации протонов в системах АОМ/раствор  $\text{NaCl}$  (а) или раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (б). Цифрами обозначены: генерация  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов с участием фиксированных групп АОМ (1); электроконвекция (2); генерация  $\text{H}^+$  ионов благодаря депротонированию анионов фосфорной кислоты (“диссоциация кислоты”) (3). Пояснения в тексте. Адаптировано из [43].





**Рис. 5.** Частотные зависимости значений средних за период ПЭП плотностей тока, полученные для мембраны МА-41П в 0.02 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  при скачке потенциала в момент импульса электрического поля  $\Delta\phi = 1.61$  В. Маркеры соответствуют значениям  $i_{av}$ , полученным при скважностях 1/4 (розовый цвет); 1/3 (голубой цвет); 1/2 (красный цвет); 2/3 (фиолетовый цвет); 3/4 (зеленый цвет). Точечные линии тех же цветов — это плотности тока для каждой из скважностей ПЭП (табл. 1), которые соответствуют значениям  $\Delta\phi_{DC}$  на ВАХ (режим НЭП), равных  $\Delta\phi_{av}$ . Штрихпунктирная линия — предельный ток, рассчитанный по уравнению (3). Пояснения в тексте.

бренных систем в растворах сильных электролитов (NaCl) и амфолитов (анионы фосфорной кислоты) позволяет объяснить экспериментальные результаты, представленные на рис. 5–8.

### 3.2. Пульсирующее электрическое поле: $\Delta\phi = const$ ( $i = const$ )

Рисунок 5 демонстрирует зависимости средних за период значений плотностей тока от частоты

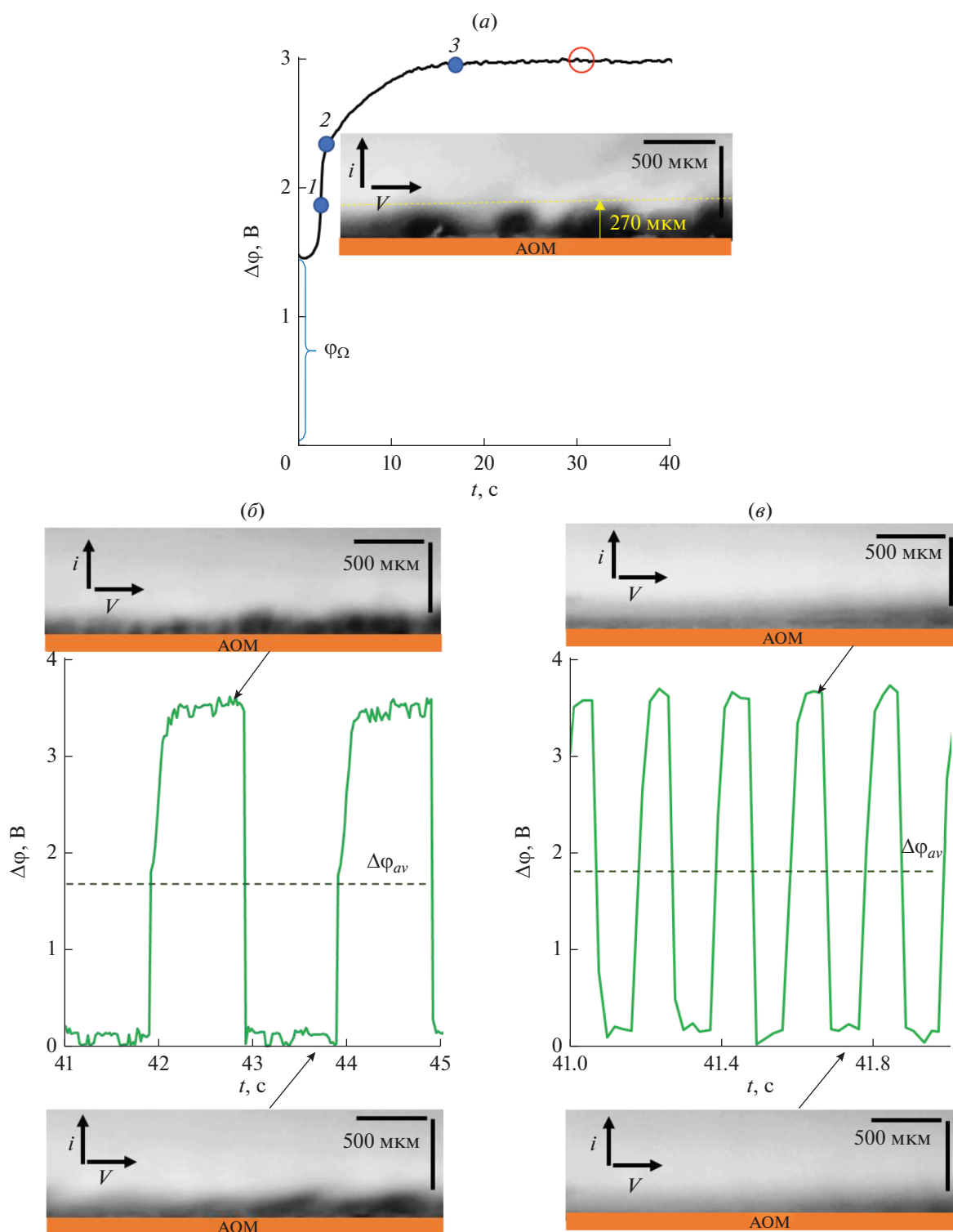
накладываемого ПЭП, полученные для мембраны МА-41П в 0.02 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  при фиксированных значениях скачка потенциала в момент импульса электрического поля,  $\Delta\phi = 1.61$  В, но разных величинах скважностей периода. Соответствующие им значения  $\Delta\phi_{av}$  при исследованных величинах скважностей суммированы в табл. 1. В случае скважностей 1/4 и 1/3 плотности тока, отвечающие  $\Delta\phi_{av} = \Delta\phi_{DC}$  на ВАХ (рис. 2), находятся в области допредельных токов ( $i < i_{lim}^{Lev}$ ). При  $\alpha = 1/2$  эта плотность тока немногим превышает  $i_{lim}^{Lev}$ . Для значений скважностей 2/3 и 3/4 — это область плотностей токов  $i_{lim}^{Lev} \ll i < i_{lim}^{exp}$ .

