

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кубанский государственный университет»  
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

*На правах рукописи*



**Ковалев Никита Владимирович**

**ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ГЕТЕРОГЕННОЙ БИПОЛЯРНОЙ МЕМБРАНЫ  
С ФОСФОРНОКИСЛОТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ РЕАКЦИИ  
ДИССОЦИИИ ВОДЫ**

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Шельдешов Н.В.

Краснодар 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Литературный обзор .....	13
1.1 Ионообменные мембраны .....	13
1.2 Строение биполярных мембран.....	13
1.3 Процессы, протекающие в биполярных мембранах под действием электрического тока.....	17
1.4 Получение биполярных мембран .....	19
1.5 Методы исследования биполярных мембран.....	25
1.5.1 Метод вольтамперометрии .....	25
1.5.2 Метод электрохимического импеданса .....	27
1.5.3 Исследование диффузионной проницаемости ионообменной мембраны .....	28
1.5.4 Измерение чисел переноса через мембрану.....	29
1.6 Процессы с применением биполярных мембран.....	31
2 Объекты и методы исследования .....	36
2.1 Биполярные гетерогенные мембраны.....	36
2.2 Исследования биполярных мембран с помощью импедансной спектроскопии .....	40
2.3 Метод определения коэффициента диффузии кислоты через катионообменную мембрану и гидроксида натрия через анионообменную мембрану .....	43
2.4 Метод определения эффективных чисел переноса ионов через биполярную мембрану.....	45
2.5 Расчет основных характеристик электродиализного аппарата с биполярными мембранами.....	47
3 Электрохимические характеристики модифицированной биполярной мембраны .....	54
3.1 Получение модифицированной гетерогенной биполярной мембраны .....	54

3.2	Теоретическая часть.....	57
3.2.1	Строение биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку .....	57
3.2.2	Вольтамперная характеристика биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку .....	59
3.2.3	Электрическая проводимость биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку... ..	66
3.2.4	Уравнение зависимости электрической проводимости биполярной области гетерогенной биполярной мембраны от массы внесённой в неё каталитической добавки.....	67
3.2.5	Метод расчета констант реакции диссоциации молекул воды в биполярной области биполярных мембран.....	71
3.3	Сравнение электрохимических характеристик модифицированной биполярной мембраны и промышленных гетерогенных биполярных мембран.....	72
3.4	Диффузионный перенос кислот через катионообменные мембраны и щелочи через анионообменные мембраны .....	78
3.5	Сравнение эффективных чисел переноса ионов соли через модифицированную биполярную мембрану и промышленные гетерогенные мембраны.....	83
4	Характеристики лабораторного электродиализного аппарата с гетерогенными биполярными мембранами.....	88
4.1	Характеристики электродиализных процессов получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия, а также соляной кислоты и гидроксида натрия из хлорида натрия .....	88
4.2	Характеристики электродиализного процесса получения серной кислоты и гидроксида натрия из раствора сульфата натрия.....	97

4.3	Электродиализный процесс получения азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия, содержащего борную кислоту.....	103
4.4	Сравнение характеристик электродиализных процессов получения кислот и щелочи из растворов солей с использованием модифицированной биполярной мембраны.....	108
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	113
	Список использованной литературы.....	115

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Электродиализ с биполярными мембранами (БПМ) находит все более широкое применение для получения неорганических, органических кислот и оснований, деионизованной воды, коррекции рН в пищевой и химической промышленности и в других областях, где в технологических отходах высоко содержание минеральных солей, например, в атомной промышленности для извлечения борной кислоты из дезактивированных жидких радиоактивных отходов.

Характеристики электролиза с БПМ определяются электрохимическими свойствами монополярных и, в особенности, биполярных мембран. В настоящее время в промышленном масштабе выпускаются гомогенные и гетерогенные БПМ. Гомогенные мембраны имеют низкое перенапряжение и высокий выход по току ионов водорода и гидроксила, однако высокую стоимость из-за сложных способов получения. Гетерогенные БПМ проще в изготовлении и дешевле. Промышленные гетерогенные БПМ российского производства МБ-1 и МБ-2 обладают высоким выходом по току ионов водорода и гидроксила, но высоким рабочим напряжением, а МБ-3 имеет низкое рабочее напряжение, но малый выход по току ионов водорода и гидроксила. Это ограничивает область их применения.

Для снижения рабочего напряжения на гетерогенных БПМ в их биполярную область в процессе получения вводят каталитические добавки, ускоряющие диссоциацию молекул воды. К недостаткам известных методов введения таких добавок в гетерогенные БПМ относят сложность получения тонких пленок, содержащих катализатор, а также необходимость использования органических растворителей и пленкообразователей. Для повышения выходов по току ионов водорода и гидроксила (снижения чисел переноса коионов) в БПМ используют монополярные слои с сильноосновными и сильнокислотными функциональными группами. Разработка более простого способа введения каталитической добавки в

биполярную область при получении гетерогенной БПМ, обладающей низким рабочим напряжением и высоким выходом по току ионов водорода и гидроксила, расширило бы область применения такого типа мембран.

Основным рабочим процессом в БПМ является реакция диссоциации молекул воды, протекающая с высокой скоростью на границе катионообменного и анионообменного слоёв (в биполярной области) мембраны при наложении на неё электрического тока. В гетерогенной БПМ реакция диссоциации молекул воды происходит на границе частиц катионообменника и анионообменника (далее по тексту «генерирующий контакт») в биполярной области мембраны. Введение частиц катализатора в биполярную область гетерогенной БПМ приводит к появлению новых типов контактов частиц ионообменников, в том числе генерирующих, которые усложняют структуру этой области. Исследования особенностей строения биполярной области, процессов, протекающих в БПМ и вольт-амперной характеристики (ВАХ) биполярной области необходимы для расширения областей применения БПМ в химической промышленности РФ.

Исследования по теме диссертации были поддержаны государственным заданием Минобрнауки РФ (проект №10.3091.2017/4.6), а также Кубанским научным фондом (проект № МФИ-20.1/124).

**Степень разработанности темы исследования.** Высокая скорость диссоциации молекул воды в гетерогенных БПМ была объяснена в работах В.П. Гребня каталитическим механизмом с участием ионогенных групп мембран, а на границах «анионообменная мембрана | раствор» и «катионообменная мембрана | раствор» – в работах R. Simons. С.Ф. Тимашев и Е.В. Кирганова предложили уравнение, учитывающее влияние электрического поля на константу скорости диссоциации молекул воды в БПМ. В.И. Заболоцким, Н.В. Шельдешовым и Н.П. Гнусиным было показано, что ионогенные группы БПМ могут быть расположены в порядке увеличения константы скорости лимитирующей реакции диссоциации молекул воды.

В качестве катализаторов реакции диссоциации воды, вводимых в биполярную область мембраны, использовались органические и неорганические каталитические добавки: оксиды, гидроксиды и соли металлов (R. Simons, M.-S. Kang, R. Fu, H. Hurwitz), органические полиэлектролиты (G. Dege, K. Shimizu, S. Xue, T. Xu, M. Wessling), металл-органические каркасные структуры (Q. Wang), окисленный графен (M. McDonald, R. Martínez). Внесение каталитической добавки в виде тонкой плёнки, изготовленной из смеси частиц ионообменников КФ-1 (обладает наибольшей каталитической активностью для реакции диссоциации воды В БПМ) и/или АВ-23м с полиэтиленом, между гетерогенными катионообменной и анионообменной мембранами перед их горячим прессованием позволяет получить БПМ с высокими электрохимическими характеристиками (В.П. Гребень и соавторы). Другой способ введения каталитической добавки – нанесение на исходную мембрану или на две мембраны порошка ионообменника/ионообменников в виде пасты на основе органического растворителя и пленкообразователя (G. Dege, О.Н. Крупенко). Применение органического растворителя усложняет процесс, так как требует его удаления, возврата в технологический процесс или утилизации в виде отхода производства.

Структура биполярной области гетерогенной БПМ, не содержащей каталитическую добавку, с учетом генерирующих контактов и уравнение ВАХ биполярной области была предложена Н.Я. Пивоваровым. В работе В.В. Умнова учтено влияние каталитической активности ионогенных групп ионообменников и электрического поля высокой напряженности в реакции диссоциации молекулы воды на ВАХ биполярной области гомогенной БПМ. Остается нерешенным вопрос о строении биполярной области гетерогенной БПМ, в которой присутствие частиц каталитической добавки приводит к появлению генерирующих контактов нового типа.

**Целью работы** является получения гетерогенной БПМ с фосфорнокислотным катализатором новым способом и изучение

эффективности такой мембраны в электродиализных процессах получения кислот и щелочей из растворов солей.

**Задачи исследования:**

– разработать способ введения частиц каталитической добавки в биполярную область гетерогенной БПМ;

– разработать структурную модель биполярной области гетерогенной БПМ, которая учитывает различные типы генерирующих контактов, образованных частицами катионообменника, анионообменника и каталитической добавки. Вывести уравнения ВАХ, электрической проводимости биполярной области гетерогенной БПМ с катализатором и разработать метод расчета констант лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в биполярной области гетерогенной БПМ;

– исследовать электрохимические характеристики полученной модифицированной БПМ и сравнить их с характеристиками промышленных гетерогенных БПМ российского производства в кислотнo-щелочных системах. Рассчитать константы лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в биполярной области гетерогенных БПМ с учетом двух типов генерирующих контактов;

– провести сравнение основных характеристик электродиализных процессов получения кислот и гидроксида натрия из растворов солей натрия, а также из смеси нитрата натрия и борной кислоты с применением полученной БПМ и промышленных гетерогенных БПМ российского производства.

**Научная новизна основных результатов**

Предложена структурная модель биполярной области гетерогенной БПМ, которая учитывает присутствие в биполярной области частиц каталитической добавки и вклад в диссоциацию молекул воды двух типов генерирующих контактов: образованных как частицами катионообменника и анионообменника, находящимися в монополярных слоях БПМ, так и частицами анионообменника анионообменного слоя и внесенными частицами каталитической добавки, если катализатор является катионообменником.



Предложены уравнения для ВАХ и электрической проводимости биполярной области, а также способ расчета эффективных констант скорости лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в гетерогенных БПМ с учетом генерирующих контактов двух типов.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы**

На основе структурной модели выведены уравнения ВАХ и электрической проводимости биполярной области БПМ с учетом генерирующих контактов двух типов и массы каталитической добавки, внесенной в биполярную область гетерогенной БПМ. Предложен способ расчета эффективных констант скоростей реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах гетерогенной БПМ.

Практическая значимость работы заключается в разработке способа введения частиц каталитической добавки в биполярную область гетерогенной БПМ. Особенностью данного способа является нанесение слоя пасты порошка фосфорнокислотного катализатора на водной основе на влажную шероховатую поверхность катионообменной и/или анионообменной мембраны без использования органических растворителей. Полученная биполярная мембрана (далее по тексту МБм) обладает перенапряжением близким к перенапряжению мембраны МБ-3 и имеет более низкие числа переноса коионов по сравнению с промышленными гетерогенными БПМ российского производства. Применение мембраны МБм в электродиализном процессе позволяет получать растворы кислот и гидроксида натрия с более высокой концентрацией и менее загрязнённые ионами соли по сравнению с использованием гетерогенных БПМ российского производства.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Методологической основой диссертационного исследования послужили современные теоретические представления о явлениях, происходящих в БПМ, экспериментальные результаты российских и зарубежных исследователей, включающие описание электрохимических характеристик промышленных и модифицированных БПМ, а также характеристики электродиализных

процессов с их применением. В соответствии с поставленной целью и задачами данной диссертационной работы электрохимические характеристики мембран исследовались с помощью методов электрохимической импедансной спектроскопии, измерения диффузионной проницаемости, измерения эффективных чисел переноса коионов через БПМ модифицированным методом Гитторфа. Биполярная область БПМ исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с локальным рентгеновским зондовым микроанализом.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Предложенный способ нанесения каталитической добавки на поверхность мембраны-подложки позволяет вводить необходимую массу катализатора в биполярную область модифицированной гетерогенной БПМ, для улучшения её электрохимических характеристик.

2. Предложенная структурная модель биполярной области гетерогенной БПМ с катализатором, в которой помимо первого типа генерирующих контактов, образованных частицами катионообменника и анионообменника, содержащихся в монополярных слоях мембраны, учитывает также второй тип генерирующих контактов, образованных частицами каталитической добавки и анионообменника, что открывает возможность расчёта констант скорости реакции диссоциации молекул воды по экспериментальным данным в гетерогенной БПМ с катализатором.

3. Мембрана с фосфорнокислотным катализатором имеет сопротивление и перенапряжение биполярной области намного ниже по сравнению с биполярной мембраной без катализатора аМБ-2 и более низкие числа переноса коионов, чем у промышленных гетерогенных БПМ российского производства МБ-1 и МБ-3. Рассчитаны по экспериментальным данным константы скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в биполярной области с учетом гетерогенности мембраны.

4. Применение биполярной мембраны с фосфорнокислотной каталитической добавкой в электродиализных процессах позволяет получать

растворы кислот и гидроксида натрия с более высокой концентрацией и менее загрязнённые ионами соли по сравнению с использованием промышленных гетерогенных БПМ.

**Степень достоверности полученных результатов** подтверждается воспроизводимостью полученных результатов с использованием современных физических и электрохимических методов исследований. Полученные в работе результаты не противоречат независимым литературным данным, опубликованным в рецензируемых научных изданиях.

**Личный вклад соискателя.** Разработка способа получения модифицированной гетерогенной БПМ, структурной модели биполярной области мембраны, вывод уравнений ВАХ и электрической проводимости биполярной области гетерогенной БПМ с катализатором, исследование электрохимических характеристик БПМ, исследование электродиализных процессов получения кислоты и щелочи из растворов солей с использованием полученной и промышленных БПМ проведены лично автором работы. Постановка целей и задач исследования, анализ научной литературы, обсуждение и интерпретация полученных экспериментальных данных, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем. Публикации написаны в соавторстве.

**Публикации и апробация работы.** Основное содержание диссертации представлено в 14 научных работах, в том числе, в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ, Scopus и Web of Science, 1 патенте.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: «PERMEA & MELPRO» (Прага, Чешская Республика, 2018), «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2018, 2019, 2021), а также всероссийской конференции с международным участием «Мембраны-2019» (Сочи).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка используемой литературы по данной теме. Общий объем

работы составляет 136 страниц машинописного текста, включая 50 рисунков, 8 таблиц и библиографический список, содержащий 192 наименования литературных источников.

# **1 Литературный обзор**

## **1.1 Ионообменные мембраны**

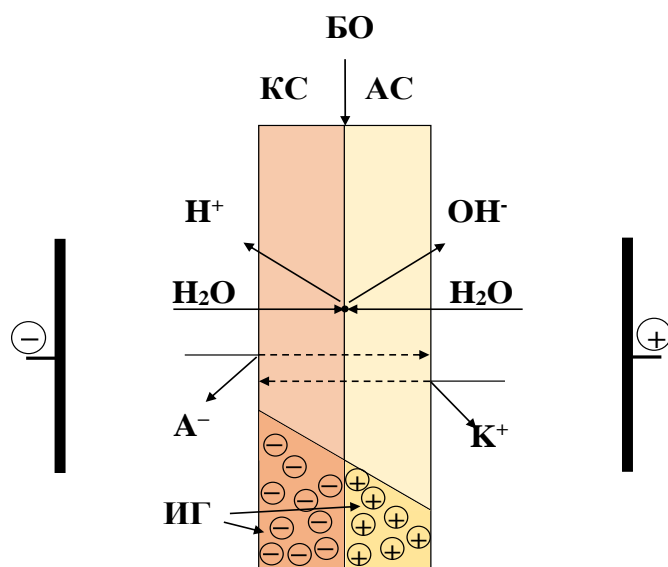
К ионообменным мембранам относят в основном мембраны на основе органических ионполимеров, которые в своей структуре содержат катионо- или/и анионообменные группы и в зависимости от типа групп называются катионообменными, анионообменными, амфотерными, биполярными или мозаичными [1-3]. Наиболее часто в электромембранных процессах и электродиализных аппаратах используются катионообменные, анионообменные и биполярные мембраны. Особенностью таких мембран является перенос под действием электрического тока преимущественно катионов, или анионов, в результате чего через мембраны переносятся те ионы, которые находятся в исходных растворах (катионо- и анионообменные мембраны), или которые появляются в результате диссоциации молекул воды (биполярные мембраны).

В настоящее время ионообменные мембраны, в том числе биполярные, используются для получения деионизованной воды [4, 5], концентрирования электролитов [6-8], переработки жидких дезактивированных радиоактивных отходов [9-11], получения органических кислот и оснований из их солей [12-17], в пищевой промышленности [18-24], регенерации растворов, применяемых для поглощения диоксида углерода из воздуха, или дымовых газов [25-32], в топливных элементах [33-36], в проточных-редокс батареях [37-39] и прочих источниках тока [40-42].

## **1.2 Строение биполярных мембран**

Биполярная мембрана впервые упоминалась в работе Friette [43] в 1956 году. Такая мембрана состоит из катионообменного слоя, анионообменного слоя и третьего переходного тонкого слоя – биполярной зоны (рисунок 1), где

находится область пространственного заряда (ОПЗ), которая соответствует *p-n* переходу в полупроводниках [44], и происходит резкий переход из одной области в другую. Ширина биполярной зоны составляет несколько нанометров, скачок потенциала может составлять от десятых долей вольта в отсутствие тока до нескольких вольт при наложении электрического тока на биполярную мембрану.



КС – катионообменный слой, АС – анионообменный слой, БО – биполярная область, ИГ – ионогенные группы, фиксированные в полимерной матрице катионообменной области и анионообменной области мембраны.

Сплошными стрелками показаны основные механизмы переноса ионов и молекул, протекающие в мембране, пунктирными – нежелательные, сопутствующие процессы переноса.

Рисунок 1 – Схема биполярной мембраны

Главной особенностью биполярной мембраны является реакция диссоциации молекул воды в её биполярной области при наложении на мембрану электрического тока [45-48]. Ионы водорода переносятся через катионообменный слой в прилегающий раствор по направлению катода, ионы гидроксила переносятся через анионообменный слой в прилегающий раствор

по направлении анода, в обратном направлении молекулы воды из прилегающих растворов переносятся в биполярную область мембраны. Такая особенность биполярной мембраны позволяет подкислять и подщелачивать растворы около её катионообменного и анионообменного слоев.

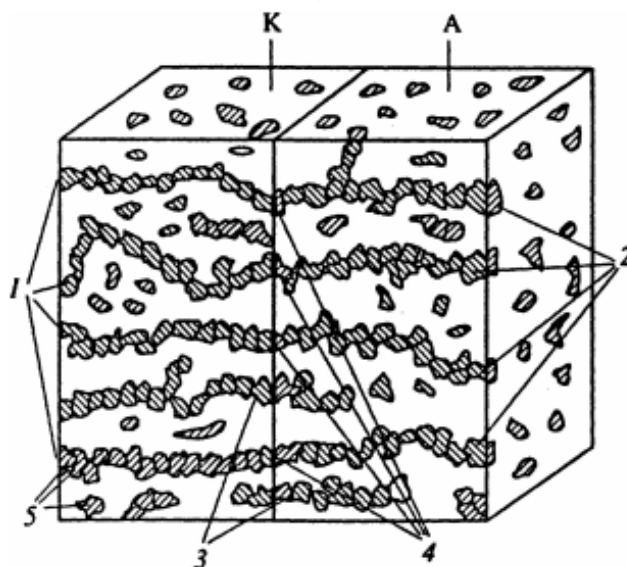
Одним из важных направлений развития биполярных мембран является получение ассиметричных биполярных мембран [49-52]. Такие мембраны состоят из катионообменного и анионообменного слоев, имеющих разную толщину и структуру. Регулируя в процессе синтеза такой мембраны толщину катионообменного и анионообменного слоя, можно влиять на транспортные характеристики ионов через ассиметричную биполярную мембрану. Использование ассиметричной мембраны позволяет одновременно обеспечивать селективный перенос ионов и корректировать рН раствора.

Другим типом биполярных мембран является полубиполярная мембрана [53], которая представляет собой катионообменную мембрану, на которую при пропускании через мембранную систему электрического тока осаждался слой высокодисперсного анионита, который удерживался на мембране за счет электростатических сил.

Структура биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, не содержащей каталитическую добавку (мембрана МБ-2) впервые была предложена в работах [54, 55] (рисунок 2). Авторы ввели понятия истинной генерирующей (проводящей) площади мембраны, состоящей из проводящих каналов ионообменников в монополярных частях мембраны и контактов частиц катионообменника и анионообменника в её биполярной области (генерирующий контакт). Относительная генерирующая (проводящая) площадь биполярной мембраны ( $\bar{S}$ ), где происходит реакция диссоциации молекул воды, рассчитывалась с помощью предложенного уравнения (1):

$$\bar{S} = \frac{1}{\alpha^k \alpha^a} \frac{1 \chi^k \chi^a}{\alpha^k \alpha^a \chi_0^k \chi_0^a} \quad (1)$$

где  $\chi^k, \chi_0^k$  – электропроводность катионитовой части биполярной мембраны и чистого катионита;  $\chi^a, \chi_0^a$  – электропроводность анионитовой части биполярной мембраны и чистого анионита;  $\alpha^k, \alpha^a$  – фактор извилистости катионообменных и анионообменных каналов.