На первый взгляд представленные на рис. 5 зависимости в целом подчиняются закономерностям, известным для растворов сильных электролитов, например, NaCl [44]. Значения  $i_{av}$  растут с увеличением  $T_{on}$ , т.е. в ряду  $1/4 < 1/3 < 1/2 < 2/3 < 3/4$ . При скважностях 1/4 и 1/3 значения  $i_{av}$  растут в области низких частот, но при более высоких частотах ( $f > 0.5-0.8$ ) достигают максимума и перестают существенно зависеть от частоты. При скважностях 2/3 и 3/4 средняя за период плотность тока принимает максимальное значение в области малых частот и становится минимальной в области больших частот. Скважность  $\alpha = 1/2$ , по-видимому, является переходным вариантом: максимальные значения  $i_{av}$  наблюдаются в области средних частот  $0.45 < f < 2.3$ .

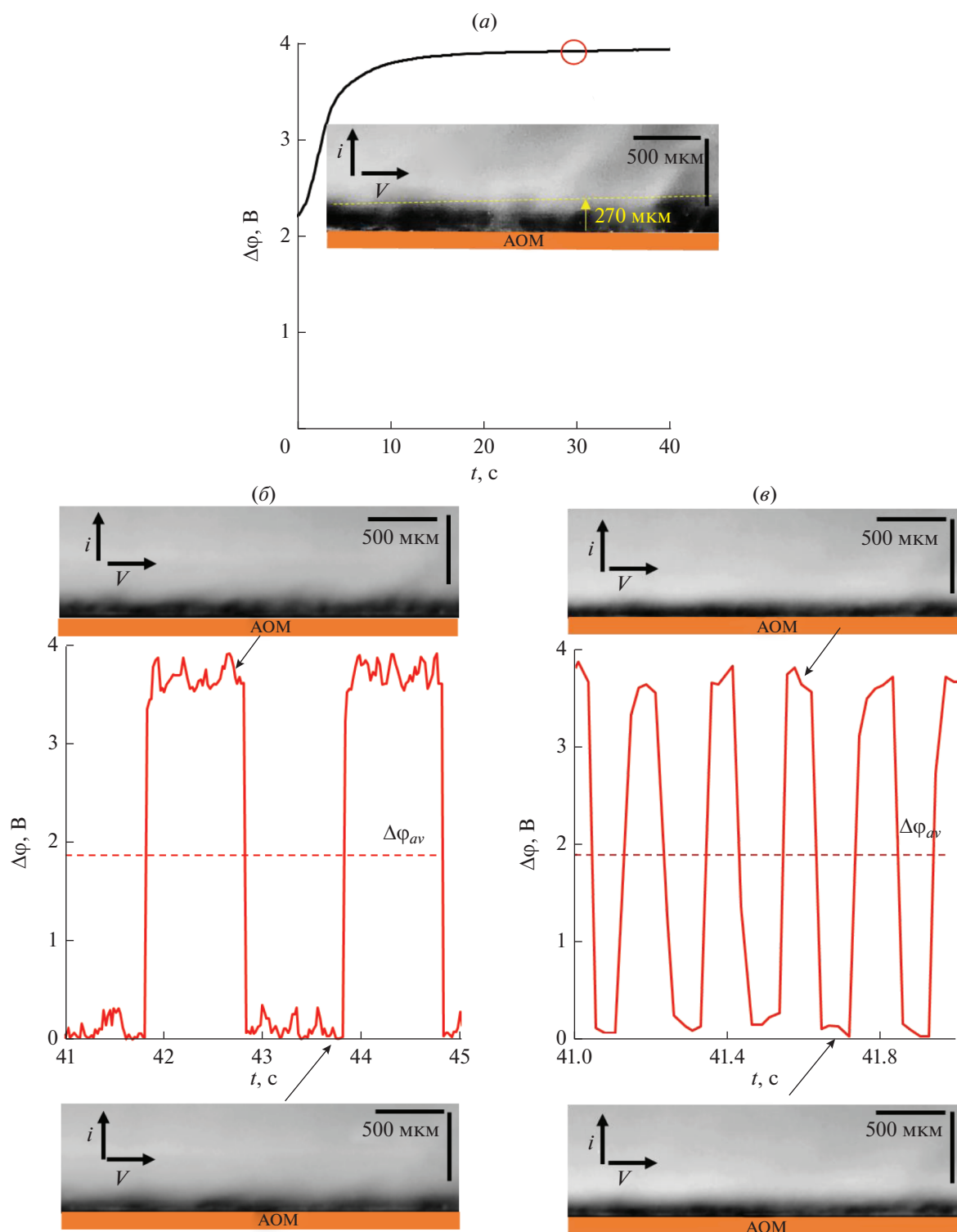
Такой вид зависимостей  $i_{av}(f, \alpha)$ , согласно исследованию Ибла [45], определяется природой воздействия ПЭП на обедненный диффузионный пограничный слой (ДПС). Его можно условно разделить на две зоны. Зона ДПС, граничащая с объемом раствора, является стационарной, в то время как зона у поверхности мембраны является осциллирующей. В момент импульса электрического поля концентрация электролита в осциллирующей зоне существенно снижается. Во время паузы имеет место частичная релаксация концентраци-

**Таблица 1.** Средние значения скачка потенциала за период ПЭП при исследованных скважностях и соответствующие им значения постоянного тока на ВАХ (рис. 3), достигаемые при скачке потенциала 1.61 В в момент импульса электрического поля

$\alpha$	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4
$\Delta\phi_{av}, B$	0.40	0.53	0.80	1.06	1.20
$i_{DC}$	0.94	1.21	1.79	2.33	2.56
$i_{av}^{max}$	1.18	1.37	1.93	2.33	2.49
$i_{av}^{max}/i_{DC}$	1.25	1.13	1.08	1.00	0.97
$i_{av}^{min}$	0.99	1.26	1.56	1.88	2.27
$i_{av}^{min}/i_{DC}$	1.05	1.04	0.87	0.80	0.89