Контакт катионообменного (К) и анионообменного (А) слоев:

1, 2 – проводящие катионитовые и анионитовые каналы; 3 – непроводящие каналы; 4 – элементарные генерирующие контакты, образованные катионитовыми и анионитовыми зёрнами в области биполярного перехода; 5 – зёрна ионита; незаштрихованная часть – связующий полимер.

Рисунок 2 – Монополярные части биполярной мембраны и её биполярная область [54]

Площадь генерирующих контактов в гетерогенных биполярных мембранах учитывалась далее для описания вольт-амперных характеристик их биполярных областей.

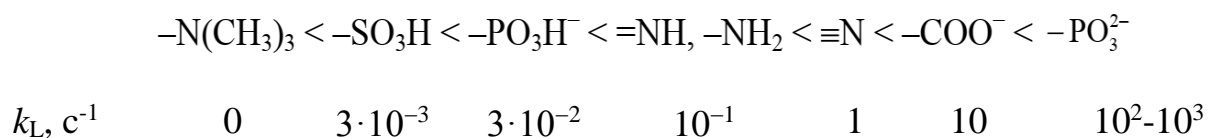


### 1.3 Процессы, протекающие в биполярных мембранах под действием электрического тока

Скорость реакции диссоциации молекул воды в биполярной мембране во много раз выше, чем в чистой воде и водных растворах, то подтверждается более высокой плотностью тока по ионам  $H^+$  и  $OH^-$  [56], чем скорость реакции диссоциации воды в чистой воде. Механизм диссоциации молекул воды в ионообменных, в том числе биполярных мембранах не совпадает с механизмом диссоциации молекул воды в чистой воде [57, 58]. Диссоциация молекул воды в биполярной мембране происходит в области пространственного заряда, которая возникает в месте контакта катионообменника и анионообменника в биполярной мембране. В этой области велика напряжённость электрического поля [44]. В этой области концентрация противоионов и коионов намного меньше концентрации фиксированных ионов мембраны, такой слой в литературе называют «истощенным» или слоем Шоттки.

Впервые механизм диссоциации воды с участием третичных аминогрупп в биполярных мембранах был предложен в работе Гребня с соавторами [59], а на границе анионообменная мембрана – раствор и катионообменная мембрана – раствор – в работах R. Simons [57, 58]. В отличие от механизма диссоциации молекул воды в чистой воде, который заключается в переносе протона между молекулами воды с образованием иона гидроксония и иона гидроксила, в ионообменных мембранах диссоциация молекул воды происходит с участием ионогенных группы мембран. В результате протекания двух стадий переноса протона между ионогенной группой и молекулами воды достигается большая скорость диссоциации воды вследствие больших констант скорости лимитирующих стадий по сравнению с константой скорости молекул воды в чистой воде.

Константы скорости псевдопервого порядка лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в ионообменниках возрастают в ряду [46, 60]:



Наибольшая скорость диссоциации молекул воды наблюдается в присутствии фосфорноокислотных групп, содержащихся в катионообменном слое мембраны, и в присутствии третичных аминогрупп, содержащихся в анионообменном слое мембраны. Наличие таких ионогенных групп в биполярной области мембраны существенно снижает сопротивление такой биполярной мембраны [61].

Кроме ионогенных групп на реакцию диссоциации молекул воды влияет электрическое поле с высокой степенью напряженности  $10^5-10^7$  В/см, которое формируется в области пространственного заряда на границе, образованной катионообменным и анионообменным слоями [62-64].

Уравнение вольтамперной характеристики биполярной области гомогенной биполярной мембраны с учётом каталитического эффекта ионогенных групп и влияния напряжённости электрического поля на скорость реакции диссоциации молекул воды выведено в работе [65]:

$$i_{\text{hom}} = k_{\Sigma} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\beta} [\exp(\beta E_m (U_b)) - \exp(\beta E_m (0))] \quad (2)$$

где  $i_{\text{hom}}$  – плотность электрического тока по ионам водорода и гидроксила;  $k_{\Sigma}$  – эффективная константа скорости диссоциации молекул воды в области пространственного заряда;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая постоянная среды;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума;  $\beta$  – параметр, учитывающий энтропийный эффект;  $E_m$  – максимальная напряженность электрического поля в области пространственного заряда;  $U_b$  – перенапряжение области

пространственного заряда (биполярной области) при протекании через мембрану электрического тока.

Нежелательным процессом является перенос катионов щелочи и анионов кислоты через биполярную мембрану, что приводит к загрязнению получаемых растворов кислоты и щелочи исходной солью, снижению выходов по току ионов водорода и гидроксила, производительности и увеличению энергозатрат процесса электролиза с биполярными мембранами. Перенос катионов щелочи и анионов кислоты через биполярную мембрану зависит от типа и концентрации ионогенных групп, содержащихся в её катионообменном и анионообменном слоях [66]. В этой работе более высокие числа переноса ионов натрия и хлора через биполярную мембрану МБ-3 объясняются подавлением диссоциации фосфорнокислотные ионогенные групп в её катионообменном слое в присутствии около него раствора сильной кислоты.

Гомогенные биполярные мембраны [48, 67] позволяют получать более чистые растворы кислот и щелочей с меньшими энергозатратами, по сравнению с гетерогенными биполярными мембранами.

#### **1.4 Получение биполярных мембран**

Ионообменные биполярные мембраны делятся на гомогенные и гетерогенные [67, 68]. Гомогенные биполярные мембраны формируются из гомогенных катионообменных и анионообменных слоев, которые содержат фиксированные катионообменные и анионообменные ионогенные группы. Гомогенные биполярные мембраны имеют хорошие характеристики – низкое электрическое сопротивление, рабочее перенапряжение, высокие числа переноса ионов водорода и гидроксила, химическую устойчивость в умеренно концентрированных растворах. Однако такие мембраны имеют высокую стоимость, сложный и трудоемкий синтез, хранить их необходимо во влажном состоянии.

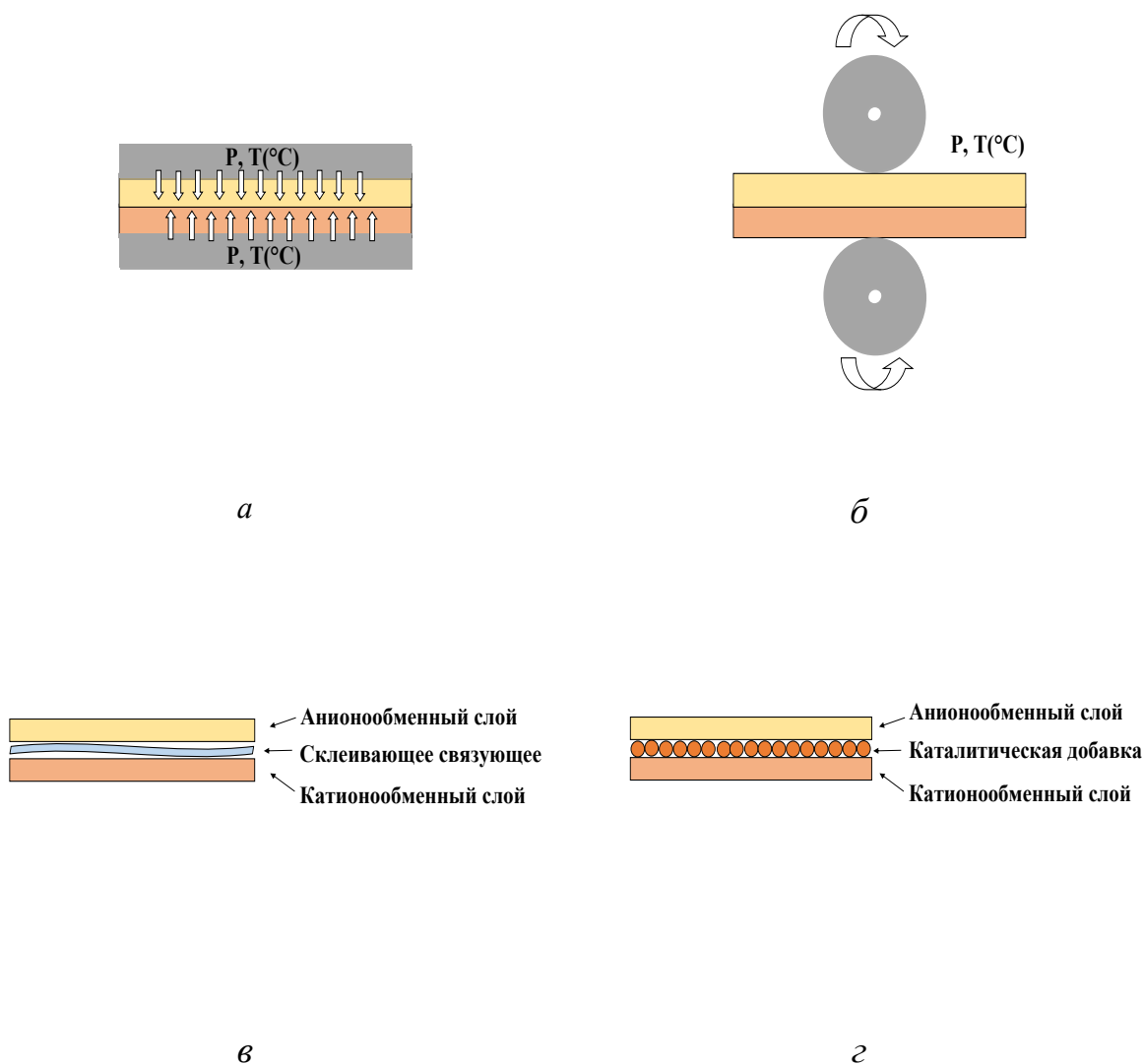
Гетерогенные биполярные ионообменные мембраны содержат мелкодисперсные частицы ионообменных смол, распределённые в инертном связующем полимере – полиэтилене, полипропилене или поливинилхлориде. Для того, чтобы был возможен перенос ионов через гетерогенную биполярную мембрану, необходимы контакты между частицами ионообменной смолы. Механическую прочность гетерогенной мембране придаёт армировка из капрона или лавсана [73]. Гетерогенные биполярные мембраны обычно имеют более высокое электрическое сопротивление, рабочее перенапряжение и большую проницаемость для коионов по сравнению с гомогенными мембранами. Цена на гетерогенные биполярные мембраны ниже, чем на гомогенные. Гетерогенные биполярные мембраны можно получать из любых ионообменных смол, хранить такие мембраны можно в сухом состоянии.

Методы получения биполярных мембран подробно рассмотрены в научной литературе [67, 3]. Гетерогенные биполярные мембраны получают в основном методом горячего прессования и вальцевания [69-75]. В этом методе соединение катионообменного и анионообменного слоёв друг с другом происходит с помощью горячего пресса или валков (рисунок 3а,б). Другим методом получения биполярных мембран является склеивание монополярных мембран водным раствором поливиниламина в качестве связующего (рисунок 3в) [76].

Гомогенные биполярные мембраны получают ламинированием исходных слоев и последующей прививкой ионогенных групп на исходный полимер с двух сторон [77]. В методе полива один слой используют в качестве подложки и на нем формируют второй слой ионполимера с противоположно заряженными группами [52, 69 70, 78- ].

В современных биполярных мембранах на межфазной границе их катионообменных и анионообменных слоев в биполярной области формируют тонкий третий слой катализатора реакции диссоциации молекул воды для улучшения их электрохимических характеристик (рисунок 3в). Катализатор ускоряет реакцию диссоциации воды в биполярной области, что приводит к

снижению перенапряжения биполярной области мембраны. В качестве катализаторов используются различные органические и неорганические добавки: органические полиэлектролиты [83, 82], оксиды, гидроксиды и соли металлов [84; 85], металл-органические каркасные структуры [86], окисленный графен [87, 88].



*a* – прессование; *б* – вальцевание; *в* – склеивание; *г* – модифицирование каталитическими добавками.

Рисунок 3 – Схемы получения биполярных мембран

Для введения катализаторов в биполярную область мембран используют несколько методов. Гомогенные биполярные мембраны с низким рабочим напряжением могут быть получены с помощью сжатия катионообменной и

анионообменной мембраны, которые предварительно обрабатывались в горячем щелочном растворе хлорида хрома [84, 89]. Вместо хлорида хрома авторами работы также предлагалось использовать хлориды рутения, железа, олова, родия и тантала. Электрохимические характеристики такой модифицированной биполярной мембраны были стабильны в течение года в режиме её эксплуатации. Слой в виде геля, имеющий в своем составе гидратированный сульфат или нитрат хрома с небольшим содержанием сульфата индия, церия, марганца и меди формировали на стыке монополярных ионообменных мембран [90]. Авторами работы [91] в биполярную область вводился слой полиэтиленгликоля путем погружения анионообменной мембраны в раствор полиэтиленгликоля, обладающего каталитическим эффектом, с последующим нанесением катионообменного слоя. Соли и гидроксиды тяжелых металлов добавляли в качестве каталитических добавок для получения модифицированных биполярных мембран в работах [92-94, 85, 95, 96].

Известна биполярная мембрана [79, 82], где в качестве катализатора реакции диссоциации молекул воды использовался сверхразветвленный полимер – дендример полиамидамин, обладающий высокой степенью функциональности за счет наличия большого числа терминальных аминогрупп, и его комплекс с хлоридом хрома (III). Дендример использовался в качестве фиксатора ионов хрома в биполярной области мембраны.

В качестве катализатором реакции диссоциации молекул воды использовали модифицированные глинистые материалы, вводимые в катионообменный слой ассиметричной биполярной мембраны [97, 98].

Другим способом модифицирования биполярной мембраны являлось введение в биполярную область слоя неорганического ионообменника толщиной 0,01 – 100 мкм [70]. При получении такого слоя использовали гидратированный оксид циркония, фосфат титана и циркония, молибдат циркония, вольфрамат олова, алюмосиликат, молибдофосфат аммония.

Каталитическую добавку реакции диссоциации молекул воды в биполярную мембрану можно вносить с помощью метода электрохимического осаждения [94, 85]. На биполярную мембрану в электрохимической ячейке подавали ток, с катионообменной стороны мембраны находился раствор соли металла, с анионообменной стороны мембраны – раствор щелочи. При заданном времени в биполярной границе мембраны осаждался гидроксид переходного металла, что способствовало снижению сопротивлению биполярной области мембраны. Другой метод модифицирования биполярной мембраны заключался в нанесении тонкого слоя полиакрилонитрила, обработанного щелочью, на катионообменную мембрану с шероховатой поверхностью методом центрифугирования [99].

Известен метод получения гетерогенной биполярной мембраны, когда в качестве третьего слоя между катионообменным и анионообменным слоем, использовался слой ионообменника, содержащий фосфорнокислотные группы (катионит КФ-1) или третичные аминогруппы (анионит АВ-23м) по отдельности и совместно [100]. Полученная модифицированная гетерогенная биполярная мембрана обладала низким рабочим напряжением. Недостатком такого метода модифицирования являлась сложность получения тонких слоев, содержащих катионит и анионит толщиной 0,1 – 0,2 мм.

Примером получения модифицированных гетерогенных биполярных мембран является метод горячего прессования, когда между катионообменной сульфокатионитовой мембраной и анионообменной мембраной на основе бензилтриметиламмониевого анионита формируют слой из смеси фосфорорганического соединения (полиалкилфосфонитрильная кислота или ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислота), содержащего эфирный кислород в алкильных радикалах, с азотфосфорсодержащим полиамфолитом. Введенный дополнительный слой позволял улучшить электрохимические характеристики получаемой биполярной мембраны [71]. Модифицированную биполярную мембрану получали совместным прессованием гетерогенной катионообменной мембраны, имеющей в своем составе макропористый

сульфокатионит, с гетерогенной анионообменной мембраной. Сначала катионообменную и анионообменную мембраны отдельно получали на горячих вальцах, далее мембраны прессовали при температуре плавления полиэтилена. В отличие от промышленной мембраны МБ-2, такая мембрана имела улучшенные электрохимические характеристики за счет макропористого катионита с развитой поверхностью в катионообменном слое [72].

Модифицированную гетерогенную биполярную мембрану получали, используя гетерогенные монополярные мембраны, производимые в России и КНР, добавляя каталитическую добавку фосфорнокислотного катионита [101, 102]. Эти мембраны имели сравнимые значения разности потенциалов с промышленной биполярной гетерогенной мембраной МБ-3 и меньшие числа переноса ионов натрия и хлора через мембрану. Кроме фосфорнокислотного катионита при получении модифицированных гетерогенных биполярных мембран в их биполярную область вводили другие сшитые полиэлектролиты – катиониты КБ-2, КБ-4 и анионит ЭДЭ-10п в комплексе с медью, которые также обладают каталитическим эффектом [103]. Одним из наиболее простых и эффективных способов введения катализатора в биполярную мембрану является нанесение пасты мелкодисперсных ионообменников на монополярные мембраны-подложки перед их совместным горячим прессованием. Пасту получали смешиванием порошков ионообменников с летучими органическими растворителями, например диметилформамидом или метанолом [104].

Анализ методов получения и модифицирования биполярных мембран указывает на активное развитие методов получения новых гомогенных и гетерогенных биполярных мембран с улучшенными электрохимическими характеристиками. В качестве эффективного и простого метода получения гетерогенных биполярных мембран удобно применять метод горячего прессования, а в случае модифицирования биполярных мембран – нанесение катализатора в виде слоя или пасты мелкодисперсного порошка на одну или обе исходные монополярные мембраны-подложки перед их совместным



прессованием. Среди органических катализаторов реакции диссоциации молекул воды наибольшей активностью обладает фосфорноокислотная каталитическая добавка, а среди неорганических катализаторов – гидроксиды тяжелых металлов, например, гидроксида хрома (III).

## **1.5 Методы исследования биполярных мембран**

Для эффективного использования биполярных мембран в электродиализных процессах, необходимо знать их основные характеристики: электрическое сопротивление мембраны, выход по току ионов водорода и гидроксидов, максимальную концентрацию и чистоту получаемых растворов при использовании мембран в электродиализном процессе, время эксплуатации биполярной мембраны [67]. Такую информацию можно получить с помощью различных электрохимических методов исследования [105]. Наиболее известными и широко используемыми методами исследования являются вольтамперометрия, хронопотенциометрия, метод частотного спектра электрохимического импеданса, определение эффективных чисел переноса ионов через мембрану.

Полученная информация является важной при разработке новых технологических процессов с применением биполярных мембран и получении новых биполярных мембран [68, 61].

### **1.5.1 Метод вольтамперометрии**

Вольтамперометрия является традиционным методом исследования в электрохимии ионообменных мембран. Вольтамперная характеристика биполярной мембраны позволяет определить важные для практического использования характеристики мембраны: предельный электродиффузионный ток и рабочее напряжение на мембране при заданном значении тока [106]. Вольтамперная характеристика биполярной мембраны, погруженной в

раствор соли, содержит участки первоначального роста тока, некоторого его замедления и повторного резкого возрастания тока [107, 108]. Как и при изучении монополярных мембран, для биполярной мембраны в диапазоне токов, меньше предельного, переносчиками заряда являются только ионы соли. При дальнейшем росте тока происходит удаление солевых ионов из биполярной области мембраны и на ВАХ формируется участок предельного тока. При больших токах ускоряется реакция диссоциации воды в биполярной области мембраны (рисунок 4) [109, 110]. При очень больших плотностях тока напряжение на мембране возрастает из-за снижения концентрации воды в биполярной области мембраны [55, 67]. Предельный ток биполярной мембраны в отличие от монополярных мембран практически не зависит от скорости течения прилегающих растворов [111]. Однако, изменение концентрации прилегающих растворов [112] и температуры влияет на вольтамперную кривую биполярной мембраны [113].

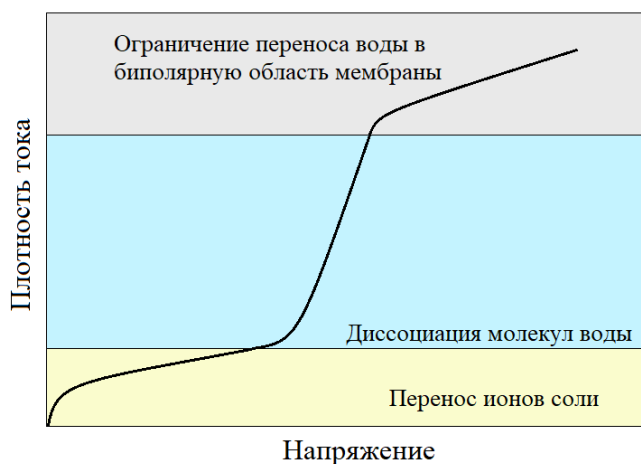


Рисунок 4 – Вольтамперная характеристика биполярной мембраны

Вольтамперную характеристику используют для оценки качества мембран для использования их в электродиализных процессах [115, 61], однако вольтамперная характеристика биполярной мембраны не позволяет измерить перенапряжение биполярной области мембраны, в которой протекает реакция диссоциации молекул воды.

## 1.5.2 Метод электрохимического импеданса

Сущность метода импедансной спектроскопии состоит в изучении отклика исследуемой системы (мембраны) – отношения переменного напряжения к переменному току с малыми амплитудами [114, 117]. Когда изучаемый объект содержит активную и реактивную составляющую, то полное сопротивление такого объекта по переменному току называется импедансом ( $Z$ ). Объект может быть описан с помощью эквивалентных схем, состоящих из резисторов, конденсаторов, катушек индуктивности [118]. При этом напряжение на концах изучаемого объекта сдвинуто по фазе относительно тока в пределах от  $\pi/2$  до  $-\pi/2$ , и определяется соотношением между активным и реактивным сопротивлением данного участка цепи.

Метод частотного спектра электрохимического импеданса активно применяется для исследования биполярных ионообменных мембран, так как область пространственного заряда в биполярной области, в первом приближении, проявляет себя как параллельно включенные электрический конденсатор и сопротивление. Емкость двойного электрического слоя представляют в виде емкости, не зависящей от частоты тока (до частот  $10^6$  Гц); сопротивления катионообменного и анионообменного слоёв мембраны – в виде активных сопротивлений.

Впервые биполярную мембрану изучали методом электрохимического импеданса в отсутствии тока, используя поляризующие обратимые Pb/Pb<sup>2+</sup>-электроды в работе [119]. При протекании постоянного тока впервые частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны были измерены в [120].

Измерение частотных спектров электрохимического импеданса биполярных мембран позволяет изучать химическую реакцию диссоциации молекул воды на биполярной границе, найти из общего напряжения мембраны сопротивление биполярной области и рассчитать перенапряжение на ней [46,

114-116]. По вольтамперной по перенапряжению характеристике биполярной области рассчитать эффективные константы скорости реакции диссоциации молекул воды в биполярной области [65].

### **1.5.3 Исследование диффузионной проницаемости ионообменной мембраны**

В электродиализных процессах из-за разницы концентраций растворов по обе стороны от мембраны через неё возникает диффузионный перенос молекул вещества. Диффузионный перенос молекул электролита через ионообменные мембраны снижает их селективность и эффективность электродиализных процессов. Диффузия молекул электролита через мембрану определяется переносом коионов, концентрация которых в мембране намного меньше, чем противоионов. Диффузионный перенос электролита через ионообменную мембрану зависит от объемных долей составляющих ее фаз (гель, полиэтилен и поры в случае гетерогенной мембраны) и их взаимного расположения [121]. Замена однозарядного коиона двухзарядным ведет к снижению диффузионной проницаемости мембраны. В работе [122] исследовалось влияние рН и концентрации раствора соли на транспортные характеристики анионообменных гетерогенных мембран с сильноосновными и слабоосновными фиксированными группами. При высоких значениях рН происходит частичное депротонирование слабоосновных групп, что приводит к уменьшению обменной емкости мембраны и увеличению степени набухания. В случае сильноосновных групп такой эффект выражен в меньшей степени. Уменьшение толщины катионообменной и анионообменной мембраны повышало диффузионный перенос нитрата аммония [123]. Термическая обработка в водных растворах, а также в растворе гидроксида натрия и серной кислоты гетерогенных мембран МК-40, МА-40 и МА-41 приводит к существенному увеличению их диффузионной проницаемости из-

за структурных изменений [124]. Природа диффундирующего электролита также влияет на процесс диффузии [125].

Таким образом, результаты исследований процессов диффузии электролитов через ионообменные мембраны нужно учитывать при объяснении закономерностей переноса ионов в электродиализных процессах с использованием биполярных мембран.

#### **1.5.4 Измерение чисел переноса через мембрану**

Характеристики электромембранных процессов в основном зависят от потоков и чисел переноса ионов через ионообменные мембраны [1, 67, 126-130].

Среди известных методов измерения чисел переноса ионов через ионообменные мембраны наиболее простым является метод измерения электрометрических чисел переноса [131]. Эти числа переноса широко используются для характеристики мембран в отсутствие протекания через них электрического тока. Для оценки применимости мембран в электродиализных процессах электрометрические числа переноса имеют ограниченное применение, так как они не дают информацию о числах переноса через мембрану в условиях протекания через них электрического тока.

При протекании электрического тока через мембрану потоки ионов определяются электромиграционными и эффективными числами переноса ионов. Измерение электромиграционных чисел переноса ионов через мембрану требует создания специального условия в объеме мембраны: отсутствия градиентов концентраций каждого из ионов [121]. Такое условие сложно выполнить на практике, особенно, когда через мембрану переносятся несколько видов ионов, и в реальных электродиализных процессах не выполняется.

В электродиализных процессах по обе стороны ионообменных мембран находятся растворы электролитов различной концентрации и природы. Поэтому ионы через мембраны переносятся не только в результате электромиграции, но и за счёт диффузии [121, 132]. Эффективные числа переноса ионов через мембрану зависят также от плотности электрического тока и концентраций растворов около мембраны.

Для измерения эффективных чисел переноса используют метод Гитторфа в различных вариантах. Общей особенностью метода Гитторфа является измерение концентраций ионов в прилегающих к исследуемой мембране растворах и последующий расчет эффективных чисел переноса. Основной проблемой при использовании метода Гитторфа является исключение влияния процессов, протекающих на соседних с исследуемой мембранах. Такие процессы могут изменять состав растворов, контактирующих с исследуемой мембраной, а также приводить к потерям определяемых ионов, по изменению концентраций которых проводится расчет эффективных чисел переноса ионов через мембрану. Для практических целей важно знать эффективные числа переноса, которые измеряются в условиях, близких к электродиализному процессу.

Для измерения эффективных чисел переноса известны методы с применением рН-стата и концентратостата (*c*-стата) [133] и гидродинамической изоляции исследуемой мембраны [134], которые обеспечивают исключение влияния соседних мембран на исследуемую. Однако метод с применением рН- и *c*-стата [133] не позволяет исследовать многокомпонентные системы, которые содержат ионы и молекулы, например, слабых кислот или оснований, так как достаточно точное определение концентраций многих ионов и молекул в растворах невозможно или из-за отсутствия таких датчиков, или из-за их недостаточно высокой точности. В методе гидродинамической изоляции исследуемой мембраны [134] также есть

ограничение: в нём невозможно создавать высокие постоянные по длине камеры скорости растворов, прилегающих к исследуемой мембране, без потери точности определения чисел переноса ионов через мембрану.

В некоторых работах зависимость от тока эффективных чисел переноса через мембрану в системах для получения кислот и щелочей с применением биполярных мембран записывают с помощью уравнения:

$$T_i = t_i + \frac{P_i \Delta c_i F}{I} \quad (3)$$

Первое слагаемое уравнения (3) – это усреднённое электромиграционное число переноса иона в мембране, второе слагаемое вклад диффузии в эффективное число переноса [135, 106].

Изучение зависимости эффективных чисел переноса от плотности тока, концентрации растворов и температуры позволяет выбирать оптимальные условия для проведения процесса электродиализа.

## 1.6 Процессы с применением биполярных мембран

Основной областью применения биполярных мембран являются электродиализные процессы получения неорганических кислот и оснований из растворов солей [43, 67, 129, 47, 68, 136-139]. Эти электродиализные процессы является востребованным, так как во многих процессах химической технологии используются кислоты и щелочи, в результате чего образуются солевые стоки в больших количествах. Электродиализная установка с биполярными мембранами позволяет переработать солевые стоки или значительно снизить в них концентрацию соли и повторно использовать в производстве растворы кислоты и щелочи. Среди особенностей электродиализа с биполярными мембранами можно отметить экономию электродных материалов, так как в электродиализном аппарате, содержащем десятки и сотни элементарных ячеек, используют только одну пару электродов

[140]. При этом в элементарных ячейках процесс получения кислоты и щёлочи не сопровождается выделением газов, они выделяются только на паре электродов. Кроме того, помощью биполярного электролиза можно получать кислоты и основания из соответствующих солей, которые невозможно получить мембранным электролизом из-за возможно их окисления, или восстановления на электродах [153].

Процесс получения соляной кислоты и гидроксида натрия из хлорида натрия в электролизаторе с биполярными мембранами исследовался в [141, 154, 155-157], получения серной кислоты и гидроксида натрия из сульфата натрия в [154-165, 130, 96, 97], серной кислоты и гидроксида аммония из сульфата аммония в [166], азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия в [167, 162], азотной кислоты и аммиака из нитрата аммония в [168, 169]. Для получения сильных кислот и щелочей из солей используют стандартную трехкамерную схему (рисунок 5), состоящую из биполярной, катионообменной и анионообменной мембран.

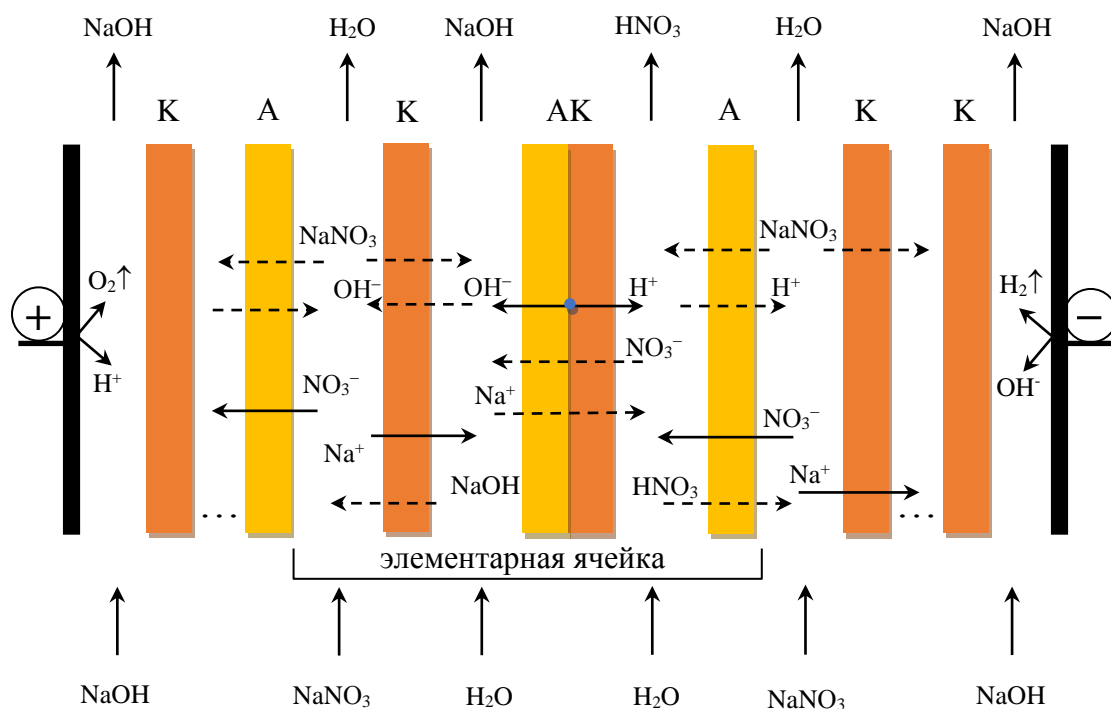


Рисунок 5 – Схема получения неорганической кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) и щелочи ( $\text{NaOH}$ ) из раствора соли ( $\text{NaNO}_3$ ) в электролизаторе с биполярными мембранами



В электродиализном аппарате мембранный пакет расположен между парой электродов, которые изготавливают из инертных материалов во избежание их разрушения при протекания электродных реакций [170].

Электродиализные гидравлические схемы делят на проточные и циркуляционные [171]. Циркуляционные схемы бывают непрерывного и периодического типа. В циркуляционных схемах растворы прокачиваются в соответствующих контурах между аппаратом и емкостями непрерывно в течение всего процесса. В проточных электродиализных установках процессы происходят за один проход растворов через электродиализный аппарат.

Электродиализ с биполярными мембранами успешно применяется для переработки дезактивированных жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [9-11], в том числе и борсодержащих [172-175]. Борсодержащие ЖРО, образующиеся на АЭС с водяными энергетическими реакторами, имеют сложный состав, так как содержат изотопы, и в значительно более высоких концентрациях – минеральные соли и соединения бора [176]. Есть два подхода к извлечению бора из ЖРО с помощью электродиализа. Первый подход связан с применением биполярного электродиализа и позволяет выделить и сконцентрировать из исходного раствора бор [177, 178]. Для этого в исходном растворе с помощью биполярных мембран сначала повышают pH для перевода молекулярной формы борной кислоты в бораты, затем боратные анионы переносятся через анионообменную мембрану в кислотную камеру, где они переходят снова в борную кислоту при подкислении ионами водорода, со стороны катионообменного слоя биполярной мембраной. Недостатком такого метода является низкий выход по току боратных анионов из-за конкурентного переноса других анионов, присутствующих в ЖРО.

Другой подход связан с понижением pH ЖРО, удалением солей, не содержащих бор из ЖРО и, тем самым, получением раствора борной кислоты. Такой процесс проводят в электродиализных аппаратах с биполярными мембранами, мембранный пакет которых образован трёхкамерными

элементарными ячейками [179, 180]. При этом из подкисленного раствора ЖРО, циркулирующего через солевые камеры аппарата, в котором бор находится в виде борной кислоты, удаляются соли, не содержащие бор. Из этих солей в соседних камерах каждой элементарной ячейки образуются кислоты и щелочи. В результате процесса получают полезные продукты (кислоты, щелочи, борную кислоту), которые можно повторно использовать.

Снижает эффективность электродиализного процесса с биполярными мембранами неселективный перенос через биполярную мембрану катионов соли в кислоту и анионов соли в щёлочь с увеличением концентраций получаемых растворов кислот и щелочей. Это приводит к загрязнениям исходной солью растворов кислот и щелочей.

Для продления срока службы ионообменных мембран исходные солевые растворы должны проходить предварительную очистку для удаления крупных частиц, органических загрязнений и поливалентных катионов, поскольку электрохимические характеристики ионообменных мембран ухудшаются в результате контакта с неочищенными растворами.

Максимум концентраций получаемых растворов кислоты и щелочи ограничен из-за неселективного переноса ионов водорода через анионообменные мембраны и ионов гидроксила через катионообменные мембраны [67]. Для снижения энергозатрат электродиализного процесса получения растворов кислоты и щелочи из растворов солей рекомендуется использовать биполярные мембраны с низким рабочим напряжением и высоким выходом по току ионов водорода и гидроксила.

Таким образом биполярный электродиализ нашел широкое применение в различных отраслях промышленности. Несмотря на очевидные плюсы и перспективы использования, у этой технологии есть определенные проблемы и ограничения. В основном характеристики электродиализного процесса определяются электрохимическими характеристиками биполярных мембран. Анализ литературных источников указывает на то, что биполярные мембраны нашли широкое применение благодаря способности к генерации ионов

водорода и гидроксидов под действием электрического тока. Современные коммерческие биполярные мембраны не всегда соответствуют требованиям по своим электрохимическим характеристикам или же обладают сложной технологией получения и высокой стоимостью. Выпускаемые в России гетерогенные биполярные мембраны имеют недостаточно хорошие электрохимические характеристики – высокие выходы по току ионов водорода и гидроксидов, но высокое рабочее напряжение, или низкое рабочее напряжение, но низкие выходы по току ионов водорода и гидроксидов.

В настоящее время активно развиваются методы получения и модифицирования биполярных мембран для улучшения их электрохимических характеристик. Различными способами в биполярную область биполярной мембраны вводятся каталитические добавки реакции диссоциации молекул воды органической и неорганической природы.

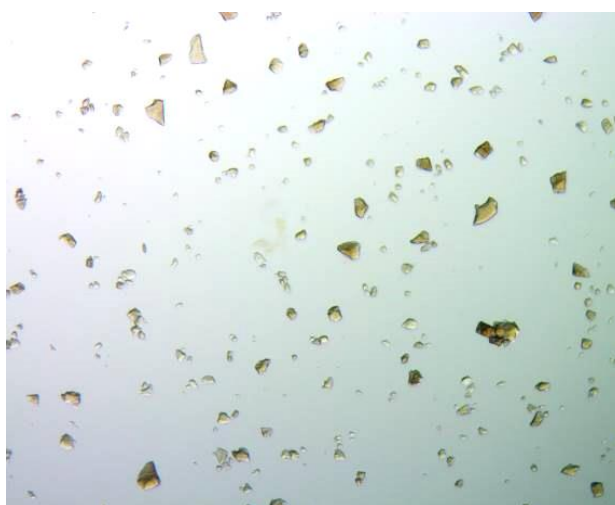
Остаются нерешёнными вопросы, связанные со структурой биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, в которой присутствуют частицы каталитической добавки. В то же время особенности строения биполярной области, процессов, протекающих в этих мембранах и уравнение вольт-амперной характеристики биполярной области необходимы для выбора оптимального способа внесения каталитической добавки.

Целью данной работы является получение гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным катализатором новым способом и изучение эффективности такой мембраны в электродиализных процессах получения кислот и щелочей из растворов солей.

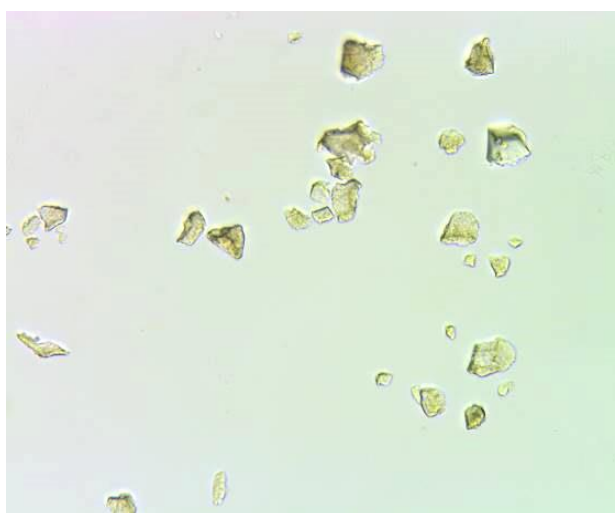
## 2 Объекты и методы исследования

### 2.1 Биполярные гетерогенные мембраны

Объектами исследования в данной работе являлись промышленные гетерогенные биполярные мембраны МБ-1, МБ-2, МБ-3 [152], а также аналог МБ-2 – мембрана аМБ-2 и модифицированная гетерогенная биполярная мембрана МБм (таблица 1), содержащая в биполярной области ионполимер с каталитически активными фосфорнокислотными группами (рисунок 6) [103].



*a*



*б*

Рисунок 6 – Оптические изображения частиц КФ-1, используемого в качестве каталитической добавки в биполярной мембране МБм, при увеличении  $\times 160$  (*a*) и  $\times 640$  (*б*)

Таблица 1 – Типы исходных катионообменных (КО) и анионообменных (АО) мембран, используемых для получения промышленных биполярных мембран (МБ-1, МБ-2 и МБ-3) [181], аналога промышленной мембраны МБ-2 (аМБ-2) и модифицированной биполярной мембраны МБм

Марка БПМ	Слои БПМ [75, 152]: КО слой АО слой каталитическая добавка	Тип ионооб- менника [152]	Ионооб- менные группы в слоях [73, 75]	Толщ., мм [73]	Полная обменная емкость ионообменника, мг-экв/мл [182, 183]
МБ-1	МК-40 МА-40	КУ-2 ЭДЭ-10П	$-\text{SO}_3\text{H}$ $\equiv\text{N}, =\text{NH},$ $-\text{NH}_2$	1	1,8 2,3
МБ-2	МК-40 МА-41	КУ-2 АВ-17	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	0,9	1,8 1,15
МБ-3	МК-41 МА-41	КФ-1 АВ-17	$-\text{PO}_3\text{H}_2$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1	1,9 [184] 1,0-1,2
аМБ-2	Ralex СМН Ralex АМН	Lewatit S100 Lewatit M500	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	0,77	1,12 ммоль-экв/г (наб.) 0,86 ммоль-экв/г (наб.)
МБм	Ralex СМН Ralex АМН Фосфорнокислотная добавка	Lewatit S100 Lewatit M500 КФ-1	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $-\text{PO}_3\text{H}_2$	0,78	1,12 ммоль-экв/г (наб.) 0,86 ммоль-экв/г (наб.) 1,9

Гранулы ионообменника предварительно измельчали с помощью шаровой мельницы до образования мелкодисперсного порошка. Размер частиц порошка КФ-1 после помола преимущественно составлял 20-80 мкм (рисунок 7).

Для выбора оптимального способа модифицирования биполярной мембраны с катализатором были исследованы образцы, полученные тремя разными способами нанесения на мембраны-подложки каталитической добавки порошка ионообменника с фиксированной массой и с последующей стадией совместного горячего прессования катионообменной и анионообменной мембраны при температуре прессования 120-140°C и давлении 14-15 атмосфер.

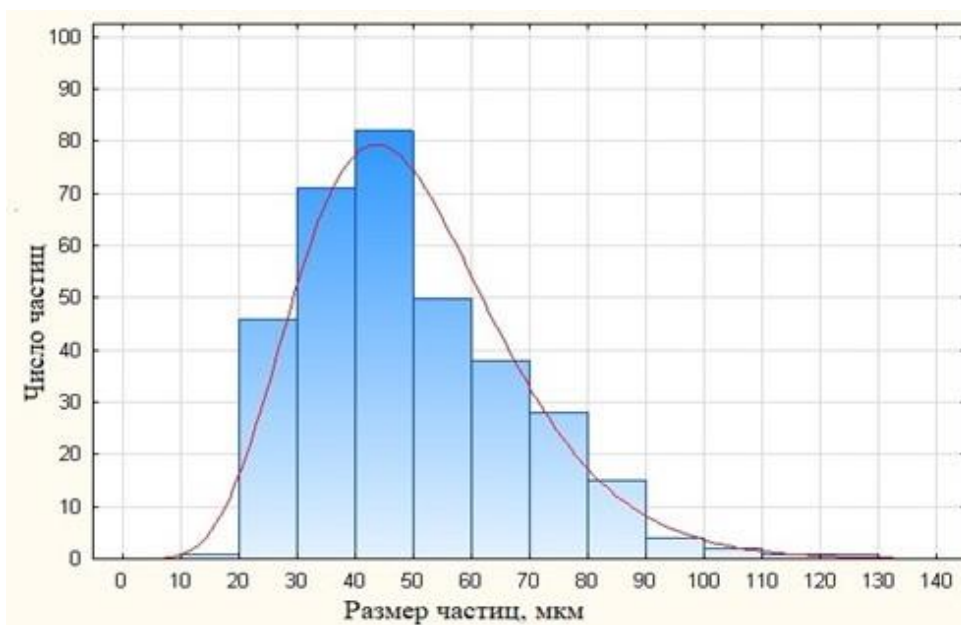


Рисунок 7 – Кривая распределения размеров частиц каталитической добавки КФ-1

При получении первого образца модифицированной биполярной мембраны порошок фосфорнокислотного катионообменника наносили на сухую катионообменную или анионообменную мембрану-подложку Ralex перед стадией горячего прессования.