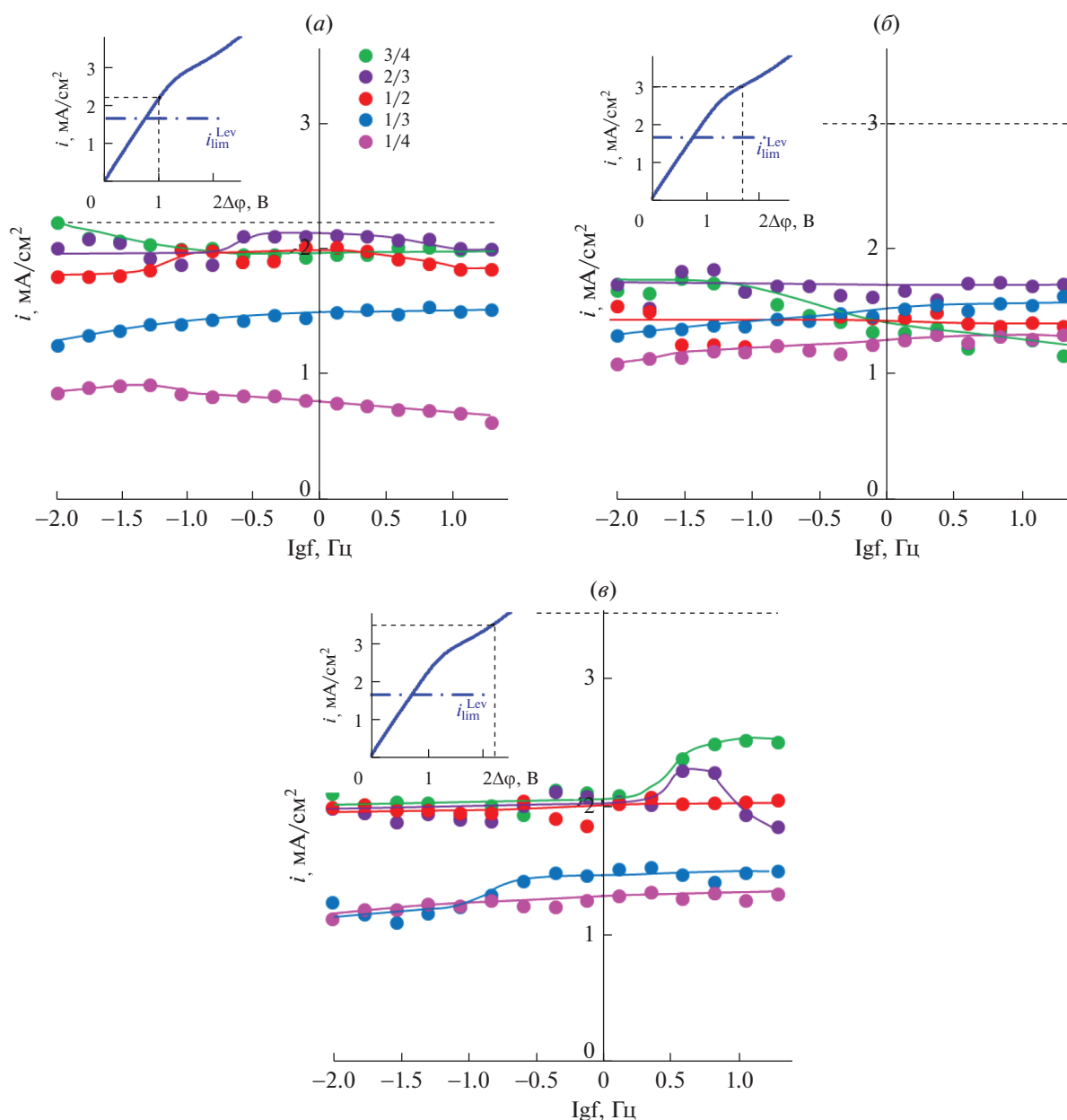


**Рис. 6.** Хронопотенциограммы и визуализация ЭК вихревых структур в обедненном растворе у поверхности мембраны АМХ, полученные в режиме НЭП (а), а также в режиме ПЭП при  $\alpha = 1/2, f = 0.5$  Гц (б) и  $\alpha = 1/2, f = 5.0$  Гц (в). Исследования выполнены в 0.02 М растворе NaCl при плотности тока в момент импульса электрического поля  $10.11 \text{ mA/cm}^2$  ( $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 3.0$ );  $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 3.39 \text{ mA/cm}^2$  рассчитан по уравнению (3).



**Рис. 7.** Хронопотенциограммы и визуализация ЭК вихревых структур в обедненном растворе у поверхности мембраны АМХ, полученные в режиме НЭП (а), а также в режиме ПЭП при  $\alpha = 1/2, f = 0.5$  Гц (б) и  $\alpha = 1/2, f = 5.0$  Гц (в). Исследования выполнены в 0.02 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  при плотности тока в момент импульса электрического поля  $10.11 \text{ mA/cm}^2$  ( $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 5.5$ );  $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1.85 \text{ mA/cm}^2$ , рассчитан по уравнению (3).





**Рис. 8.** Частотные зависимости средних за период ПЭП значений плотностей тока, полученные для мембраны МА-41П в 0.02 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  при средних за период скачках потенциала 1.00 В (а), 1.60 В (б) и 2.19 В (е). Эти значения соответствуют токам  $i_{DC} = 1.36i_{lim}^{Lev}$  (а),  $1.85i_{lim}^{Lev}$  (б) и  $2.16i_{lim}^{Lev}$  (е), которые обозначены пунктирной линией черного цвета. Процедура определения этих токов на ВАХ показана на вкладках. Цифры у маркеров обозначают скважность периода. Пояснения в тексте.