При получении второго образца модифицированной биполярной мембраны перед нанесением порошка фосфорнокислотного катионообменника на поверхность сухой катионообменной или анионообменной мембраны-подложки Ralex её предварительно обрабатывали абразивом для придания шероховатости поверхности перед стадией горячего прессования.

При получении третьего образца модифицированной биполярной с катализатором перед стадией нанесения слоя влажной пасты на одну и/или обе мембраны-подложки, такие мембраны выдерживали в воде при комнатной температуре в течение 20-24 ч, высушивали в течение 12-24 ч, прессовали при

температуре 120-140°C, при давлении 14-15 атмосфер в течение 5-10 мин и охлаждали до температуры 40°C без снятия давления.

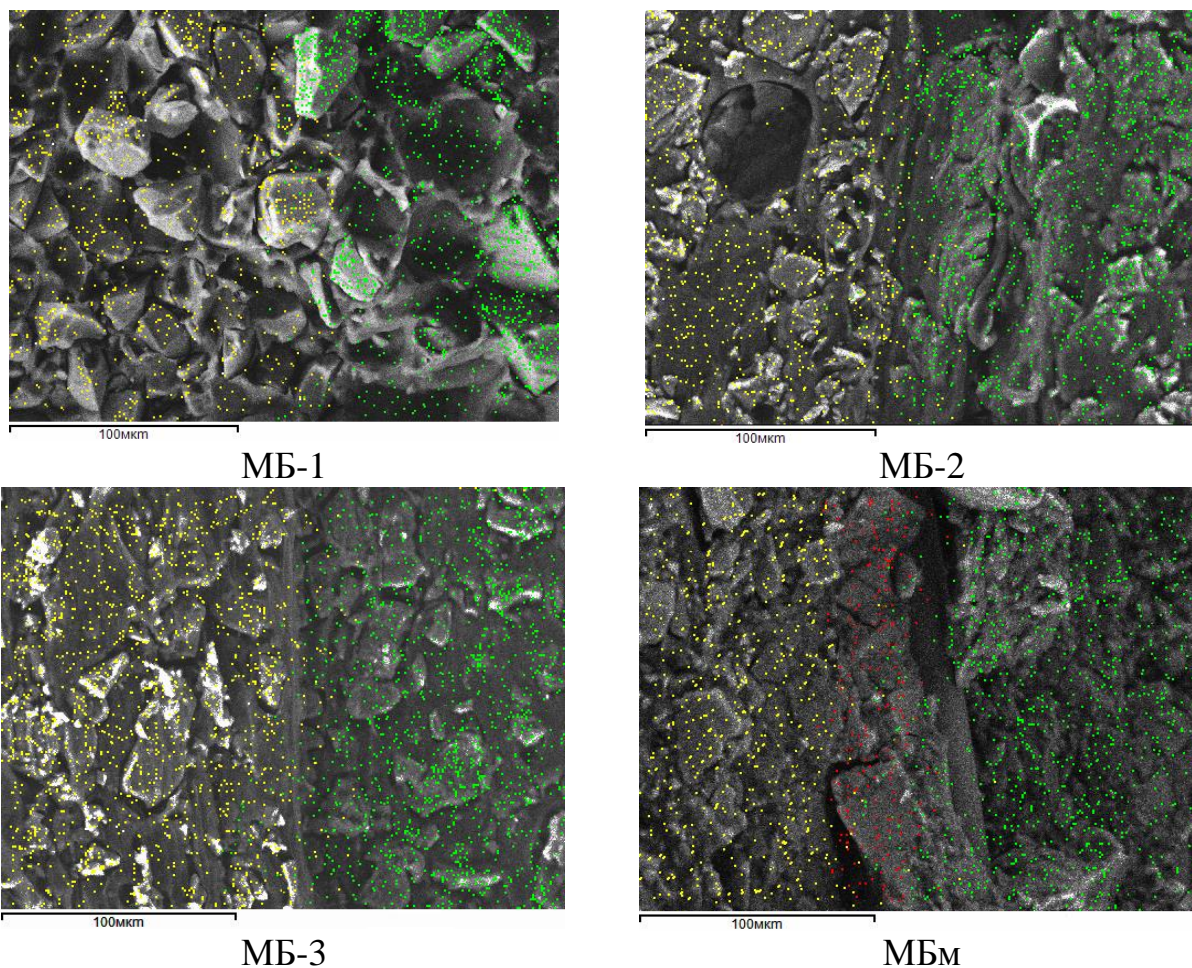
При этом во всех трёх случаях общий расход пасты на изготовления гетерогенной биполярной мембраны в расчете на сухой порошок составлял 10-12 г на квадратный метр поверхности одной выдержанной в воде мембраны-подложки или 5-6 г на один квадратный метр на каждую из поверхностей двух выдержанных в воде мембран-подложек.

Без нанесения катализатора при сплавлении гетерогенных мембран Ralex CMH и Ralex AMH на стадии горячего прессования получали аналог промышленной МБ-2 – биполярную мембрану аМБ-2.

Для определения степени резкости перехода от катионообменного слоя к анионообменному в биполярной области и локализации внесенной каталитической добавки были получены электронно-микроскопические снимки среза биполярных мембран в сочетании с методом локального рентгеноспектрального микроанализа (рисунок 8).

В биполярной области формируются контакты между частицами катионообменника (в том числе с частицами каталитической добавки) и частицами анионообменника. О резкости перехода от катионообменного к анионообменному слою в биполярной области обычно свидетельствует отсутствие смещения зон, в которых находится катионообменник, каталитическая добавка и анионообменник.





Слева на снимке расположен катионообменный слой в натриевой форме, справа – анионообменный слой в хлоридной форме. В биполярной области расположены частицы ионообменника, содержащие фосфорнокислотные группы в водородной форме. Присутствие атомов натрия (желтые точки), фосфора (красные точки) и хлора (зеленые точки) установлено локальным рентгеноспектральным микроанализом.

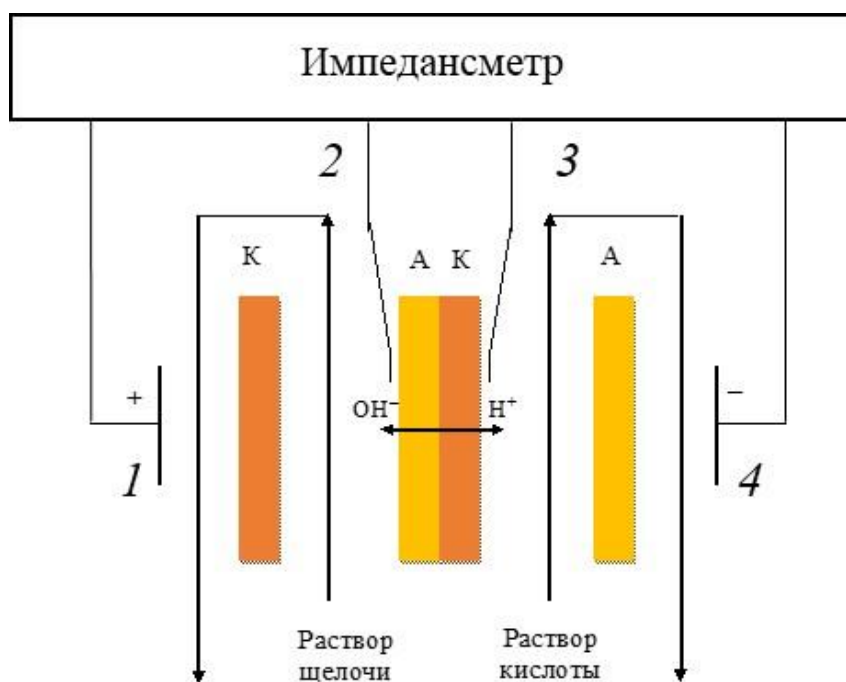
Рисунок 8 – Электронно-микроскопические изображения сколов исследуемых биполярных мембран в области биполярной границы

## 2.2 Исследования биполярных мембран с помощью импедансной спектроскопии

Электрохимические характеристики гетерогенных БПМ (таблица 1) были исследованы в системах «0,1 М раствор неорганической кислоты | 0,1 М



раствор щелочи» методом электрохимической импедансной спектроскопии в проточной четырехэлектродной ячейке (рисунок 9).



К – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана; АК – исследуемая биполярная мембрана, 1 и 4 – электроды, поляризующие исследуемую биполярную мембрану по постоянному и переменному току, 2 и 3 – потенциальные электроды для измерения разности потенциалов на мембране по переменному току.

Рисунок 9 – Схема электрохимической ячейки для измерения частотных спектров электрохимического импеданса биполярной мембраны

В качестве вспомогательных ионообменных мембран, для исключения влияния электродных реакций, при измерении частотных спектров электрохимического импеданса использовались гетерогенные катионообменные мембраны Ralex CMH и анионообменные мембраны Ralex AMH [75].

Измерения проводились в стационарном режиме, как в отсутствие наложенного постоянного электрического тока, так и при его протекании через биполярные мембраны в режиме генерации ионов водорода и

гидроксила. Измерения проводились в диапазоне частот переменного тока 0,1 Гц – 1 МГц, распределенных равномерно в логарифмическом масштабе с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB 100N с модулем измерения частотного спектра импеданса FRA32M.

Из частотных спектров электрохимического импеданса мембраны по формуле (4) находили дифференциальное сопротивление биполярной области  $R_b$  (рисунок 10).

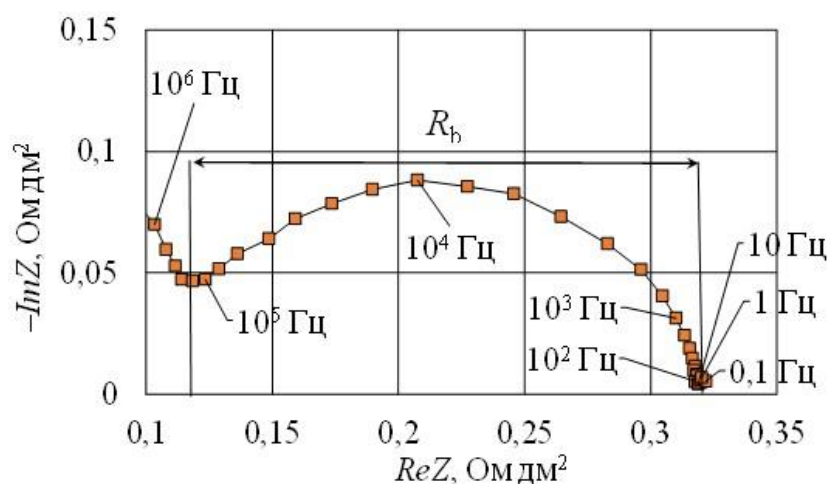


Рисунок 10 – Частотный спектр электрохимического импеданса биполярной мембраны

Перенапряжение биполярной области мембраны  $U_b$ , находили, по его зависимости дифференциального сопротивления  $R_b$  от плотности электрического тока используя формулу (5) [185].

$$R_b = R_0 - R_\infty \quad (4)$$

$$U_b = \int_0^{i^*} R_b di \quad (5)$$

где  $R_0$  – дифференциальное сопротивление, полученное экстраполяцией низкочастотной области частотного спектра, в которой проявляется реакция диссоциации молекул воды в биполярной мембране, на ось  $ReZ$ ;  $R_\infty$  – дифференциальное сопротивление, соответствующее минимуму в высокочастотной области части спектра.

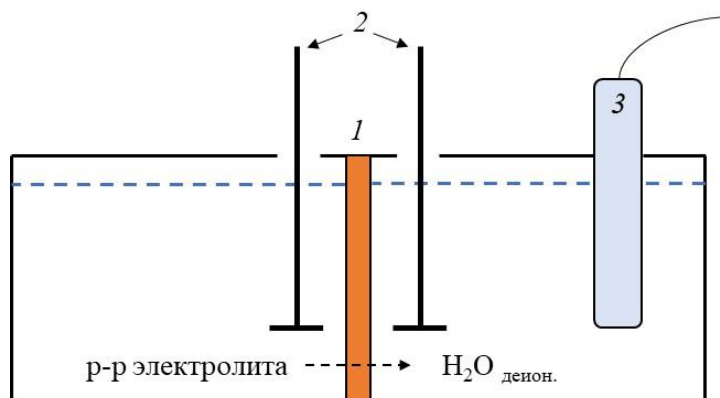
### **2.3 Метод определения коэффициента диффузии кислоты через катионообменную мембрану и гидроксида натрия через анионообменную мембрану**

Для исследования диффузионного переноса неорганических кислот были выбраны гетерогенные промышленные катионообменные мембраны МК-40, МК-41 и Ralex CMH (таблица 1). Для исследования диффузионного переноса гидроксида натрия через использовались гетерогенные промышленные анионообменные мембраны МА-40, МА-41 и Ralex AMH (таблица 1). Выбор монополярных мембран обусловлен тем, что они используются в качестве катионообменного и анионообменного слоя при производстве промышленных гетерогенных биполярных мембран, выпускаемых в России и исследуемой модифицированной биполярной мембраны. Диапазон концентрации исследуемых растворов кислот и гидроксида натрия составлял 0,1-0,8 М.

Исследования проводились в диффузионной непроточной двухкамерной ячейке (рисунок 11).

В левую камеру ячейки заливали раствор электролита, в правую камеру – деионизованную воду, между растворами находилась исследуемая мембрана с рабочей площадью 0,19 дм<sup>2</sup>. С помощью кондуктометра Эксперт-002, в камере, в которую заливали деионизованную воду, измеряли электропроводность раствора во времени. Для устранения влияния диффузионных слоев около мембраны и достижения стационарного состояния, прилегающие к мембране растворы интенсивно перемешивали с

помощью механических мешалок. Перед проведением экспериментов все образцы мембран были приведены в равновесие с 0,1-0,8 М растворами электролита при  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение суток.



1 – исследуемая катионообменная или анионообменная мембрана, 2 – мешалки, 3 – кондуктометрический датчик

Рисунок 11 – Схема ячейки для измерения диффузионной проницаемости мембраны

Из экспериментально полученной зависимости электропроводности от времени рассчитывали характеристики диффузионного переноса [186]: диффузионный поток ( $J$ ), интегральный коэффициент проницаемости ( $P_{\text{инт}}$ ), параметр  $\beta$ , дифференциальный коэффициент проницаемости ( $P^*$ ) и коэффициент диффузии ( $D$ ) (уравнения (6)-(10)):

$$J = \frac{V}{S} \frac{dc}{d\tau} \quad (6)$$

$$P_{\text{инт}} = \frac{Jl}{c} \quad (7)$$

$$\beta_j = \frac{d \log J}{d \log c} \quad (8)$$

$$P^* = P_{\text{инт}} \beta \quad (9)$$

$$D = \left[ \frac{P^*}{\left( 1 + \left| \frac{z_i}{z} \right| \right)} \right] \quad (10)$$

где  $c$  – концентрация электролита, диффундирующего в деионизованную воду через исследуемую мембрану;  $V$ – объем камеры с деионизованной водой;  $\tau$  – время;  $l$  – толщина мембраны;  $S$  – рабочая площадь мембраны;  $z_i$  – заряд иона.

#### **2.4 Метод определения эффективных чисел переноса ионов через биполярную мембрану**

Плотности потоков и эффективные числа переноса катионов натрия и анионов кислоты через биполярные мембраны измеряли с помощью модифицированного метода Гитторфа [106] в проточной электрохимической ячейке в системах «1 М  $\text{HNO}_3$  – 1  $\text{NaOH}$  М» и «0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1  $\text{NaOH}$  М» при плотностях тока 0,5-3 А/дм<sup>2</sup>. Активная площадь электродов и мембран в электрохимической ячейке составляла 0,028 дм<sup>2</sup> (рисунок 12). Измерения проводили в режиме генерации ионов водорода и гидроксила в гальваностатическом режиме после достижения в мембранной системе стационарного состояния при температуре 25°С±2°С. Исследуемая биполярная мембрана отделялась от электродных камер катионообменной и анионообменной мембранами для исключения влияния выделения газообразного водорода и кислорода в этих камерах на исследуемую мембрану.

Периодически в течении эксперимента в мерные цилиндры отбирались пробы растворов кислоты и щелочи, вытекающих из электрохимической ячейки. Далее пробу серной кислоты разбавляли деионизованной водой, и вносили в неё рассчитанную навеску набухшего анионита АВ-17 в

гидроксильной форме, отмытого деионизованной водой, выдерживали до достижения минимума удельной электропроводности раствора (до полного удаления из пробы серной кислоты), контролируя её с помощью кондуктометра Эксперт-002.

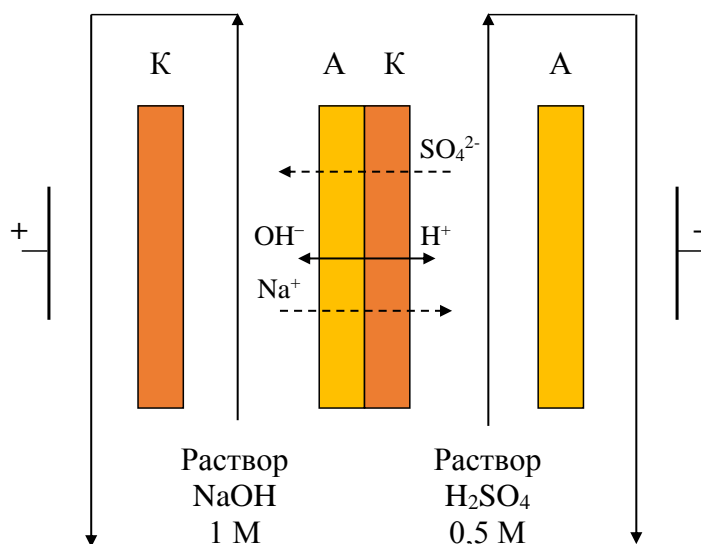


Рисунок 12 – Схема проточной электрохимической ячейки для определения плотностей потоков и эффективных чисел переноса ионов натрия и сульфатных ионов через биполярную мембрану

Аналогичным образом для подготовки разбавленных деионизованной водой проб, содержащих гидроксид натрия, перед определением малых концентраций анионов кислоты в них вносили рассчитанные навески набухшего катионита КУ-2-8 в водородной форме, отмытого деионизованной водой. После удаления кислоты и щелочи из проб отобранные растворы фильтровали через 0,45 мкм мембранный фильтр для удаления из них мелких частиц ионообменной смолы. Концентрации анионов кислоты в пробах гидроксида натрия и катионов щелочи в серной кислоте, прошедших подготовку ионообменной смолой, определяли на ионном хроматографе «Аквилон Стаер».

Плотность потоков и эффективные числа переноса ионов натрия и сульфатных ионов рассчитывали с помощью формул (11) и (12):

$$j_i = \frac{\Delta c_i v_i}{S} \quad (11)$$

$$T_i = \frac{|z_i| F S j_i}{I} \quad (12)$$

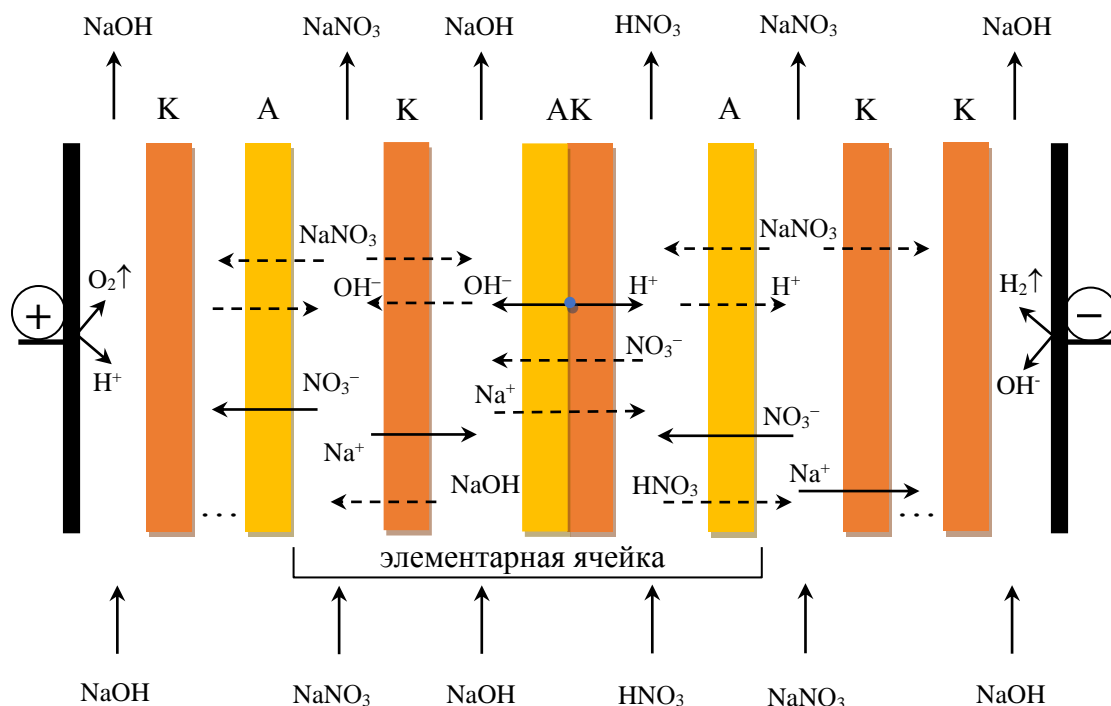
где  $j_i$  – плотность потока  $i$ -го иона через мембрану, моль/(дм<sup>2</sup> с);  $\Delta c_i$  – разница концентраций иона на выходе из камеры электрохимической ячейки и на её входе, моль/л;  $v_i$  – объемная скорость раствора, в котором определяется концентрация  $i$ -го иона, л/с;  $S$  – активная площадь мембраны, дм<sup>2</sup>;  $z_i$  – заряд иона;  $F$  – постоянная Фарадея, 96485 А с/моль;  $I$  – электрический ток, протекающий через исследуемую биполярную мембрану, А.

## **2.5 Расчет основных характеристик электродиализного аппарата с биполярными мембранами**

Исследование электродиализного процесса получения раствора кислоты и щелочи из соответствующего раствора соли с использованием полученной модифицированной биполярной мембраны МБм и промышленных биполярных гетерогенных мембран МБ-1, МБ-3 проводили в лабораторном электродиализаторе, мембранный пакет которого содержал пять трехкамерных элементарных ячеек (рисунок 13).

Каждая повторяющаяся элементарная ячейка аппарата включала солевую, щелочную и кислотную камеры [140], разделенные катионообменной мембраной, биполярной мембраной и анионообменной мембраной. Для электродиализного процесса получения серной кислоты и гидроксида натрия из раствора сульфата натрия были проведены исследования электродиализных аппаратов (таблица 2) в сочетаниях с биполярными мембранами МБм и

промышленными МБ-3, катионообменными и анионообменными гетерогенными мембранами Ralex и российского производства.



Сплошными стрелками показаны потоки ионов и молекул, переносимых через мембраны при пропускании через аппарат электрического тока.

Пунктирными линиями показаны нежелательные потоки ионов и молекул в электродиализном процессе

Рисунок 13 – Схема мембранного пакета электродиализного аппарата, предназначенного для получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия (циркуляционный режим работы)

Также исследовался электродиализный процесс получения соляной кислоты и гидроксида натрия из раствора хлорида натрия с концентрацией 0,5 М и получение азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия с концентрацией 0,5 М с добавлением борной кислоты 0,75 М (рисунок 14). Между собой мембраны в электродиализном аппарате разделялись тонкими рамками и сетчатыми прокладками – сепараторами толщиной 1 мм. Рабочая площадь каждой мембраны и электродов равнялась



1 дм<sup>2</sup>. В процессе исследований использовали циркуляционный гидравлический режим работы электродиализного аппарата (рисунок 15), объемная скорость растворов через каждую камеру была равна 1,5 см<sup>3</sup>/с и поддерживалась перистальтическим насосом Heidolph PD 5001. Начальная концентрация солевого раствора была равна 0,50 М. Начальный объем раствора соли составлял 4,2 л, начальные объемы кислоты и щелочи – 1,2 л.

Таблица 2 – Комбинации биполярных и монополярных мембран в лабораторном электродиализном аппарате

№ аппарата	Биполярная мембрана	Катионообменная мембрана	Анионообменная мембрана
1	МБм	Ralex CMH-PES	Ralex AMH-PES
2	МБм	МК-40	МА-41
3	МБм	МК-40	МА-40
4	МБ-3	Ralex CMH-PES	Ralex AMH-PES
5	МБ-3	МК-40	МА-41
6	МБ-3	МК-40	МА-40

В процессе эксперимента объемы растворов кислоты и щелочи измеряли с помощью градуированных цилиндров, объем раствора соли измеряли с помощью градуированной ёмкости, объемы растворов в соединительных трубках и камерах электродиализного аппарата также учитывались.

Электродиализный процесс проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> с помощью стабилизированного источника тока MATRIX MPS-3005L-1. Температура растворов соли, кислоты и щелочи в начале эксперимента равнялась 25°С, к концу эксперимента температура повышалась до 29-30 °С.

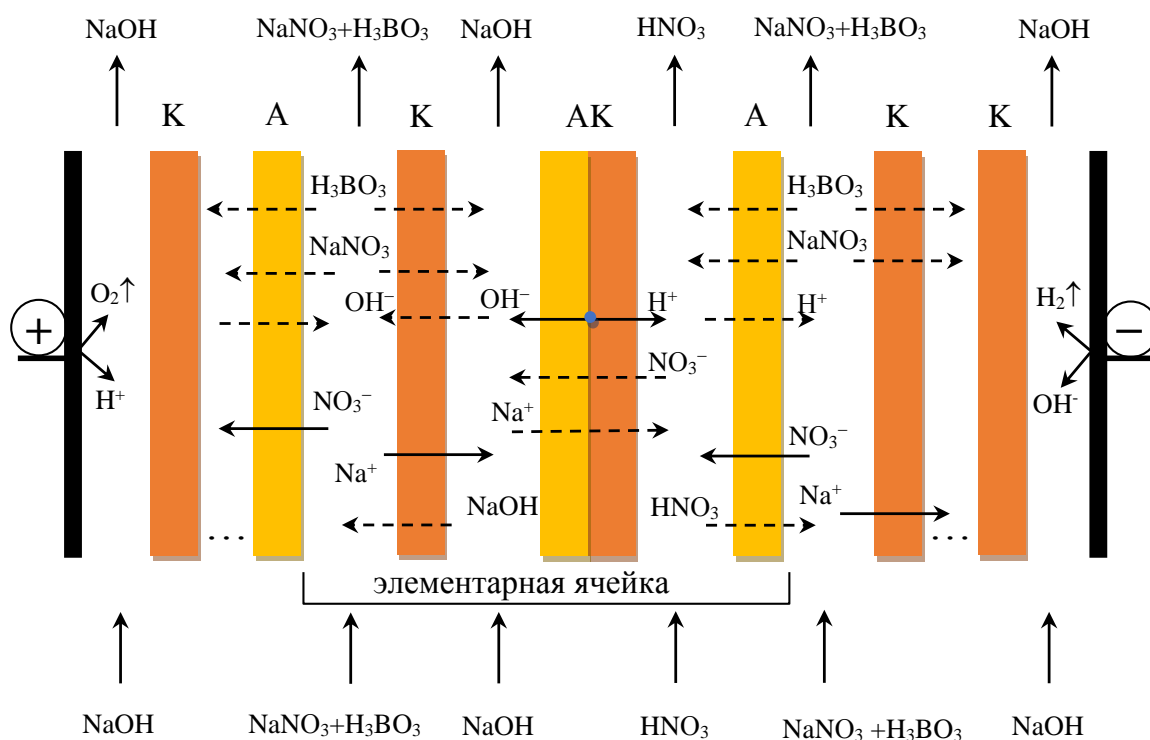


Рисунок 14 – Схема мембранного пакета электродиализного аппарата, предназначенного для получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия в присутствии борной кислоты (циркуляционный режим работы)

Перед началом основного эксперимента проводился предварительный эксперимент для удаления примесей солей из мембран. Для этого на аппарат подавался постоянный ток в течение 30 минут. После кратковременного выключения насоса проводили замену растворов кислоты и щелочи и начинали основной эксперимент.

Концентрации щелочи и кислоты в пробах растворов определяли с помощью потенциометрического титрования, используя автотитратор Titroline 6000. По найденным значениям концентраций и измеренным объемам растворов кислоты и щелочи, циркулирующих через электродиализный аппарат в течение эксперимента, с учётом объемов и концентраций отобранных проб, рассчитывали количества кислоты и щелочи в циркулирующих растворах в моменты отбора проб.

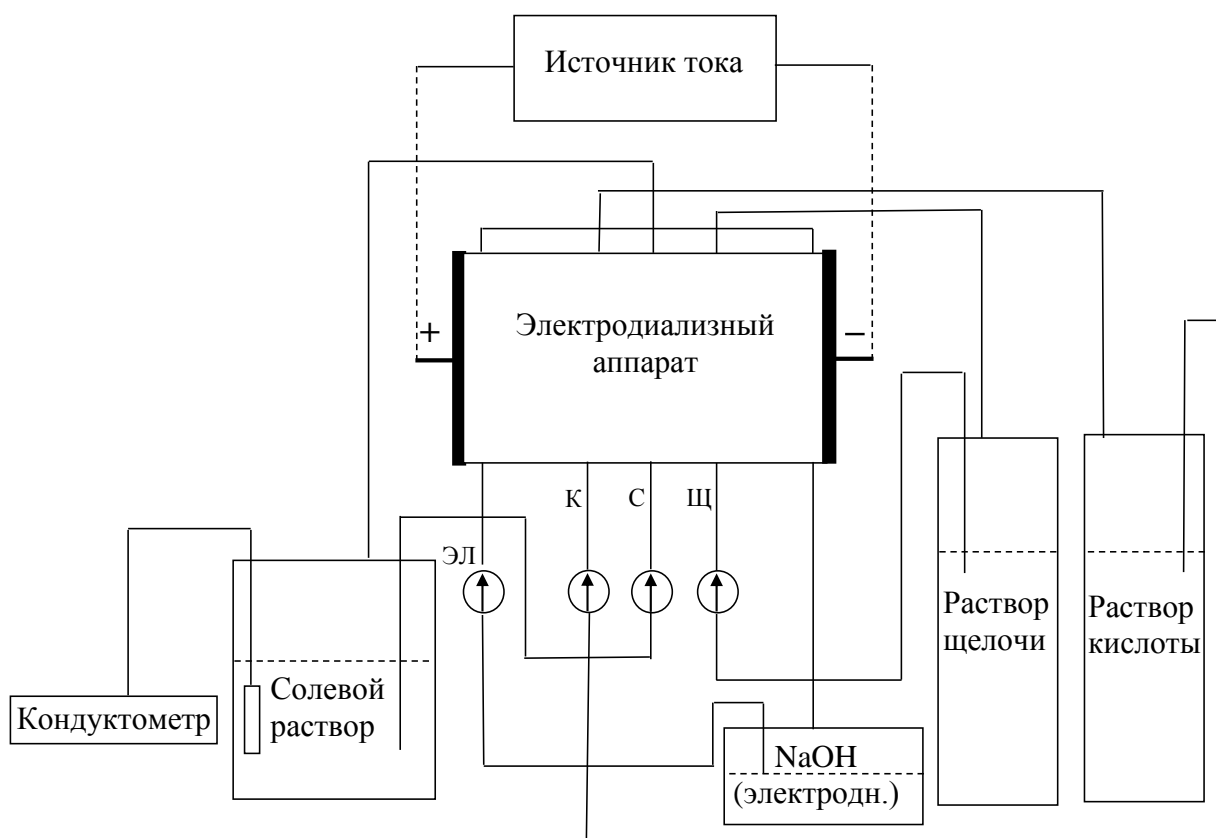


Рисунок 15 – Гидравлическая и электрическая схемы для испытания электродиализного аппарата, предназначенного для получения кислоты и щелочи из раствора соли

Концентрацию раствора в солевой камере поддерживали в диапазоне 0,45-0,55 моль-экв/л в течение всего времени работы электродиализного аппарата. Для этого пробы раствора соли отбирали раз в 60 минут, определяли рН раствора с помощью рН-метра-иономера Эксперт-001, измеряли его удельную электропроводность, приведённую к 25°C, с помощью кондуктометра Эксперт-002. Полученные значения удельной электропроводности и рН использовали для коррекции концентрации раствора соли.

По полученным зависимостям количеств кислоты и щелочи от времени работы лабораторного электродиализатора рассчитывали основные электрохимические характеристики аппарата – интегральные выходы по току кислоты и щелочи, удельные энергозатраты, необходимые для получения

кислоты и щелочи, и удельные производительности аппарата по кислоте и щелочи.

Интегральные выходы по току кислоты и щелочи  $\eta$  в электродиализном аппарате рассчитывались по формуле (13):

$$\eta = \frac{Fn}{IN_{\text{яч}}\tau} \quad (13)$$

где  $I$  – ток, подаваемый на аппарат, А;  $N_{\text{яч}}$  – число элементарных ячеек в мембранном пакете электродиализного аппарата;  $n$  – число молей полученной кислоты или щелочи, моль;  $\tau$  – время, прошедшее с начала основного эксперимента, с;  $F$  – постоянная Фарадея, (А·с)/моль.

Интегральные удельные энергозатраты, необходимые для получения кислоты и щелочи,  $E$  рассчитывались по формуле (14):

$$E = \frac{(U - U_{\text{эл.кам}})F}{M\eta N_{\text{яч}}} \quad (14)$$

где  $U$  – напряжение, подаваемое на электродиализный аппарат, В;  $U_{\text{эл.кам}}$  – напряжение, подаваемое на электродиализный аппарат, содержащий электродные камеры, разделенные катионообменной мембраной, при том же электрическом токе, при котором измерено напряжение  $U$ ;  $M$  – молярная масса кислоты или гидроксида натрия, г/моль.

Интегральные удельные производительности аппарата по кислоте и щелочи  $P$  рассчитывались по формуле (15):

$$P = \frac{\eta IM}{FS_{\text{акт}}} \quad (15)$$

где  $S_{\text{акт}}$  – активная площадь каждой мембраны, м<sup>2</sup>.

Концентрации аниона кислоты в растворе гидроксида натрия и ионов натрия в растворе кислоты определялись методом ионной хроматографией по методике, описанной в подразделе 2.4.

### **3 Электрохимические характеристики модифицированной биполярной мембраны**

#### **3.1 Получение модифицированной гетерогенной биполярной мембраны**

Способ нанесения фосфорнокислотной каталитической добавки на мембрану-подложку существенно влияет на электрохимические характеристики модифицированной биполярной мембраны (рисунок 16).

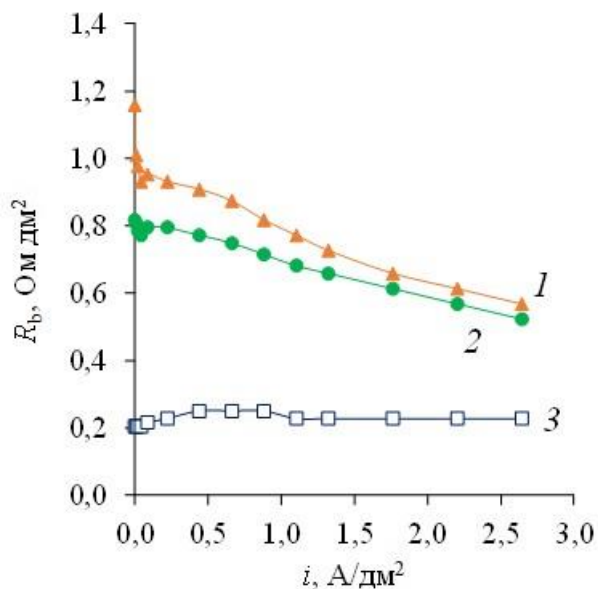
Масса введенного катализатора во всех образцах составляла 11 г/м<sup>2</sup>. Образцы биполярных мембран были получены: 1 – нанесением порошка катализатора на сухую и гладкую ионообменную мембрану-подложку перед стадией горячего прессования; 2 – нанесением порошка катализатора на сухую шероховатую ионообменную мембрану-подложку перед стадией горячего прессования; 3 – нанесением пасты ионообменника на влажную шероховатую ионообменную мембрану-подложку перед стадией горячего прессования.

Наилучшими электрохимическими характеристиками обладает образец гетерогенной биполярной мембраны, полученной по третьему способу (кривая 3). В данном способе слой пасты на водной основе ионообменника КФ-1 наносили на шероховатую поверхность мембраны-подложки после её набухания. Шероховатость поверхности гетерогенной мембраны-подложки возникает после набухания в воде в течение 20-24 ч вследствие увеличения объема частиц ионообменника, содержащихся в мембране.

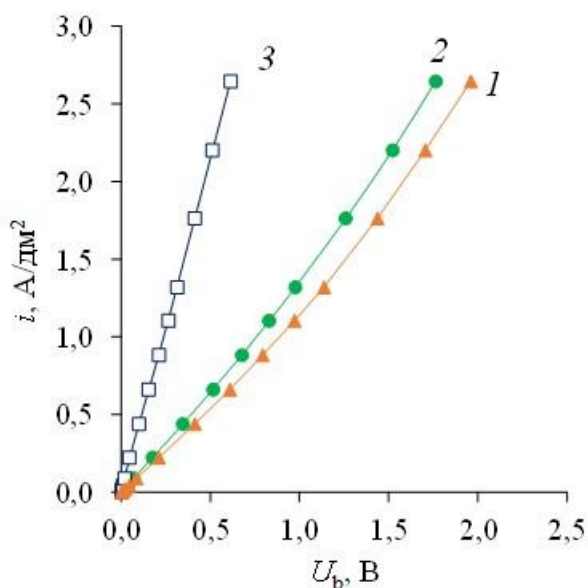
Набухшие частицы ионообменника, находящиеся вблизи поверхности мембраны под тонкой плёнкой полиэтилена, прорывают их и появляются на поверхности мембраны (рисунок 17).

Такой эффект приводит к увеличению адгезии частиц порошка КФ-1, наносимого на поверхность мембраны-подложки в виде пасты, и лучшему их удержанию. Кроме того, при увеличении шероховатости мембраны возрастает доля поверхности, занятая частицами ионообменника. Это приводит к

увеличению площади контактов частиц катионообменник | каталитическая добавка | анионообменник и катионообменник | анионообменник, в которых протекает реакция диссоциации молекул воды [54, 55].



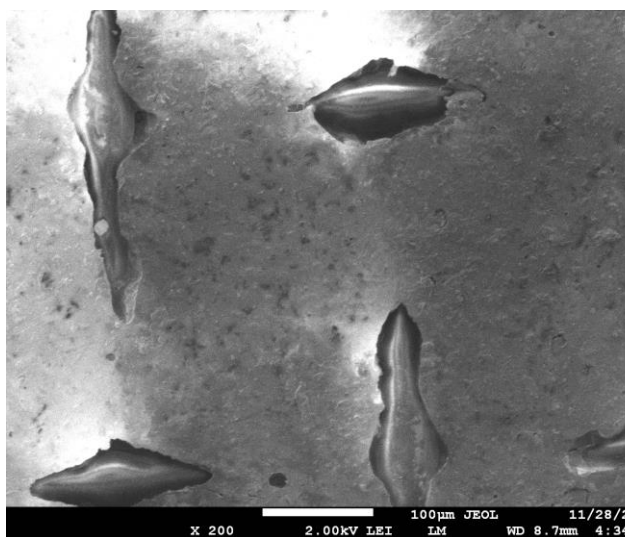
*a*



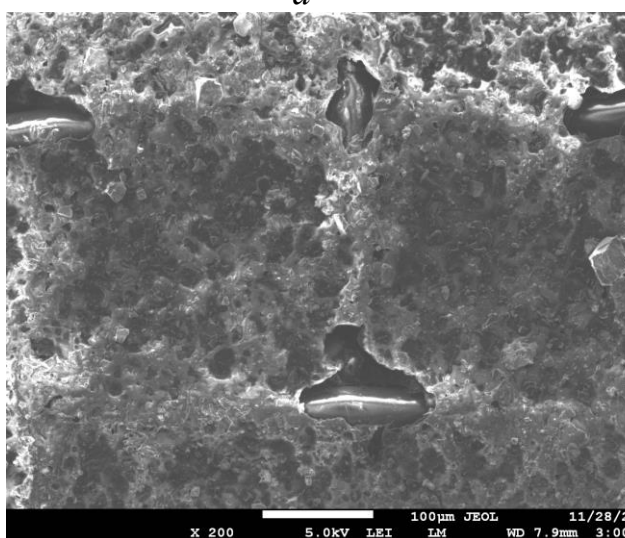
*б*

Рисунок 16 – Зависимость электрического сопротивления  $R_b$  от плотности тока (*a*) и перенапряжения  $U_b$  от плотности тока (*б*) образцов биполярных мембран с каталитической добавкой в системе

«0,05 М  $H_2SO_4$  | 0,1 М  $NaOH$ »



*a*



*б*

Рисунок 17 – Электронно-микроскопическое изображения поверхности мембран Ralex CMH-PES в исходном сухом состоянии (*a*) и после набухания в течение 24 часов и высушивания (*б*)

С увеличением массы каталитической добавки сопротивление биполярной области мембраны в диапазоне 0-8 г/м<sup>2</sup> сопротивление биполярной области мембраны заметно уменьшается (рисунок 18). При массах внесенного катализатора более 8 г/м<sup>2</sup> сопротивление биполярной области мембраны практически не изменяется, дальнейшее увеличение массы каталитической добавки приводит к расслаиванию полученной биполярной мембраны при её набухании в водных растворах.