онного профиля, которая приводит к существенному снижению сопротивления примембранного раствора. В начале следующего периода ПЭП  $\Delta\phi$  прикладывается к системе с более низким сопротивлением, чем в случае НЭП. Поэтому достигаемое значение  $i_{av}$  превышает  $i_{DC}$  при  $\Delta\phi_{av} = \Delta\phi_{DC}$ . Средний за период ПЭП выигрыш в скорости массопереноса по сравнению с НЭП обусловлен высоким вкладом электромиграционного пере-

носа при повторном задании  $\Delta\phi$ . Ширина осциллирующей зоны обедненного ДПС и степень его релаксации растут с увеличением  $T_{off}$ , которая определяет значения  $f$  и  $\alpha$  (рис. 2). Верхний предел  $i_{av}$  (скорости массопереноса) достигается, когда толщина осциллирующей зоны ДПС становится пренебрежимо малой по сравнению с его полной толщиной. Нижний предел  $i_{av}$  достигается, когда период колебаний осциллирующей зо-

ны оказывается много больше времени релаксации концентрационного профиля [24].

Следует заметить, что превышение  $i_{av}$  над  $i_{DC}$  (более значительное в области  $i_{av} \ll i_{lim}^{Lev}$  и менее существенное при  $i_{av}$  близких к  $i_{lim}^{Lev}$ ) является характерным и в случае раствора NaCl [44], и в случае раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (рис. 5). Различия в поведении этих систем возникают, если  $i_{av} \gg i_{lim}^{Lev}$ . Действительно, в растворе NaCl (мембрана Nafion-117) [43] удается достичь максимального (до 33%) прироста  $i_{av}$  над  $i_{DC}$  по сравнению с допредельными токовыми режимами, если  $\alpha = 1/2$ ; при  $\alpha > 1/2$  максимальные и минимальные значения  $i_{av}$  всегда превышают  $i_{DC}$  или близки к нему. В растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (рис. 5)  $i_{av}^{max}/i_{DC \approx 1} > 1$ , а  $i_{av}^{min} < i_{DC}$  (табл. 1).

Чтобы понять причины наблюдаемых различий, сравним параметры ЭК вихрей, получаемых в режимах НЭП и ПЭП в растворах NaCl (рис. 6) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (рис. 7) при одинаковой задаваемой плотности тока в момент импульса электрического поля, равной  $0.65 \text{ mA/cm}^2$ . Как было показано в предшествующих исследованиях [1, 43], при таком токе в режиме НЭП ЭК вихри отчетливо визуализируются в обеих исследуемых системах. В случае ПЭП частоты 0.5 и 5 Гц при  $\alpha = 1/2$  обеспечивают оптимальное увеличение выходов по току сильных электролитов при сохранении тех же энергзатрат, что и в режиме НЭП [17, 23].

Закономерности развития ЭК в системах ионообменная мембрана/раствор сильного электролита хорошо изучены. Результаты этих исследований обобщены в нескольких обзорах, например, в [46]. Наибольшее воздействие на распределение концентраций электролита в обедненном растворе у поверхности мембраны оказывает неравновесная ЭК, которую называют электроконвекцией Рубинштейна–Зальцмана. Она характеризуется образованием кластеров крупных вихрей и развивается при  $i > i_{lim}^{Lev}$  в пороговом режиме после снижения концентрации электролита в примембранном растворе до минимальных значений. Причем, зона примембранного раствора, перемешиваемая ЭК вихрями расширяется с увеличением  $i/i_{lim}^{Lev}$ .

Благоприятные для старта ЭК значения скачка потенциала в режиме НЭП достигаются в точке 2 хронопотенциограммы, ХП, (рис. 6а) после включения тока [42]. Однако максимальные (для заданного тока) размеры вихрей формируются только в точке 3 (то есть примерно через 24 с с момента включения тока), обеспечивая стационарные значения регистрируемого на ХП скачка потенциала. О наличии этих вихрей свидетельствуют осцилляции  $\Delta\phi$  на ХП, а также каплевидные темные области на кадрах видео. Согласно расчетам, выпол-

ненным с использованием 2D модели [1, 42], эти наиболее затемненные каплеобразные области характеризуются наименьшей скоростью вращения ЭК вихрей и поэтому являются наиболее обессоленными.

Из результатов математического моделирования [16] следует, что в случае ПЭП после выключения тока кластеры крупных ЭК вихрей быстро (в течение 0.02 с) затухают, потому что исчезает движущая сила – электрическое поле. Однако остаточные слабые вихри продолжают существовать достаточно длительное время благодаря сохранению электроосмотических потоков жидкости. Эти потоки обусловлены неравномерным распределением концентрации противоионов внутри двойного электрического слоя на границе АОМ/раствор. В результате неравномерное распределение объемной электрической силы подпитывает ЭК вихри [16].

Время релаксации концентрационного поля может составлять несколько секунд. Поэтому подпитка ЭК вихрей химической энергией этого неоднородного электрического поля может длиться достаточно долго. После наложения следующего импульса электрического поля после паузы ЭК может восстановиться значительно быстрее, чем после включения тока в режиме НЭП. Причиной является неоднородность остаточного поля концентраций, которая усиливает тангенциальную составляющую электрического поля, то есть действует аналогично электрической неоднородности поверхности мембраны [47]. Действительно, в случае  $f = 0.5 \text{ Гц}$  и  $\alpha = 1/2$  ( $T_{on} = 1 \text{ с}$ ,  $T_{off} = 1 \text{ с}$ ) через тот же интервал времени с момента начала эксперимента, как и в случае НЭП (рис. 6а) осцилляции  $\Delta\phi$  на ХП появляются уже через 0.2 с после включения тока и не исчезают в течение паузы (рис. 6б). Вместе с тем размеры кластеров вихрей (вернее их наиболее обессоленной части) в момент включения тока оказываются меньше, а значение  $\Delta\phi$  – выше по сравнению с режимом НЭП. По-видимому, за столь короткое время отдельные ЭК вихри не успевают объединиться в более крупные кластеры. К завершению паузы обедненный ДПС не релаксирует полностью: толщина зоны с неоднородным распределением концентраций электролита у поверхности АОМ оказывается сопоставимой с толщиной обедненного ДПС в момент импульса тока.