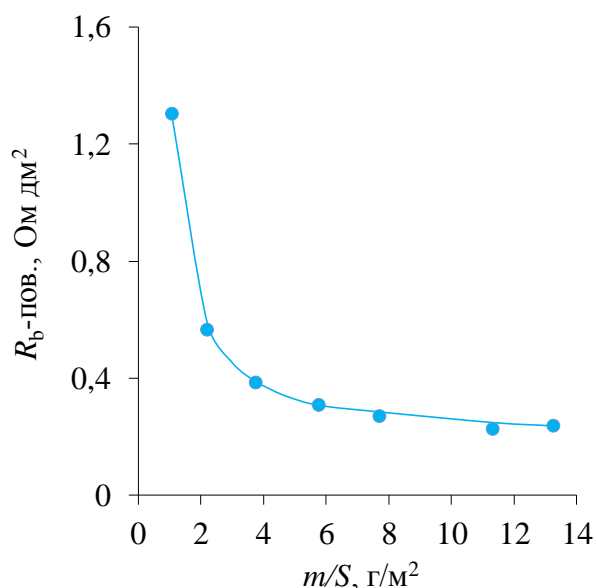


Рисунок 18 – Зависимость сопротивления биполярной области мембраны, от массы внесенного катализатора

Биполярная мембрана МБм, содержащая 11 г/м<sup>2</sup> каталитической добавки, исследовалась с помощью метода электрохимического импеданса и модифицированного метода Гитторфа. Образцы мембраны МБм площадью 1 дм<sup>2</sup> применялись в электродиализном аппарате для получения кислот и щелочи из растворов солей.

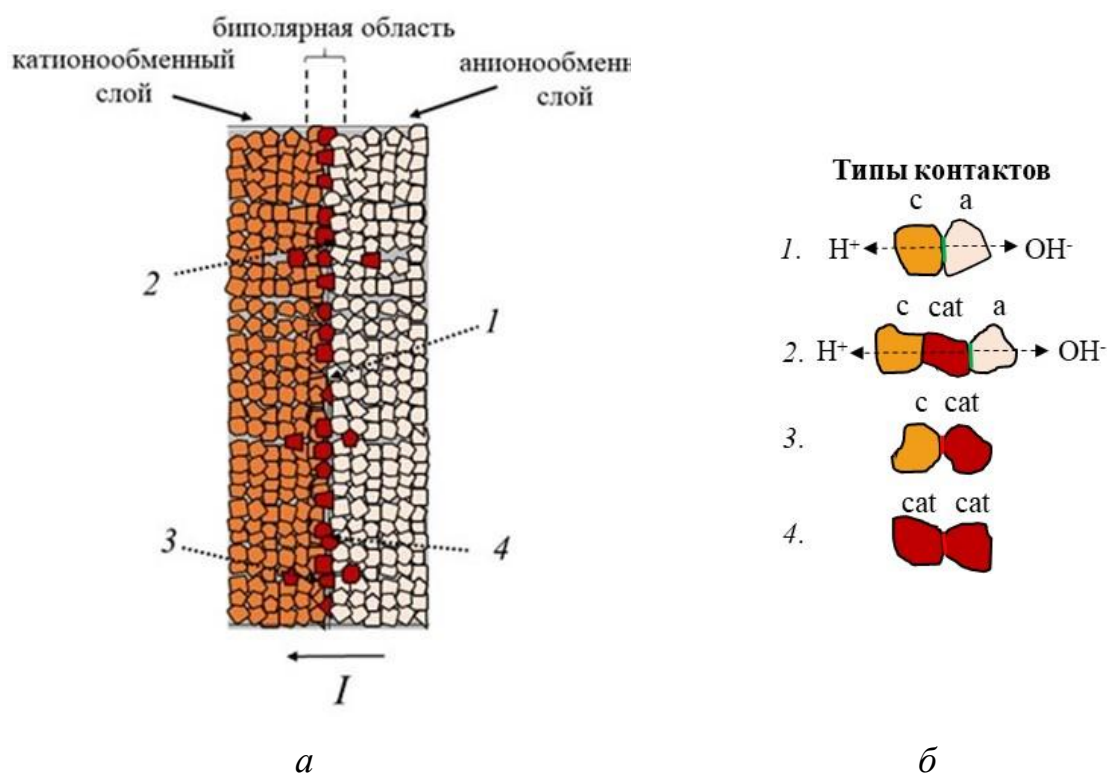
## 3.2 Теоретическая часть

### 3.2.1 Строение биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку

Пусть вносимая каталитическая добавка является катионообменником, который обладает высокой активностью в реакции диссоциации молекул воды. Отличительной особенностью гетерогенной биполярной мембраны, содержащей частицы каталитической добавки (cat) (рисунок 19), от мембраны без такой добавки (немодифицированной) [54, 55], (рисунок 2) является исчезновение части контактов «катионообменник | анионообменник» (c|a)

вследствие их замещения контактами «катионообменник | каталитическая добавка | анионообменник» (с|cat|а).

Так как частицы каталитической добавки содержат ионогенные группы, обладающие значительно большей константой скорости лимитирующей стадии в реакции диссоциации молекул воды, плотность тока по ионам водорода и гидроксила на биполярной области модифицированной мембраны возрастает по сравнению плотностью тока в немодифицированной биполярной мембраны при том же перенапряжении биполярной области.



1 – контакт частиц катионообменника и анионообменника (генерирующий контакт); 2 – контакт частиц катионообменника, каталитической добавки (является также катионообменником) и анионообменника (генерирующий контакт); 3 – контакт частиц каталитической добавки и катионообменника; 4 – контакт частиц каталитической добавки.

Рисунок 19 – Структурная модель биполярной области (а) гетерогенной БПМ, содержащей каталитическую добавку, обладающей каталитической активностью в реакции диссоциации молекул воды и типы контактов (б), образующихся в биполярной области

Как показано в [65], только те ионогенные группы могут оказывать каталитический эффект в реакции диссоциации молекул воды, которые находятся в области пространственного заряда, локализованного в биполярной области. Контакты типа 1 и 2 являются генерирующими и правильно ориентированными в биполярной области: в этих контактах при пропускании электрического тока через биполярную мембрану протекает реакция диссоциации молекул воды. Контакты типа 4 и 5 являются неполярными, диссоциация воды в них не происходит, далее они не рассматривались. Все контакты, находящиеся вне биполярной области, также не участвуют в реакции диссоциации молекул воды, так как не находятся в электрическом поле высокой напряженности.

Другой особенностью генерирующих контактов двух типов является то, что они электрически связаны с частицами катионообменника и анионообменника в катионообменном и анионообменном слоях биполярной мембраны.

### **3.2.2 Вольтамперная характеристика биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку**

Способ учёта влияния гетерогенности катионообменной и анионообменной мембраны на площадь генерирующих контактов в биполярной области мембраны, где протекает реакция диссоциации молекул воды, был впервые предложен в работе [54, 55]. В соответствии с этим подходом гетерогенные катионообменная и анионообменная мембраны, образующие биполярную мембрану, состоят из непроводящей полимерной фазы, например, полиэтилена и хаотически расположенных в катионообменной и анионообменной мембране частиц катионообменника и анионообменника соответственно. Выходящие на поверхность мембран частицы катионита и анионита при непосредственном контакте в биполярной

области образуют множество биполярных контактов с|а (генерирующих контактов), в которых при протекании электрического тока через мембрану происходит диссоциация молекул воды и генерация ионов водорода и гидроксила, мигрирующих соответственно в катионообменный и анионообменный слой биполярной мембраны. Если обозначить долю площади поверхности катионообменной мембраны, занятой частицами катионообменника как  $\alpha_c$ , а долю площади поверхности анионообменной мембраны, занятой частицами анионообменника как  $\alpha_a$ , то согласно [54, 55], доля площади занятой генерирующими контактами в биполярной области равна  $\alpha_c \alpha_a$ .

Если на поверхность, например, катионообменной мембраны-подложки в процессе получения модифицированной биполярной мембраны наносили порошок каталитической добавки, то после получения биполярной мембраны частицы порошка каталитической добавки экранируют часть поверхности ( $\alpha_c \alpha_{cat}$ ), занятую частицами катионообменника, на границе катионообменный слой – анионообменный слой в биполярной мембране. При этом доля площади катионообменника на поверхности катионообменной мембраны-подложки уменьшается и становится равной  $\alpha_c - \alpha_c \alpha_{cat}$ .

Перекрытие оставшихся неэкранированными частиц катионообменника с частицами анионообменника приводит к образованию генерирующих контактов первого типа (рисунок 19). Доля площади, занятая такими генерирующими контактами, равна  $(\alpha_c - \alpha_c \alpha_{cat}) \alpha_a$ . Перекрытие частиц каталитической добавки, которые находятся в контакте с частицами катионита (доля таких контактов на поверхности равна  $\alpha_c \alpha_{cat}$ ), и с частицами анионообменника, находящихся на поверхности анионообменной мембраны (их доля на поверхности равна  $\alpha_a$ ), приводит к появлению в биполярной области мембраны генерирующих контактов второго типа. Доля площади, занятая генерирующими контактами второго типа в биполярной области, равна  $\alpha_c \alpha_{cat} \alpha_a$ .

Генерирующие контакты двух типов включены по отношению к протеканию электрического тока параллельно, поэтому ток через гетерогенную БПМ  $I_{het}$  равен сумме токов, протекающих через контакты первого  $I_{c|a,het}$  и второго типов  $I_{cat|a,het}$ :

$$I_{het} = I_{c|a,het} + I_{cat|a,het} \quad (16)$$

Разделим левую и правую части уравнения (16) на видимую площадь биполярной мембраны, чтобы перейти к плотностям токов, протекающих через неё. Сумма плотностей токов, протекающих через все контакты частиц катионообменника с анионообменником (c|a) и через все контакты частиц каталитической добавки с анионообменником (c|cat|a), находящиеся в её биполярной области равна:

$$i_{het} = i_{c|a,het} + i_{cat|a,het} \quad (17)$$

где  $i_{het}$ , – плотности электрического тока, рассчитанные на видимую площадь биполярной мембраны;  $i_{c|a,het}$  и  $i_{c|cat|a,het}$  – плотности электрического тока, протекающей через генерирующие контакты обоих типов.

Пусть плотность электрического тока, протекающего через гомогенную биполярную мембрану, содержащую те же ионогенные группы в слоях, что и гетерогенная будет равна  $i_{c|a,hom}$ . Пусть плотность электрического тока, протекающего через гомогенную биполярную мембрану, содержащую в катионообменном слое те же ионогенные группы, что и каталитическая добавка, будет равна  $i_{cat|a,hom}$ . Пусть перенапряжение на биполярной области гетерогенной БПМ с частицами каталитической добавки, равное перенапряжению на генерирующих контактах первого и второго типа, совпадает с перенапряжением на биполярных областях гомогенных мембран, упомянутых выше.

Так как генерирующие контакты первого типа в гетерогенной модифицированной БПМ занимают не всю площадь биполярной области

мембраны, а только некоторую часть, выразим плотность тока через все генерирующие c|a контакты первого типа в модифицированной гетерогенной БПМ как:

$$i_{c|a,het} = i_{c|a,hom} (\alpha_c - \alpha_c \alpha_{cat}) \alpha_a \quad (18)$$

Так как генерирующие контакты второго типа в гетерогенной модифицированной БПМ занимают не всю площадь биполярной области мембраны, а только часть равную  $\alpha_c \alpha_{cat} \alpha_a$ , выразим плотность тока через все генерирующие cat|a контакты в модифицированной гетерогенной БПМ как:

$$i_{cat|a,het} = i_{cat|a,hom} \alpha_c \alpha_{cat} \alpha_a \quad (19)$$

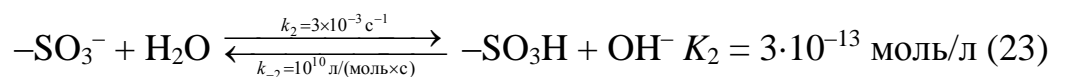
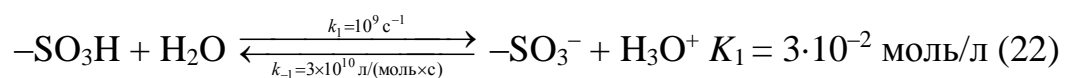
С учётом уравнений (18) и (19) уравнение (17) примет вид:

$$i_{het} = i_{c|a,hom} (\alpha_c - \alpha_c \alpha_{cat}) \alpha_a + i_{cat|a,hom} \alpha_c \alpha_{cat} \alpha_a \quad (20)$$

Раскрывая скобки в уравнении (20) и приводя подобные, получим:

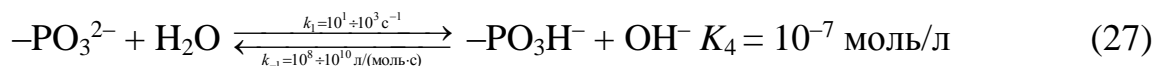
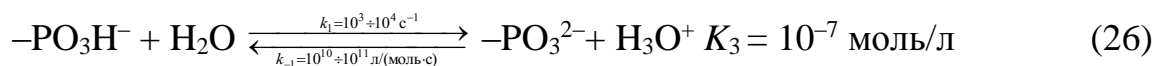
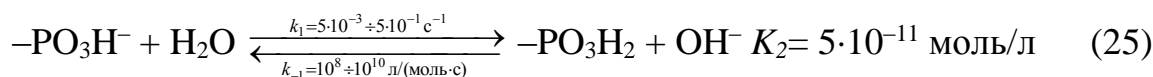
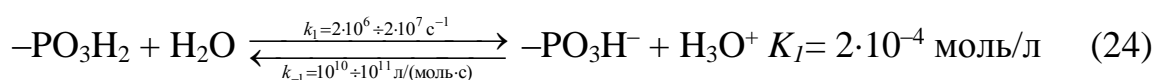
$$i_{het} = (i_{cat|a,hom} - i_{c|a,hom}) \alpha_c \alpha_a \alpha_{cat} + i_{c|a,hom} \alpha_c \alpha_a \quad (21)$$

Плотности электрического тока в генерирующих контактах определяются природой тех ионогенных групп [59], которые могут вступать в реакции переноса протона с молекулами воды и константами скоростей лимитирующих стадий [57-58]. В качестве примера приведём такие реакции с участием сульфокислотных ионогенных групп в генерирующем контакте первого типа [68]:

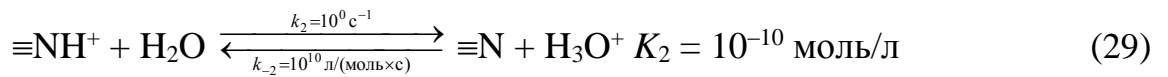
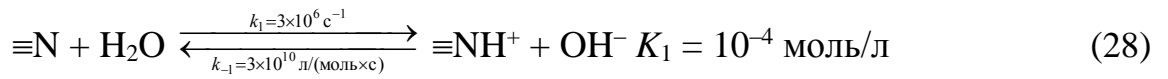


Каталитический эффект сульфокислотных групп в реакции диссоциации молекул воды определяется константой скорости  $k_{\text{lim}}$  переноса протона с молекулы воды на сульфокислотную группу в уравнении (23), этот процесс является лимитирующей стадией в реакциях (22) и (23).

В генерирующем контакте второго типа каталитический эффект фосфорнокислотных групп (лимитирующая стадия (27),  $k_{\text{lim}} = 10^1\text{-}10^3 \text{ c}^{-1}$ ) значительно превосходит эффект сульфогрупп (лимитирующая стадия (23),  $k_{\text{lim}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ):



Для того, чтобы обеспечить диссоциацию воды, последовательно в прямом направлении должны протекать реакции (24), (25) или (26), (27) (или одновременно обе пары). В каждой паре реакций скорость диссоциации лимитируется стадией, имеющей наименьшую константу скорости (стадии (25) и (27)). Так как обе пары реакций могут осуществляться одновременно, а константа скорости стадии (27) в прямом направлении примерно в  $2 \cdot 10^3$  раз больше константы скорости стадии (25), то наибольший вклад в диссоциацию вносят реакции (26) и (27) и константа скорости лимитирующей стадии (27) равна  $k_{\text{lim}} = 10^1\text{-}10^3 \text{ c}^{-1}$ . Наибольший каталитический эффект среди анионообменных групп оказывают третичные аминогруппы (лимитирующая стадия (29),  $k_{\text{lim}} = 10^0 \text{ c}^{-1}$ ):



Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда, который локализуется в биполярной области БПМ, с учётом реакций переноса протона между молекулами воды и ионогенными группами предложена в работе [65]:

$$i_{\text{hom}} = k_{\Sigma} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\beta} [\exp(\beta E_m(U_b)) - \exp(\beta E_m(0))] \quad (30)$$

где  $i_{\text{hom}}$  – плотность электрического тока по ионам водорода и гидроксила;  $k_{\Sigma}$  – эффективная константа скорости диссоциации молекул воды в области пространственного заряда;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая постоянная среды;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума;  $\beta$  – параметр, учитывающий энтропийный эффект;  $E_m$  – максимальная напряженность электрического поля в области пространственного заряда;  $U_b$  – перенапряжение области пространственного заряда (биполярной области) при протекании через мембрану электрического тока.

Эффективная константа скорости диссоциации молекул воды в области пространственного заряда зависит от концентрации молекул воды в фазе ионообменника  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  и от констант скоростей лимитирующих стадий с участием ионогенных групп, содержащихся в катионообменном  $k_{20}$  и анионообменном  $k_{40}$  слоях БПМ, в отсутствие электрического поля:

$$k_{\Sigma} = c_{\text{H}_2\text{O}} (k_{20} + k_{40}) \quad (31)$$



Максимальное значение напряженности электрического поля в области пространственного заряда зависит от перенапряжения биполярной области и равно:

$$E_m(U_b) = \left( \frac{2FN_+N_-(\Delta U_0 + U_b)}{\varepsilon\varepsilon_0(N_+ + N_-)} \right)^{1/2} \quad (32)$$

где  $F$  – число Фарадея;  $N_-$ ,  $N_+$  – концентрации ионогенных групп в катионообменном и анионообменном слоях;  $\Delta U_0$  – разность электрических потенциалов на области пространственного заряда в отсутствие электрического тока.

Разность электрических потенциалов в области пространственного заряда в отсутствие электрического тока равна:

$$\Delta\varphi_0 = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{c_1^c}{c_1^a}\right) \quad (33)$$

где  $c_1^c$  и  $c_1^a$  – равновесные концентрации иона водорода в катионо- и анионообменных слоях мембраны;  $T$  – абсолютная температура.

Исключая  $i_{\text{cla, hom}}$  с помощью уравнения (30), записанного для контакта «катионообменник – анионообменник», в уравнении (20), а также, исключая  $i_{\text{cla, hom}}$  в этом уравнении с помощью уравнения (30), записанного для контакта «каталитическая добавка – анионообменник», получим:

Уравнение (34), как и уравнение (20) вольтамперной характеристики биполярной области модифицированной гетерогенной биполярной мембраны отличается от уравнения (30) для ВАХ гомогенной БПМ тем, что содержит вольтамперные характеристики генерирующих контакты двух типов, а также доли площади, занятые этими контактами в области биполярной границы. Частным случаем уравнения (34) при  $\alpha_{\text{cat}} = 0$  является уравнение (35) для исходной (немодифицированной) гетерогенной биполярной мембраны:

$$i_{\text{het}} = \left( k_{\Sigma, \text{cat}|a} \frac{\varepsilon_{\text{cat}|a} \varepsilon_0}{\beta_{\text{cat}|a}} \left[ \exp(\beta_{\text{cat}|a} E_{m, \text{cat}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{cat}|a} E_{m, \text{cat}|a} (0)) \right] - \right. \\ \left. - k_{\Sigma, \text{c}|a} \frac{\varepsilon_{\text{c}|a} \varepsilon_0}{\beta_{\text{c}|a}} \left[ \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (0)) \right] \right) \alpha_c \alpha_a \alpha_{\text{cat}} + \quad (34)$$

$$+ k_{\Sigma, \text{c}|a} \frac{\varepsilon_{\text{c}|a} \varepsilon_0}{\beta_{\text{c}|a}} \left[ \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (0)) \right] \alpha_c \alpha_a$$

$$i_{\text{het}} = k_{\Sigma, \text{c}|a} \frac{\varepsilon_{\text{c}|a} \varepsilon_0}{\beta_{\text{c}|a}} \left[ \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (0)) \right] \alpha_c \alpha_a \quad (35)$$

Это уравнение, при условии  $\alpha_c = \alpha_a = 1$  переходит в уравнение (30) для биполярной мембраны, без учета гетерогенности.

### 3.2.3 Электрическая проводимость биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку

Известно, что перенапряжение биполярной области не поддается измерению методом вольтамперометрии [68]. Единственным в настоящее время методом измерения этой величины является метод частотного спектра электрохимического импеданса [103]. Он позволяет рассчитать сопротивление и электропроводность биполярной области по частотным спектрам импеданса биполярной мембраны и по зависимости этого сопротивления от тока рассчитать перенапряжение биполярной области.

Для нахождения электрической проводимости  $\kappa_{\text{het}}$  биполярной области модифицированной гетерогенной БПМ найдем производную плотности тока от левой и правой частей уравнений (20) и (21) по перенапряжению биполярной области  $U_b$  (уравнение (36)):

$$\kappa_{\text{het}} = \frac{di_{\text{het}}}{dU_b} \quad (36)$$

$$\kappa_{\text{het}} = \kappa_{\text{c|a,hom}} (\alpha_{\text{c}} - \alpha_{\text{c}} \alpha_{\text{cat}}) \alpha_{\text{a}} + \kappa_{\text{cat|a,hom}} \alpha_{\text{c}} \alpha_{\text{cat}} \alpha_{\text{a}} \quad (37)$$

$$\kappa_{\text{het}} = (\kappa_{\text{cat|a,hom}} - \kappa_{\text{c|a,hom}}) \alpha_{\text{c}} \alpha_{\text{a}} \alpha_{\text{cat}} + \kappa_{\text{c|a,hom}} \alpha_{\text{c}} \alpha_{\text{a}} \quad (38)$$

В уравнениях (37) и (38) электрические проводимости контактов каждого типа не являются постоянными величинами и зависят от констант лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды, концентраций ионогенных групп, обладающих каталитическим эффектом, относительных диэлектрических постоянных в областях контактов, а также от перенапряжения биполярной области.