Увеличение частоты до значения 5 Гц ( $T_{on} = 0.1 \text{ с}$ ,  $T_{off} = 0.1 \text{ с}$ ), то есть на порядок (рис. 6в), позволяет сохранить примерно те же значения  $\Delta\phi$ , что и в случае, представленном на рис. 6б. Однако, распределение концентраций NaCl в обедненном ДПС в момент импульса и в момент паузы является более равномерным по сравнению с рис. 6а, 6б. По-видимому, с одной стороны, быстрая смена импульсов тока и пауз не позволяет сформироваться обессоленному ядру кластеров вихрей. С другой

**Таблица 2.** Значения скачков потенциала в момент импульса электрического тока,  $\Delta\phi$ , обеспечивающих достижение исследованных величин  $\Delta\phi_{av}$  и  $\alpha$

$\Delta\phi_{av}$ , В	$\alpha$				
	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4
1.00	4.00	3.00	2.00	1.50	1.33
1.60	6.44	4.83	3.22	2.41	2.15
2.19	8.76	6.57	4.38	3.29	2.92

стороны, релаксация обедненного ДПС находится на начальной стадии, поэтому  $\Delta\phi$  в момент паузы не достигают нулевых значений (рис. 6в).

Следует подчеркнуть, что задаваемая плотность тока в момент импульса составляет  $3.0i_{lim}^{Lev}$  (NaCl) и  $5.5i_{lim}^{Lev}$  ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). Несмотря на значительное превышение  $i/i_{lim}^{Lev}$  размеры вихрей в системе с раствором  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  оказываются меньше (рис. 7а) а интенсивность их окраски глубже по сравнению с раствором NaCl. Эта разница обусловлена более интенсивным поступлением протонов от мембраны в обедненный раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Действительно, в случае NaCl (рис. 4а) источником этих протонов является генерация  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов с участием фиксированных групп, тогда как в растворах  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  к этому механизму присоединяется механизм “диссоциации кислоты” (рис. 4б). Катионы  $\text{H}^+$ , поступающие в примембранный раствор, уменьшают (по абсолютной величине) плотность объемного электрического заряда, знак которого изначально формируют противоионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Условия для развития ЭК ухудшаются; вихри вращаются медленнее, а раствор в их ядре обессоливается сильнее по сравнению с NaCl. Меньшая подвижность анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  по сравнению с анионами  $\text{Cl}^-$  является причиной более высокого сопротивления раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  по сравнению с NaCl. Это обстоятельство обеспечивает более значительный омический скачок потенциала ( $\phi_{\Omega}$ ) в момент включения тока, а также более медленную релаксацию обедненного ДПС во время паузы (рис. 6, 7). В пользу последнего обстоятельства свидетельствуют более быстрое появление осцилляций  $\Delta\phi$  и ЭК вихрей в момент включения тока (которое регистрируется на видео); более значительные осцилляции скачка потенциала и более интенсивная окраска примембранного раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  во время паузы. В остальном закономерности развития электроконвекции в обеих исследованных системах являются сходными.

Более слабое развитие ЭК в момент импульса тока (скачка потенциала) может быть причиной менее существенного приращения  $i_{av}$  по сравнению с  $i_{DC}$  в растворах  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  по сравнению с

NaCl, наблюдаемого при скважностях 1/4, 1/3 и 1/2 (рис. 7). Однако, природа снижения  $i_{av}$  по сравнению с  $i_{DC}$  при  $\alpha = 2/3$  и 3/4 остается не вполне понятной. Чтобы объяснить наблюдаемый ход кривых, необходимо принять во внимание, что в режиме ПЭП увеличение примембранной концентрации  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  благодаря облегчению развития ЭК и/или частичной релаксации обедненного слоя должно способствовать росту  $i_{av}$  (как и в случае сильных электролитов). Вместе с тем подавление превращения анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в двухзарядные анионы  $\text{HPO}_4^{2-}$  (рис. 4б), напротив, может способствовать снижению  $i_{av}$  по сравнению с  $i_{DC}$ . Причем такое снижение можно расценивать как положительный эффект от применения ПЭП, потому что его результатом может стать рост выхода по току по целевому компоненту – фосфору [36]. Действительно, один атом фосфора содержится в любом анионе фосфорной кислоты. Поэтому превращение всех однозарядных анионов в двухзарядные увеличит регистрируемый ток в 2 раза, при этом полезный массоперенос останется неизменным. По-видимому, наблюдаемые нами закономерности воздействия ПЭП на частотные зависимости средних за период плотностей тока (рис. 5) являются результирующей этих двух разнонаправленных факторов. Причем, именно повышение концентрации  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  у поверхности АОМ благодаря развитию ЭК, вероятно, способствует сдерживанию превращения однозарядных анионов фосфорной кислоты в двухзарядные. Этот фактор должен в большей степени проявляться при высоких значениях скачков потенциала (плотностей тока) в момент импульса электрического поля. В следующем разделе представлены результаты исследования именно таких интенсивных токовых режимов.

### 3.3. Пульсирующее электрическое поле в интенсивных токовых режимах: $\Delta\phi_{av} = const$

На рис. 8 показаны зависимости средних за период значений плотностей тока от частоты накладываемого ПЭП, полученные для мембраны МА-41П в 0.02 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  при средних за период скачках потенциала,  $\Delta\phi_{av}$ , равных 1.00,

1.60 и 2.19 В. Соответствующие им значения  $\Delta\phi$ , при исследованных величинах скажностей периодов ПЭП суммированы в табл. 2.

Как видно из рис. 8а, описывающего случай  $\Delta\phi_{av} = 1.0 \text{ В}$  ( $i_{lim}^{Lev} < i_{DC} < i_{lim2}^{exp}$ ), ход частотных зависимостей средней за период плотности тока имеет следующий вид. При  $\alpha = 1/4$  значение  $i_{av}$  в режиме ПЭП растет с увеличением частоты и достигает максимума, равного  $0.4i_{DC}$ , при  $f \approx 0.05 \text{ Гц}$  ( $T \approx 16 \text{ с}$ ). Увеличение  $\alpha$  до  $1/3$  приводит к росту численных значений средних за период плотностей тока и к изменению хода кривой:  $i_{av}$  медленно нарастает с увеличением частоты ПЭП и достигает постоянных значений, равных  $0.68i_{DC}$ , при  $f \approx 0.36 \text{ Гц}$  ( $T \approx 0.7 \text{ с}$ ). Увеличение  $\alpha$  до  $1/2$  и  $2/3$  сопровождается дальнейшим ростом  $i_{av}$ , причем максимальные значения, равные  $(0.9-0.95)i_{DC}$  наблюдаются в диапазоне частот  $0.2-2.0 \text{ Гц}$  ( $5 > T > 0.5 \text{ с}$ ). Использование  $\alpha = 3/4$  дает примерно те же  $i_{av}$ , что и в случае скажностей  $1/2$  и  $2/3$ , однако максимальные значения средней за период плотности тока достигаются при самой низкой из исследованных частот ( $f = 0.01 \text{ Гц}$ ,  $T = 100 \text{ с}$ ), затем немного снижаются и перестают изменяться при  $f > -0.25 \text{ Гц}$  ( $T < 4 \text{ с}$ ).

При  $\Delta\phi_{av} = 1.6 \text{ В}$  ( $i_{DC} \approx i_{lim2}^{exp}$ ), рост  $i_{av}$  при увеличении скажности периода ПЭП сохраняется (рис. 8б). Однако, значения всех средних за период плотностей тока находятся в интервале от  $(0.43$  до  $0.56) i_{DC}$  и демонстрируют слабую зависимость от частоты ПЭП. Исключение составляет только кривая для  $\alpha = 3/4$ , которая характеризуется небольшим снижением  $i_{av}$  при  $f > 0.05 \text{ Гц}$  ( $T < 20 \text{ с}$ ). Если же  $\Delta\phi_{av} = 2.19 \text{ В}$  ( $i_{DC} > i_{lim2}^{exp}$ ), эти кривые делятся на две группы (рис. 8в). Одна из них ( $\alpha = 1/4$  и  $\alpha = 1/3$ ) соответствует средним за период плотностям токов  $0.38 < i_{av}/i_{DC} < 0.42$ , другая ( $1/2 < \alpha < 3/4$ ) локализована в окрестностях  $i_{av} \approx 0.58i_{DC}$ . Рост  $i_{av}$  с увеличением частоты наблюдается только в случае  $\alpha = 1/3$  при  $f > 0.15 \text{ Гц}$  ( $T < 6.7 \text{ с}$ ), а также  $\alpha = 2/3$  и  $\alpha = 3/4$  при  $f > 2.3 \text{ Гц}$  ( $T < 0.4 \text{ с}$ ).

Таким образом, во всех представленных на рис. 8 случаях выполняется тенденция, характерная и для сильных электролитов [43]: в целом,  $i_{av}$  растет с увеличением  $\alpha$ . Вместе с тем, явления, связанные с протонированием-депротонированием частиц фосфорной кислоты в растворе и объеме мембраны, вносят свои коррективы в ход получаемых зависимостей.

При  $\Delta\phi_{av} = 1.00 \text{ В}$  (рис. 8а) высокие значения скачка потенциала в момент импульса электрического поля, характерные для  $\alpha = 1/4$  и  $\alpha = 1/3$  (табл. 2) вызывают развитие электроконвекции [37], увеличивающей плотность тока в момент им-

пульса электрического тока. По-видимому, максимум на кривой  $\alpha = 1/4$  (рис. 8а) соответствует частотам, при которых электроконвекция в момент импульса развивается в полной мере и ЭК вихри не успевают рассосаться в момент паузы. При более высоких частотах ЭК не успевает развиваться до такой степени, чтобы обеспечить низкое сопротивление примембранного раствора в момент паузы. Следует заметить, что для высоких значений скачков потенциала в момент импульса тока ( $\Delta\phi = 4.0$  при  $\alpha = 1/4$ ) характерна интенсивная генерация  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов с участием фиксированных групп, результатом которой является превращение анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в  $\text{PO}_4^{3-}$  в режиме НЭП [36, 41]. В том случае, если в режиме ПЭП удастся ослабить это явление, можно ожидать, что отношение  $i_{av}/i_{DC}$  станет меньше 0.5, что и наблюдается в эксперименте.

Снижение  $\Delta\phi$  при  $\alpha = 1/3$  приводит к сокращению  $T_{off}$ , в течение которого идет релаксация обедненного ДПС. Поэтому в этом случае побеждает другая известная для сильных электролитов тенденция, а именно, рост  $i_{av}$  с увеличением  $f$  [43]. Разница заключается в том, что отношение  $i_{av}/i_{DC}$  в случае раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  оказывается ниже по сравнению с раствором  $\text{NaCl}$ . Мы предполагаем, что в паузах между импульсами электрического поля уменьшается движущая сила, способствующая переносу протонов из объема мембраны в обедненный ДПС. Результатом этого снижения является ослабление превращения однозарядных анионов фосфорной кислоты в двухзарядные и, соответственно, уменьшение регистрируемой плотности тока. При скажностях  $1/2$ ,  $2/3$  и  $3/4$  значения  $\Delta\phi$  оказываются недостаточными для формирования крупных ЭК вихрей [37, 41]. Поэтому максимумы на кривых  $\alpha = 1/2$  и  $\alpha = 2/3$ , скорее всего, обусловлены конкурированием тенденций 1 (в области малых частот  $i_{av}$  растет с увеличением  $\alpha$  [44]) и 2 (в области больших частот  $i_{av}$  растет с уменьшением  $\alpha$  [44]). В случае  $\alpha = 3/4$  доминирует тенденция 1. Сокращение  $T_{off}$  уменьшает время, в течение которого ослабляется исключение протонов из объема АОМ. Поэтому при скажностях  $1/2$ ,  $2/3$  и  $3/4$  значения  $i_{av}$  мало отличаются от значений  $i_{DC}$ .