### **3.2.4 Уравнение зависимости электрической проводимости биполярной области гетерогенной биполярной мембраны от массы внесённой в неё каталитической добавки**

Экспериментальное определение доли площади генерирующих контактов биполярной области, связано с электронно-микроскопическим исследованием сколов биполярной мембраны в области контакта катионообменного и анионообменного слоёв в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом: поиском контактов частиц, идентификацией типов частиц, образующих контакты. Такое исследование чрезвычайно трудоёмко.

Другим методом является подход, в котором при некоторых предположениях выводится уравнение, связывающее массу частиц ( $m_{\text{ex}}$ ), введённых в биполярную мембрану, и долю площади поверхности мембраны-подложки, занятой частицами каталитической добавки  $\alpha_{\text{cat}}$ .

Известно, что диссоциация молекул воды происходит в биполярной мембране в областях пространственного заряда, имеющих толщину около 10 нм [65]. Для образования генерирующего контакта требуется, по крайней мере, одна частица каталитической добавки. Будем рассматривать все такие

частицы каталитической добавки, образующие генерирующие контакты, как монослой, разреженный при малом числе частиц в монослое, или сплошной, когда в биполярной области формируются только генерирующие контакты с частицами катализатора. Толщина этого монослоя сопоставима с размером одной частицы каталитической добавки.

Пусть при добавлении частиц в монослой скорость возрастания  $\alpha_{\text{cat}}$  пропорциональна доли поверхности монослоя, не занятой частицами, и равна:

$$\frac{d\alpha_{\text{cat}}}{dm_{\text{ex}}} = a(1 - \alpha_{\text{cat}}) \quad (39)$$

где  $m_{\text{ex}}$  – масса частиц, введённых в биполярную мембрану.

Интегрирование этого уравнения приводит к уравнению:

$$\alpha_{\text{cat}} = 1 - e^{-am_{\text{ex}}} \quad (40)$$

Из уравнения (40) следует, что  $1/a$  равна такой массе частиц  $m_{\text{ex}}^*$ , введённых в биполярную мембрану, при которой  $m_{\text{ex}} = m_{\text{ex}}^*$  и  $\alpha_{\text{cat}} = 1 - e^{-1}$ .

Исключение  $\alpha_{\text{cat}}$  из уравнения (38) с помощью уравнения (40) даёт:

$$\kappa_{\text{het}} = (\kappa_{\text{cat|a,hom}} - \kappa_{\text{c|a,hom}})\alpha_{\text{c}}\alpha_{\text{a}}(1 - e^{-am_{\text{ex}}}) + \kappa_{\text{c|a,hom}}\alpha_{\text{c}}\alpha_{\text{a}} \quad (41)$$

Рассмотрим два предельных случая строения гетерогенной модифицированной биполярной мембраны: в одном случае каталитическая добавка в ней отсутствует, а в другом случае ионообменником, содержащимся в катионообменном слое, является сама каталитическая добавка. В первом случае из уравнения (41), при отсутствии каталитической добавки в биполярной мембране ( $m_{\text{ex}} = 0$ ), следует уравнение (42):

$$\kappa_{\text{het}}^* = \kappa_{\text{c|a,hom}}\alpha_{\text{c}}\alpha_{\text{a}} \quad (42)$$

Во втором случае каталитическая добавка является единственной проводящей фазой в катионообменном слое. Пусть её доля в катионообменном слое такая же, как и катионита в биполярной мембране, не содержащей каталитическую добавку (уравнение (42)). Уравнение для этого предельного случая вытекает из уравнения (42) при замене  $\kappa_{c|a,hom}$  на  $\kappa_{cat|a,hom}$ , при этом изменится смысл  $\alpha_c$  – в фазе катионообменного слоя присутствует не частицы катионита, а частицы каталитической добавки  $\alpha_{cat}$ :

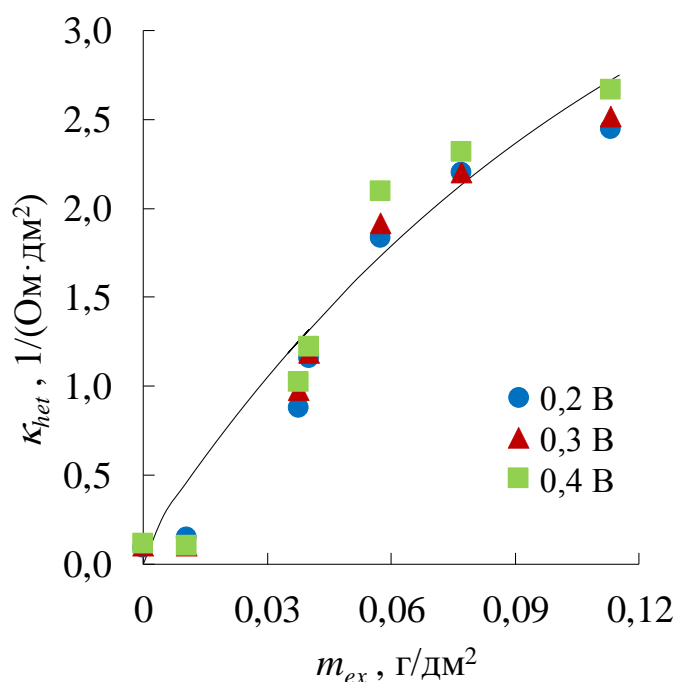
$$\kappa_{het}^{**} = \kappa_{cat|a,hom} \alpha_c \alpha_a \quad (43)$$

Находя  $\kappa_{c|a,hom}$  и  $\kappa_{cat|a,hom}$ , из уравнений (42), (43) и исключая их из уравнения (41), получим другую форму уравнения (42):

$$\kappa_{het} = (\kappa_{het}^{**} - \kappa_{het}^*) (1 - e^{-am_{ex}}) + \kappa_{het}^* \quad (44)$$

Из уравнения (44) следует, что действительно, при  $m_{ex} = 0$  электрическая проводимость биполярной области модифицированной гетерогенной биполярной мембраны становится равной электрической проводимости биполярной области исходной немодифицированной гетерогенной мембраны  $\kappa_{het}^*$ , а при больших массах каталитической добавки  $m_{ex}$  она становится близкой к электрической проводимости биполярной области гетерогенной мембраны, в которой каталитическая добавка является единственным катионообменником в биполярной области и содержится как на её поверхности, так и в объеме –  $\kappa_{het}^{**}$ .

Экспериментальная зависимость электрической проводимости биполярной области мембраны МБм от массы внесенной в мембрану каталитической добавки хорошо описывается уравнением (44) (рисунок 20).



Точки – экспериментальные значения при фиксированном значении перенапряжения; линия – расчет по уравнению (44).

Рисунок 20 – Зависимость поверхностной электрической проводимости биполярной области мембраны МБм от массы внесенной в мембрану каталитической добавки при перенапряжениях биполярной области

При аппроксимации экспериментальных данных нелинейным методом наименьших квадратов были использованы электрические проводимости биполярной области мембраны аналога аМБ-2, мембраны МБ-3 и мембраны МБм с разным содержанием каталитической добавки при фиксированных значениях перенапряжения. Параметр  $a$  при аппроксимации равнялся  $8 \pm 0,5$  дм<sup>2</sup>/г, электрическая проводимость биполярных областей мембран аМБ-2 и МБ-3 (Ом дм<sup>2</sup>)<sup>-1</sup> находилась в диапазонах  $\kappa_{het}^*$  – от 0,09 до 0,11 и  $\kappa_{het}^{**}$  – от 4,0 до 4,9.

Близкие значения параметра  $a$  при аппроксимации экспериментальных зависимостей при перенапряжениях биполярной области мембран в диапазоне от 0,2 до 0,4 В свидетельствует о справедливости уравнений (40) электрической проводимости биполярной области модифицированной биполярной мембраны, также уравнения (44), которое связывает массу частиц

каталитической добавки ( $m_{ex}$ ) и долю поверхности мембраны-подложки, занятой частицами каталитической добавки  $\alpha_{cat}$ .

Уменьшение наклона кривой электрической проводимости биполярной области мембраны при дальнейшем увеличении массы каталитической добавки, внесённой в биполярную мембрану, (рисунок 20) видимо связано, что по мере образования новых генерирующих контактов с участием частиц каталитической добавки, эффективность её снижается в результате переноса частиц катализатора из биполярной области в катионообменный и анионообменный слои биполярной мембраны при её получении.

### **3.2.5 Метод расчета констант реакции диссоциации молекул воды в биполярной области биполярных мембран**

Уравнение вольтамперной характеристики (34) не позволяет рассчитать все константы реакции диссоциации молекул воды для двух типов генерирующих контактов:  $k_{\Sigma cat|a}$ ,  $\beta_{cat|a}$ ,  $k_{\Sigma c|a}$  и  $\beta_{c|a}$  только по экспериментально найденной вольт-амперной характеристики биполярной мембраны с катализатором. Метод расчёта всех констант становится возможен, если расчет разбить на стадии и на первой стадии с помощью парциальной по перенапряжению ВАХ биполярной области рассчитать константы  $k_{\Sigma c|a}$  и  $\beta_{c|a}$  генерирующих контактов первого типа для биполярной мембраны без катализатора по уравнению (35).

На второй стадии расчета констант реакции диссоциации молекул воды с помощью уравнения (44) для серии биполярных мембран с разной массой внесенного катализатора определяется параметр  $a$ , характеризующий скорость увеличения доли площади поверхности мембраны-подложки, занятой частицами каталитической добавки  $\alpha_{cat}$ .

На третьей стадии с помощью уравнения (34) рассчитываются константы  $k_{\Sigma cat|a}$  и  $\beta_{cat|a}$  для генерирующих контактов второго типа в биполярной мембране с катализатором, с учетом найденных на первой стадии

расчета констант  $k_{\Sigma_{\text{c}|\text{a}}}$  и  $\beta_{\text{c}|\text{a}}$  контактов первого типа и параметра  $a$  (уравнение (44)).

### 3.3 Сравнение электрохимических характеристик модифицированной биполярной мембраны и промышленных гетерогенных биполярных мембран

Сопротивление биполярной области модифицированной биполярной мембраны МБм на порядок меньше, чем мембран аМБ-2, МБ-1 и сопоставимо с сопротивлением биполярной области мембраны МБ-3 (рисунок 21).

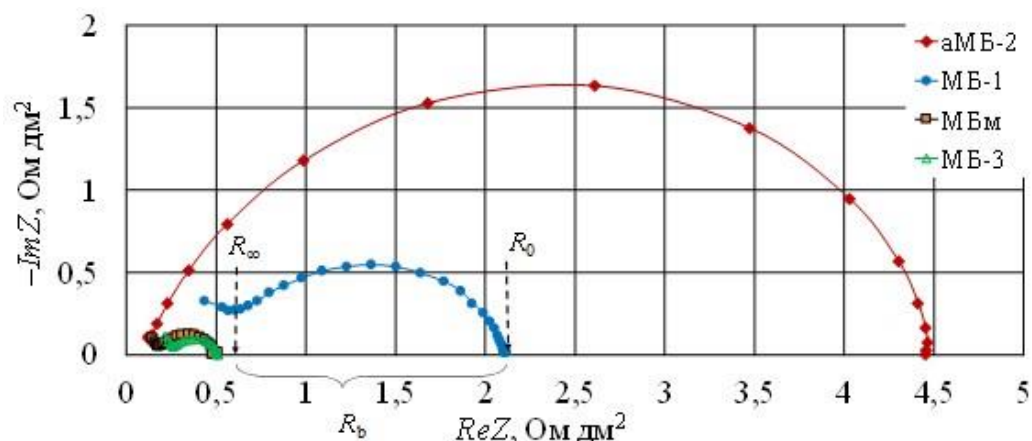


Рисунок 21 – Частотные спектры электрохимического импеданса биполярных мембран МБ-1, аМБ-2, МБ-3 и МБм в системе 0,1 М  $\text{HNO}_3$  | 0,1 М  $\text{NaOH}$  при плотности постоянного тока 0,88  $\text{A}/\text{dm}^2$

Уменьшение сопротивления биполярной области мембраны МБм обусловлено присутствием в ее биполярной области каталитической добавки, содержащей фосфорноокислотные группы, которые обладают сильным каталитическим эффектом в реакции диссоциации молекул воды.

Доказательством того, что именно каталитическая добавка фосфорноокислотного катализатора в мембране МБм резко снижает сопротивление её биполярной области, приведено на рисунке 22. При прессовании монополярных мембран Ralex [75] без введения каталитической



добавки была получена биполярная мембрана аМБ-2, сопротивление биполярной области которой значительно выше. Именно содержащаяся в мембране МБм каталитическая добавка приводит к уменьшению более чем на порядок сопротивления биполярной области по сравнению с мембраной аМБ-2.

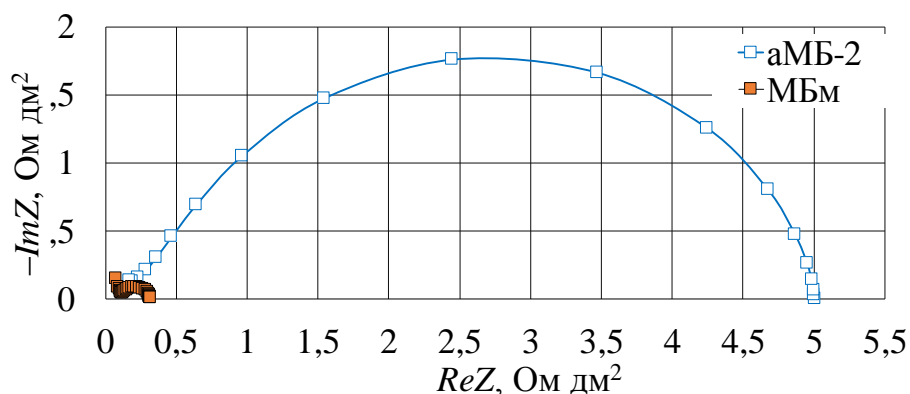
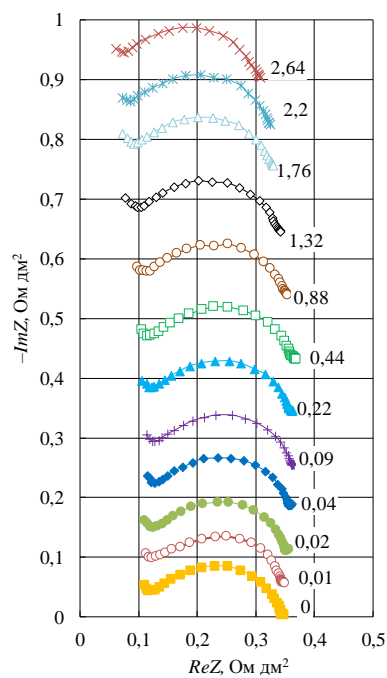


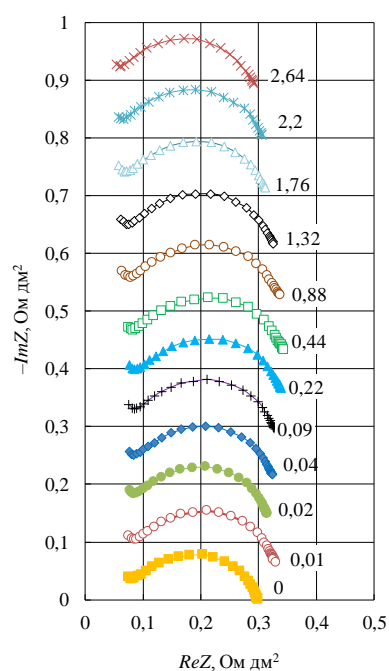
Рисунок 22 – Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны МБм и аМБ-2 в системе 0,1 М HNO<sub>3</sub> | 0,1 М NaOH при плотности постоянного электрического тока 0,44 А/дм<sup>2</sup>

Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны МБм в выбранном диапазоне частот близки по форме (рисунок 23), а сопротивление биполярной области мембраны МБм слабо зависит от роста плотности приложенного постоянного тока.

Незначительное увеличение сопротивления биполярной области при малых плотностях постоянного электрического тока объясняется уменьшением концентраций подвижных катионов щелочи и анионов кислоты в области пространственного электрического заряда и увеличением ширины области пространственного заряда на межфазной границе катионит/анионит с ростом плотности постоянного тока. В дальнейшем при увеличении плотности тока это сопротивление снижается из-за роста генерации H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> ионов в результате ускорения реакции диссоциации молекул воды в биполярной области мембраны.



*a*

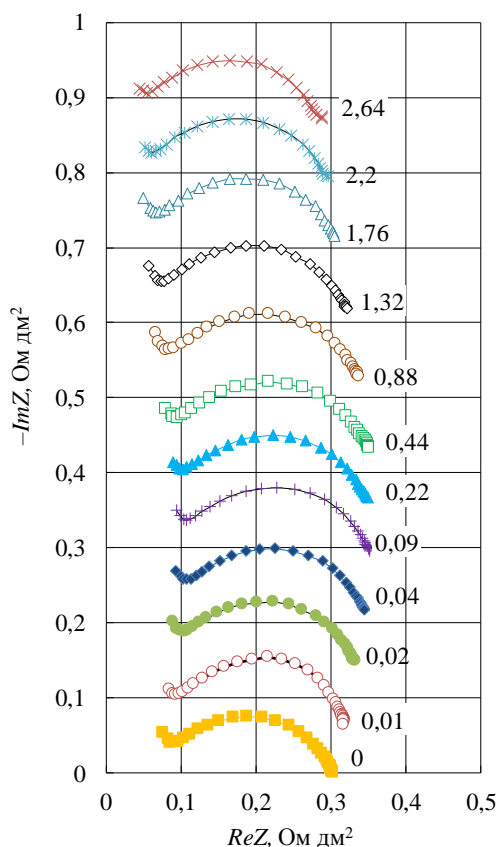


*б*

Частотные спектры сдвинуты друг относительно друга по оси ординат на 0,1 Ом дм<sup>2</sup>.  
 Рисунок 23 – Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны МБм в системах с 0,1 М HNO<sub>3</sub> | 0,1 М NaOH (*a*) и 0,1 М HCl | 0,1 М NaOH (*б*) при разных плотностях постоянного электрического тока, А/дм<sup>2</sup>

Частотные спектры электрохимического импеданса при плотностях тока 0 – 2,64 А/дм<sup>2</sup> для мембраны МБм в системах с 0,1 М ННО<sub>3</sub> | 0,1 М NaOH и 0,1 М HCl | 0,1 М NaOH близки между собой. Некоторое смещение спектров импеданса относительно оси ReZ связано с учетом сопротивлений растворов кислоты и щелочи, прилегающих со стороны катионообменного и анионообменного слоя исследуемой мембраны.

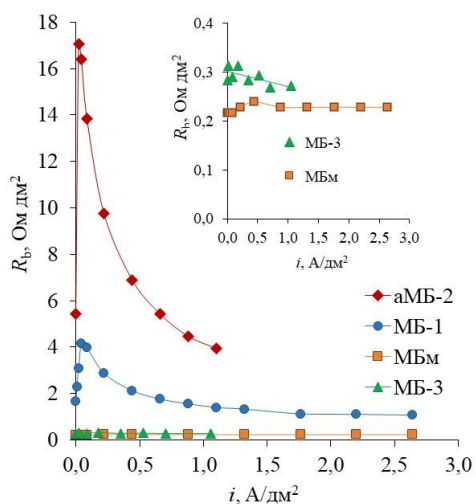
Аналогичные спектры электрохимического импеданса с незначительным увеличением значения биполярной области наблюдаются для модифицированной биполярной мембраны МБм в системе с 0,05 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | 0,1 М NaOH (рисунок 24).



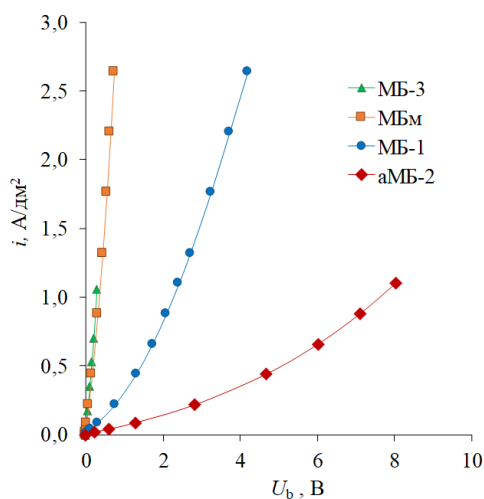
Частотные спектры сдвинуты друг относительно друга по оси ординат на 0,1 Ом дм<sup>2</sup>.

Рисунок 24 – Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны МБм в системе с 0,05 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | 0,1 М NaOH при разных плотностях постоянного электрического тока, А/дм<sup>2</sup>

Присутствие максимума на зависимости сопротивления биполярной области от плотности тока является общей закономерностью для всех исследуемых гетерогенных биполярных мембран. Перенапряжение биполярной области мембраны МБм сопоставимо с перенапряжением лучшей промышленной мембраной МБ-3 и существенно ниже по сравнению с перенапряжениями мембран МБ-1 и аМБ 2.