Слабое влияние частот и скажностей периодов ПЭП на значения  $i_{av}$  при  $\Delta\phi_{av} = 1.68 \text{ В}$  (рис. 8б) можно объяснить тем, что при достигаемых в момент импульса значениях  $\Delta\phi$  (табл. 2) конкуренция описанных выше явлений в основном приводит к ослаблению трансформации однозарядных анионов фосфорной кислоты в трехзарядные.

При увеличении  $\Delta\phi_{av}$  до значения 2.19 В при  $\alpha = 1/4$  и  $\alpha = 1/3$  доминирует ослабление превращения анионов фосфорной кислоты в трехзарядную форму в объеме мембраны. В случае скаж-

ностей  $1/2$ ,  $2/3$  и  $3/4$  росту  $i_{av}$  способствует формирование кластеров крупных ЭК вихрей при наложении более длительного, чем при  $\alpha = 1/4$  и  $\alpha = 1/3$ , импульса электрического поля.

Заметим, что представленная нами интерпретация хода частотных зависимостей  $i_{av}$  в режимах ПЭП основываются на проведенных ранее исследованиях, но все же являются гипотезой. Для проверки этой гипотезы требуется осуществить математическое моделирование изучаемых процессов, а также провести эксперименты по электродиализному обессоливаю растворов  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и сравнить массообменные характеристики электродиализа в режимах НЭП и ПЭП. Эти исследования планируется выполнить в дальнейшем.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что закономерности воздействия пульсирующего электрического поля (ПЭП) на систему АОМ/раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в целом аналогичны полученным ранее для случая растворов сильных электролитов, в частности,  $\text{NaCl}$ . При постоянной величине задаваемого в момент импульса ПЭП скачка потенциала ( $\Delta\varphi$ ) значения средней за период плотности тока ( $i_{av}$ ) растут с увеличением  $T_{он}$ , т.е. в ряду  $1/4 < 1/3 < 1/2 < 2/3 < 3/4$ . При скважностях  $1/4$  и  $1/3$   $i_{av}$  растет в области низких частот и остается практически неизменным при более высоких частотах ( $f > 0.5-0.8$ ). При скважностях  $2/3$  и  $3/4$  средняя за период плотность тока принимает максимальное значение в области малых частот и становится минимальной в области больших частот. Скважность  $\alpha = 1/2$ , по-видимому, является переходным вариантом: максимальные значения  $i_{av}$  наблюдаются в области средних частот:  $0.45 < f < 2.3$ . Такой вид зависимостей  $i_{av}(f, \alpha)$  определяется существенным снижением сопротивления примембранного раствора благодаря частичной релаксации концентрационного профиля в момент паузы по сравнению с достигаемому в период импульса. В начале следующего периода ПЭП электрическое поле прикладывается к системе с более низким сопротивлением, чем в случае непрерывного постоянного электрического поля (НЭП). Поэтому достигаемое значение  $i_{av}$  превышает  $i_{DC}$ , если  $i_{av} \leq i_{lim}^{Lev}$ . Вместе с тем, в случае раствора  $\text{NaCl}$  удается достичь значительно большего прироста  $i_{av}$  над  $i_{DC}$  по сравнению с раствором  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

При  $i_{av} \gg i_{lim}^{Lev}$ , в системе АОМ/раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  значения  $i_{DC}$  всегда превышают  $i_{av}$ . Результаты визуализации электроконвективных течений в обедненном растворе у поверхности АОМ в режимах НЭП и ПЭП позволяют заключить, что наблюда-

емая разница в поведении мембранных систем обусловлена ослаблением электроконвекции в фосфат содержащих растворах по сравнению с растворами  $\text{NaCl}$ . Высказана гипотеза, согласно которой еще одной причиной наблюдаемых отличий является воздействие ПЭП на депротонирование анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  при их попадании в объем анионообменной мембраны. Это полезное для увеличения выходов по току явление может приводить к уменьшению регистрируемых значений  $i_{av}$ . Проверку этой гипотезы планируется выполнить в дальнейших исследованиях, сравнив степени электродиализного обессоливания растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в режимах НЭП и ПЭП.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90054.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rotta E.H., Bitencourt C.S., Marder L., Bernardes A.M. // J. Memb. Sci. 2019. V. 573. P. 293–300.
2. Melnikov S., Loza S., Sharafan M., Zabolotskiy V. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 157. P. 179–191.
3. Wang X., Zhang X., Wang Y., Du Y., Feng H., Xu T. // J. Memb. Sci. 2015. V. 490. P. 65–71.
4. Oliveira V., Dias-Ferreira C., González-García I., Labrincha J., Horta C., García-González M.C. // Waste Manag. 2021. V. 125. P. 293–302.
5. Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L. // Membranes. 2020. V. 10. № 1. P. 14.
6. Tanaka Y., Senō M. // J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1986. V. 82. № 7. P. 2065–2077.
7. Cifuentes-Araya N., Pourcelly G., Bazinet L. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 361. № 1. P. 79–89.
8. Malek P., Ortiz J.M., Richards B.S., Schäfer A.I. // J. Membr. Sci. 2013. V. 435. P. 99–109.
9. Mikhaylin S., Nikonenko V., Pourcelly G., Bazinet L. // J. Membr. Sci. 2014. V. 468. P. 389–399.
10. Lee H.J., Moon S.H. // Korean J. Chem. Eng. 2004. V. 21. № 3. P. 629–634.
11. Shi L., Xie S., Hu Z., Wu G., Morrison L., Croot P., Hu H. // J. Memb. Sci. 2019. V. 573. P. 560–569.
12. Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A. // Chem. Eng. 2020. V. 380. № 122231.
13. Karlin Yu.V., Kropotov V.N. // Russ. J. Electrochem. 1995. V. 31. № 5. P. 472.
14. Zhao D., Lee L.Y., Ong S.L., Chowdhury P., Siah K.B., Ng H.Y. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 213. P. 339–347.
15. Bazinet L., Geoffroy T.R. // Membranes. 2020. V. 10. P. 1–72.
16. Uzdanova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Nikonenko V.V. // Electrochem. Commun. 2015. V. 51. P. 1–5.
17. Lemay N., Mikhaylin S., Bazinet L. // Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 2019. V. 52. P. 221–231.
18. Gonzalez-Vogel A., Rojas O.J. // Desalination 2020. P. 474. P. 114190.
19. Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L. // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 797.

20. *De Jaegher B., De Schepper W., Verliefde A., Nopens I.A.* // J. Memb. Sci. 2022. V. 642. P. 119975.
21. *Merkel A., Ashrafi A.M.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 20. № 8. P. 1918.
22. *Sosa-Fernandez P.A., Post J.W., Ramdhan M.S., Leermakers F.A.M., Bruning H., Rijnaarts H.H.M.* // Desalination. 2020. V. 484. P. 114424.
23. *Lemay N., Mikhaylin S., Mareev S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* // J. Memb. Sci. 2020. V. 603. № 117878.
24. *Sistat P., Huguet P., Ruiz B., Pourcelly G., Mareev S.A., Nikonenko V.V.* // Electrochimica Acta. 2015. V. 164. P. 267–280.
25. *Butylskii D., Moroz I., Tsygurina K., Mareev S.* // Membranes. 2020. V. 10. № 3. P. 40.
26. *Nichka V., Mareev S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* // Membranes. 2022. V. 12. P. 193.
27. *Martí-Calatayud M. C., Sancho-Cirer Początek M., Pérez-Herranz V.* // Membranes. 2021. V. 11. № 1. P. 43.
28. *Sosa-Fernandez P., Post J., Ramdhan M., Leermakers F., Bruning H., Rijnaarts H.* // Desalination. 2020. V. 484. P. 114424.
29. *Gao Q., Li Q., Lei C., Fu R., Wang W., Li Q., Liu Z.* // Materials. 2020. V. 13. P. 2501.
30. *Liu R., Wang Y., Wu G., Luo J., Wang S.* // Chem. Eng. 2017. P. 322. P. 224–233.
31. *Monetti J., Ledezma P., Viridis B., Freguia S.* // ACS Omega. 2019. V. 4. № 1. P. 2152–2159.
32. *Zhang Y., Van der Bruggen B., Pinoy L., Meesschaert B.* // J. Memb. Sci. 2009. V. 332. P. 104–112.
33. *Ghyselbrecht K., Jongbloet A., Pinoy L., Meesschaert B.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 6. P. 104492.
34. *Shi L., Xie S., Hu Z., Wu G., Morrison L., Croot P., Hu H., Zhan X.* // J. Memb. Sci. 2019. V. 573. P. 560–569.
35. *Shi L., Xiao L., Hu Z., Zhan X.* // Water Cycle. 2020. V. 1. P. 54–62.
36. *Rybalkina O.A., Sharafan M.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D.* // J. Memb. Sci. 2022. V. 651. P. 120449.
37. *Рыбалкина О.А., Мороз И.А., Горобченко А.Д., Письменская Н.Д., Никоненко В.В.* // мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 38–46.
- [*Rybalkina O.A., Moroz I.A., Gorobchenko A.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // Membranes and Membrane Technologies. 2022. V. 4. № 1. P. 31–38.]
38. *Pismenskaya N.D., Pokhidnia E.V., Pourcelly G., Nikonenko V.V.* // J. Memb. Sci. 2018. V. 566. P. 54–68.
39. *Рыбалкина О.А., Цыгурина К.А., Сарпулова В.В., Мареев С.А., Никоненко В.В., Письменская Н.Д.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 131–145. [*Rybalkina O.A., Tsygurina K.A., Sarapulova V.V., Mareev S.A., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D.* // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 2. P. 107–119.]
40. *Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Демин А.В.* // Коллоидный журн. 2017. Т. 79. № 3. С. 259–269. [*Demina O.A., Kononenko N.A., Falina I.V., Demin A.V.* // Colloid J. 2017. V. 79. № 3. P. 317–327.]
41. *Rybalkina O., Tsygurina K., Melnikova E., Mareev S., Moroz I., Nikonenko V., Pismenskaya N.* // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. № 14. P. 3593.
42. *Magut P.K.S., Das S., Fernandv V.E., Losso J., McDonough K., Naylor B.M., Aggarwal S., Warner I.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 15873–15879.
43. *Pismenskaya N., Rybalkina O., Moroz I., Mareev S., Nikonenko V.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13518.
44. *Зырянова С.В., Бутыльский Д.Ю., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Пурсели Ж.* // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 10. С. 885–892. [*Zyryanova S.V., Butyl'skii D.Y., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Pourcelly G.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 10. P. 775–781.]
45. *Ibl N.* // Surface Technology. 1980. V. 10. № 2. P. 81–104.
46. *Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Пурсели Ж.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 10. С. 1266–1289. [*Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pourcelly G.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 10. P. 1122–1144.]
47. *Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O.* // J. Memb. Sci. 1997. V. 125. P. 17.

## Influence of Pulsed Electric Fields Parameters on the Average Current Density in the Electrodialysis Desalination of a Phosphate-Containing Solution

O. A. Rybalkina<sup>1,\*</sup>, K. V. Solonchenko<sup>1</sup>, D. Yu. Butylskii<sup>1</sup>, V. V. Nikonenko<sup>1</sup>, and N. D. Pismenskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, st. Stavropolskaya, 149, Krasnodar, Russia

\*e-mail: olesia93rus@mail.ru

For the first time, the influence of the parameters of a pulsed electric field (PEF) on the values of the current densities averaged over a period during electrodialysis desalination of sodium dihydrogen phosphate solutions was studied. It is shown that in the case of solutions of sodium dihydrogen phosphate, the regularities of the effect of PEF generally coincide with those known for solutions of strong electrolytes. Using the visualization of electroconvective flows in a depleted solution near the surface of an anion-exchange membrane, it was found that the observed difference in the behavior of membrane systems is due to the weakening of electroconvection in phosphate-containing solutions. It is hypothesized that another reason for the observed differences is the effect of PEF on the deprotonation of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anions when they enter the volume of the anion-exchange membrane.

**Keywords:** pulsed electric field, electrodialysis, ampholyte, vortex structures