*a*



*б*

Рисунок 25 – Зависимость сопротивления биполярной области исследуемых гетерогенных биполярных мембран от плотности тока (*a*) и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярной области исследуемых мембран (*б*) в системе 0,1 М HNO<sub>3</sub> | 0,1 М NaOH

Используя полученные зависимости сопротивления биполярной области от тока, полученные по уравнению (5) парциальные вольтамперные характеристики биполярной области (рисунок 25) и выведенные уравнения вольтамперных характеристик (34)-(35), были рассчитаны эффективные константы скорости лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды  $k_{\Sigma}$  и параметр  $\beta$  для исследуемых гетерогенных биполярных мембран.

Значение площади, занятой генерирующими контактами первого типа были ( $\alpha_c \alpha_a$ ), рассчитаны по методу, предложенному в работе Пивоварова и соавторов [54]. Она соответствует 0,083 и близка к доле площади генерирующих контактов 0,078, которую можно рассчитать по значениям для мембран Ralex  $\alpha_c = 0,273$  и  $\alpha_a = 0,289$ , определённым с помощью растровой электронной микроскопии в работе В.И. Васильевой и соавторов [124].

Эффективные константы скорости реакции диссоциации воды в биполярной области у мембран МБ-1, МБ-2 и МБ-3 выше по сравнению со значениями констант в работе [65], где гетерогенность биполярных мембран не была учтена (таблица 3). Это различие вызвано тем, что в гетерогенной биполярной мембране реакция диссоциации молекул воды происходит только в генерирующих контактах, в которых локальная плотность тока значительно больше, чем плотность тока, рассчитанная на видимую поверхность мембраны. Второй причиной больших значений константы скорости реакции диссоциации воды может служить повышенный разогрев в области генерирующих контактов, который должен быть большим, чем рассчитанный в работе [187] без учёта гетерогенности биполярной мембраны. Разница в величинах констант скорости диссоциации лимитирующих стадий скорости диссоциации молекул воды в исследованных мембранах согласуются с рядом, предложенным в [46, 60]. Константа скорости реакции диссоциации воды в биполярной области мембраны МБм ( $11,7 \cdot 10^3$  1/с) больше, чем для мембраны МБ-3 с фосфорнокислотными группами ( $3,39 \cdot 10^3$  1/с.). Это может быть связано с увеличением доли площади генерирующих контактов двух типов в биполярной области мембраны МБм в результате переноса полиэтилена из

поверхностных слоев исходных катионо- и анионообменных мембран в слой каталитической добавки при получении модифицированной биполярной мембраны.

Таблица 3. Эффективные константы скорости реакции диссоциации воды лимитирующих стадий реакции диссоциации воды в области пространственного заряда  $k_{\Sigma}$  и параметр  $\beta$  гетерогенных БПМ в 0,1 М NaOH – 0,1 М HNO<sub>3</sub> при температуре 25°C

Марка БПМ	Типы генерирующих контактов	Расчет по уравнениям (34, 35)-(44)		Данные, полученные в [54]		$\alpha_c \alpha_a$	$\alpha_c \alpha_a \alpha_{cat}$
		$k_{\Sigma}$ , 1/с	$\beta \cdot 10^9$ м/В	$k_{\Sigma}$ , 1/с	$\beta \cdot 10^9$ м/В		
МБ-1	1	323±20	3,05±0,06	8,95	3,65	0,083	–
МБ-3*	1	(3,39±0,11) 10 <sup>3</sup>	4,59±0,07	248	6,41		–
МБ-2	1	72±12**	4,54±0,22**	1,13	6,67		–
аМБ-2	1	141±4	3,32±0,03	–	–		–
МБм***	1	141±4	3,32±0,03	–	–		–
	2	(11,7±0,5) 10 <sup>3</sup>	3,67±0,10	–	–	–	0,051

Примечание:

\* Мембрана исследовалась в системе 0,01 моль-экв./л NaOH – 0,01 моль-экв./л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 4°C [116].

\*\* Мембрана исследовалась в системе 0,01 М NaOH – 0,01 М HCl [116].

\*\*\* Масса катализатора, внесенного в биполярную область мембраны 11 г/м<sup>2</sup>.

### 3.4 Диффузионный перенос кислот через катионообменные мембраны и щелочи через анионообменные мембраны

Наибольший диффузионный перенос неорганических кислот наблюдается через катионообменную мембрану МК-41, которая имеет в своем составе фосфорнокислотные ионогенные группы (рисунок 26). С ростом концентрации кислоты диссоциация фосфорнокислотных групп в мембранах

заметно подавляется и уменьшается сопротивление гелевой фазы мембраны к диффузии кислоты [188]. Катионообменные мембраны МК-40 и Ralex СМН имеют в своем составе сульфокислотные группы (таблица 1). Диссоциация таких групп подавляется в присутствии неорганических кислот в меньшей степени, следовательно, и диффузионный перенос через мембраны МК-40 и Ralex СМН ниже.

При малых концентрациях кислоты интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости для мембран МК-40 и Ralex СМН имеют очень близкие значения, однако с ростом концентрации кислоты диффузионная проницаемость у мембраны Ralex СМН несколько увеличивается по сравнению с МК-40, что видимо связано с разной их структурой. Размеры частиц катионообменника у мембраны Ralex СМН меньше, чем у МК-40 [189], следовательно, у Ralex СМН более однородная структура и выше объемная доля геля.

Кроме концентрации, на диффузионный перенос оказывает влияние подвижность ионов и сильное доннановское исключение двухзарядных коионов по сравнению с однозарядными [190]. Диффузия серной кислоты через катионообменные мембраны заметно меньше, чем азотной и соляной кислот.

Наибольший диффузионный перенос гидроксида натрия наблюдается через мембрану МА-40. Мембрана МА-40 содержит в своем составе слабоосновные вторичные и третичные аминогруппы и незначительное количество сильноосновных четвертичных аминогрупп. С ростом рН раствора в анионообменной мембране слабоосновные группы депротонируются, что приводит к снижению её обменной емкости, уменьшению степени набухания и способствует повышению диффузии гидроксида натрия через мембрану [122]. Мембраны МА-41 и Ralex АМН имеют в своем составе сильноосновные четвертичные аминогруппы (таблица 1), и при повышении концентрации раствора гидроксида натрия значение обменной емкости у мембран МА-41 и Ralex АМН не изменяются так сильно, как для мембраны МА-40.

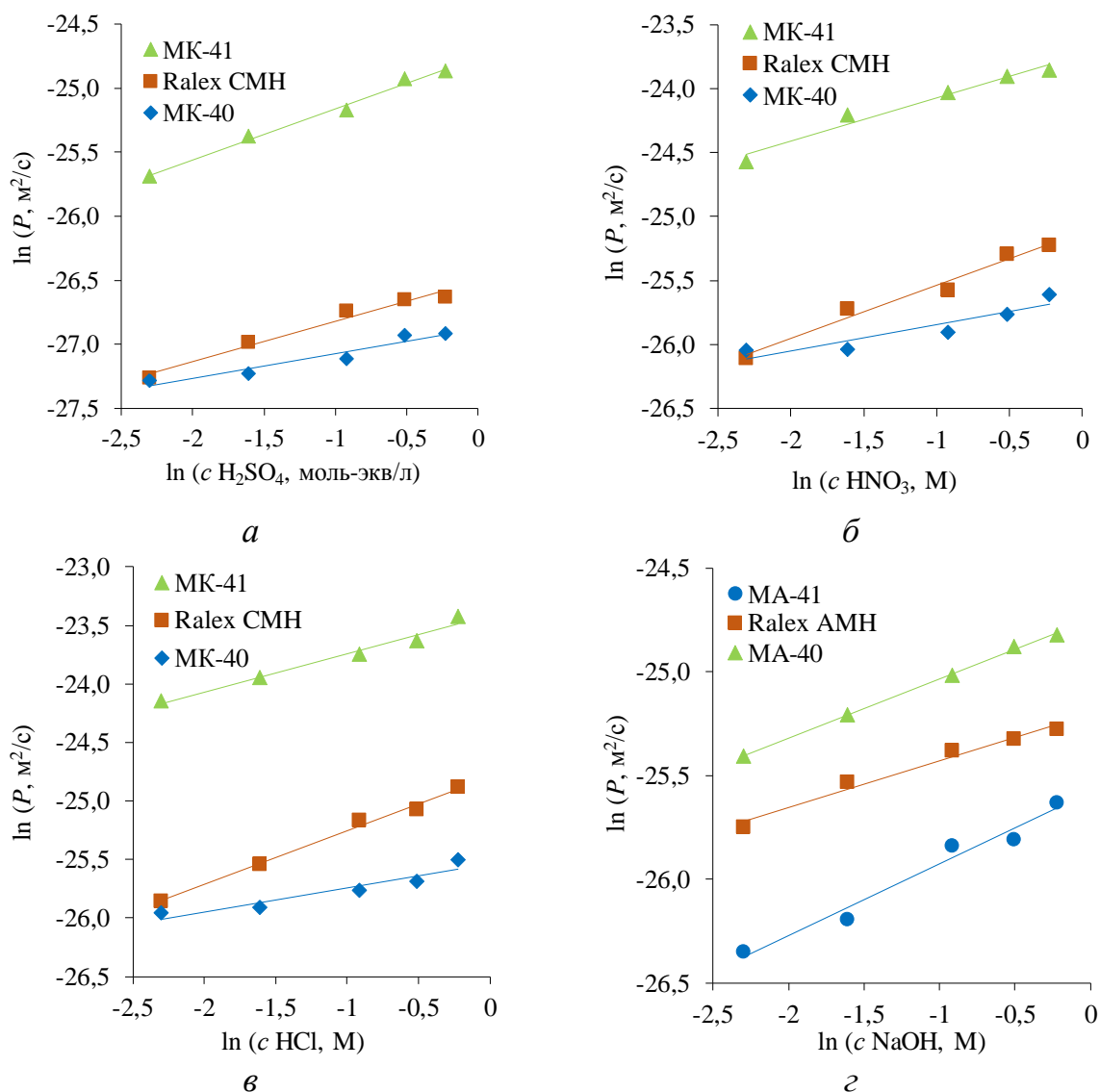


Рисунок 26 – Концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости серной (а), азотной (б) соляной (в) кислот и гидроксида натрия (г) от концентрации электролита через промышленные гетерогенные катионообменные и анионообменные мембраны

Значения дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости и коэффициента диффузии кислот через гетерогенные катионообменные мембраны и гидроксида натрия через гетерогенные анионообменные мембраны (таблицы 4-7) возрастают с увеличением концентрации электролита и повторяют зависимость интегрального коэффициента диффузии от концентрации растворов.



Таблица 4 – Дифференциальный коэффициент проницаемости и коэффициент диффузии соляной кислоты через гетерогенные катионообменные мембраны

	Тип катионообменной мембраны	$c, M$	$P^* \cdot 10^{12}, m^2/c$	$D \cdot 10^{12}, m^2/c$
HCl	МК-40	0,8	9,11	4,55
		0,6	7,97	3,96
		0,4	7,36	3,68
		0,2	5,90	2,94
		0,1	5,47	2,73
	МК-41	0,8	88,3	44,1
		0,6	72,1	36,0
		0,4	64,8	32,4
		0,2	52,9	26,4
		0,1	42,6	21,3
	Ralex CMH	0,8	22,9	11,4
		0,6	18,6	9,3
		0,4	17,1	8,56
		0,2	11,8	5,9
		0,1	8,59	4,29

Таблица 5 – Дифференциальный коэффициент проницаемости и коэффициент диффузии азотной кислоты через гетерогенные катионообменные мембраны

	Тип катионообменной мембраны	$c, M$	$P^* \cdot 10^{12}, m^2/c$	$D \cdot 10^{12}, m^2/c$
HNO <sub>3</sub>	МК-40	0,8	10,2	5,07
		0,6	8,76	4,37
		0,4	8,08	4,04
		0,2	6,33	3,16
		0,1	6,00	3,00
	МК-41	0,8	58,3	29,1
		0,6	55,4	27,7
		0,4	47,5	23,7
		0,2	41	20,5
		0,1	28,4	14,2
	Ralex CMH	0,8	13,9	6,94
		0,6	12,9	6,49
		0,4	9,08	4,54
		0,2	8,07	4,03
		0,1	6,71	3,35

Таблица 6 – Дифференциальный коэффициент проницаемости и коэффициент диффузии серной кислоты через гетерогенные катионообменные мембраны

	Тип катионообменной мембраны	С, М	$P^* \cdot 10^{12}, \text{ м}^2/\text{с}$	$D \cdot 10^{12}, \text{ м}^2/\text{с}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	МК-40	0,8	2,63	0,88
		0,6	2,32	0,77
		0,4	2,16	0,72
		0,2	1,99	0,67
		0,1	1,89	0,63
	МК-41	0,8	22,0	7,33
		0,6	21,1	7,02
		0,4	16,2	5,39
		0,2	13,1	4,37
		0,1	9,68	3,23
	Ralex CMH	0,8	4,49	1,49
		0,6	3,61	1,20
		0,4	3,34	1,11
		0,2	2,61	0,87
		0,1	1,98	0,66

Таблица 7 – Дифференциальный коэффициент проницаемости и коэффициент диффузии гидроксида натрия через гетерогенные анионообменные мембраны

	Тип анионообменной мембраны	С, М	$P^* \cdot 10^{12}, \text{ м}^2/\text{с}$	$D \cdot 10^{12}, \text{ м}^2/\text{с}$
NaOH	МА-40	0,8	19,46	9,73
		0,6	18,36	9,18
		0,4	15,99	8,00
		0,2	13,23	6,61
		0,1	10,85	5,42
	МА-41	0,8	9,14	4,57
		0,6	7,68	3,84
		0,4	7,43	3,72
		0,2	5,20	2,60
		0,1	4,47	2,23
	Ralex AMH	0,8	14,15	7,07
		0,6	13,51	6,76
		0,4	12,78	6,39
		0,2	10,96	5,48
		0,1	8,82	4,41

### **3.5 Сравнение эффективных чисел переноса ионов соли через модифицированную биполярную мембрану и промышленные гетерогенные мембраны**

Потоки и эффективные числа переноса ионов натрия и сульфатных анионов через модифицированную биполярную мембрану МБм ниже, чем через промышленные гетерогенные биполярные мембраны МБ-1 и МБ-3 в системе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1 М  $\text{NaOH}$  (рисунки 27-28). Данные характеристики связаны с  $pK_a$  и  $pK_b$  ионогенных групп, входящих в состав катионообменного и анионообменного слоев биполярных мембран [59, 66].

В присутствии 0,5 М раствора серной кислоты около катионообменного слоя и 1 М раствора гидроксида натрия около анионообменного слоя биполярной мембраны подавляется диссоциация фосфорнокислотных групп в катионообменном слое мембраны МБ-3 и вторичных и третичных аминогрупп в анионообменном слое мембраны МБ-1. Это является причиной значительно больших потоков и эффективных чисел переноса ионов натрия и сульфатных ионов через мембраны МБ-3 и МБ-1 по сравнению с мембраной МБм, которая содержит в катионообменном слое сильноокислотные сульфокислотные ионогенные группы, а в анионообменном слое сильноосновные четвертичные аммониевые основания (таблица 1).

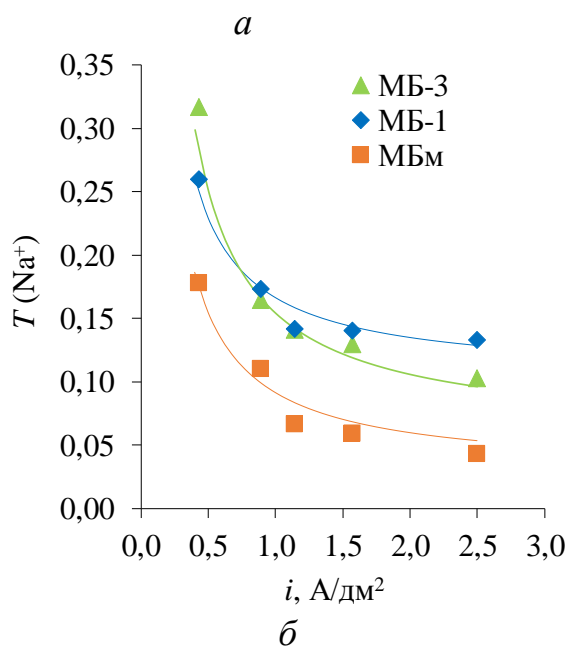
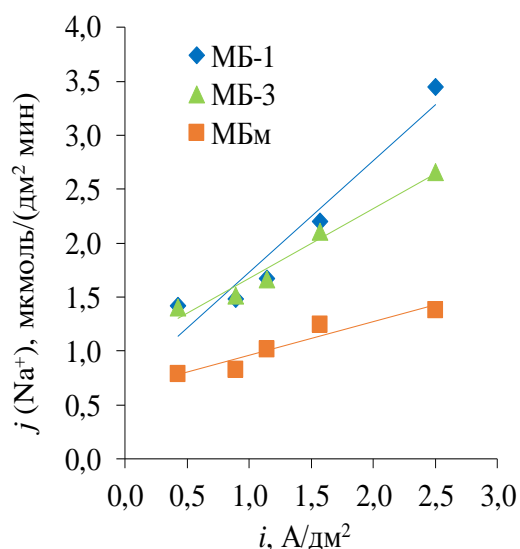
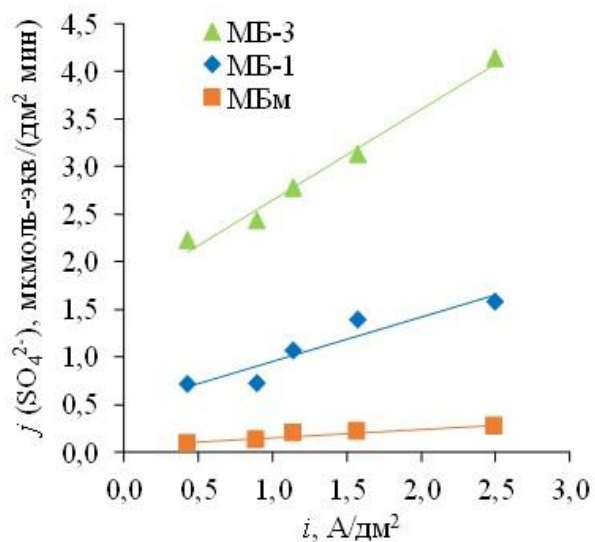
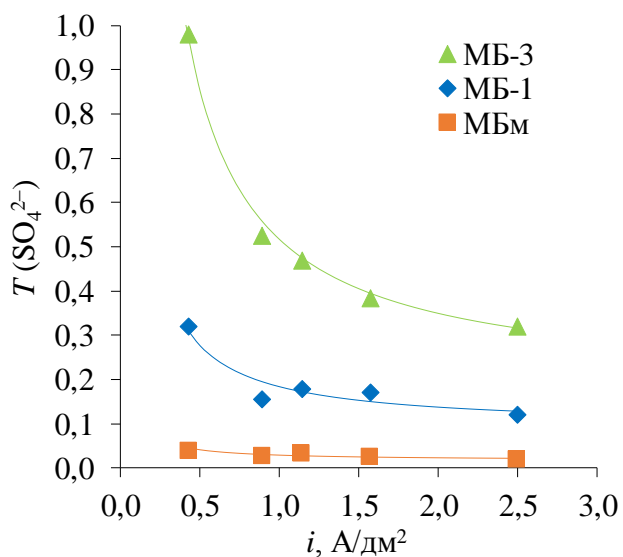


Рисунок 27 – Зависимости плотности потоков (а) и эффективных чисел переноса (б) ионов натрия через биполярные мембраны от приложенной плотности тока в системе «0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1 М NaOH»

Потоки коионов возрастают, а их эффективные числа переноса уменьшаются с ростом плотности тока. Это связано с уменьшением вклада диффузионного переноса в общий поток коионов через биполярную мембрану и увеличением доли электромиграционной составляющей потока. Аналогичные закономерности переноса нитратного аниона через биполярные мембраны наблюдаются в системе 1 М HNO<sub>3</sub> – 1 М NaOH (рисунок 29).



*a*



*б*

Рисунок 28 – Зависимости плотности потоков (*a*) и эффективных чисел переноса (*б*) сульфатных ионов через биполярные мембраны от приложенной плотности тока в системе «0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1 М NaOH»»

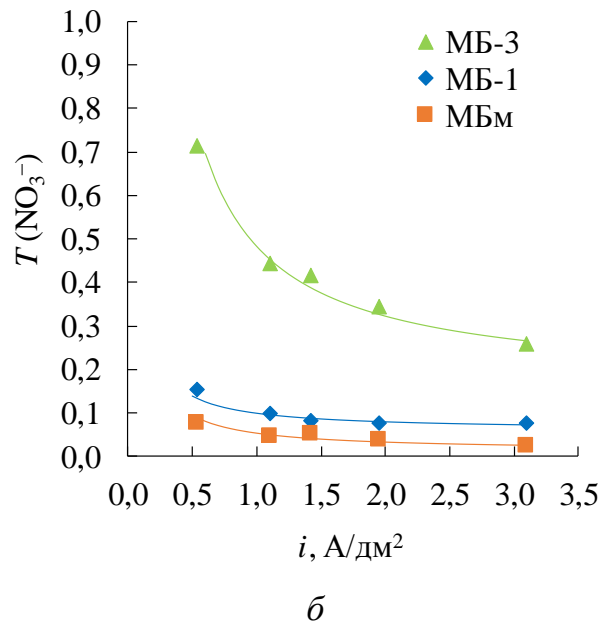
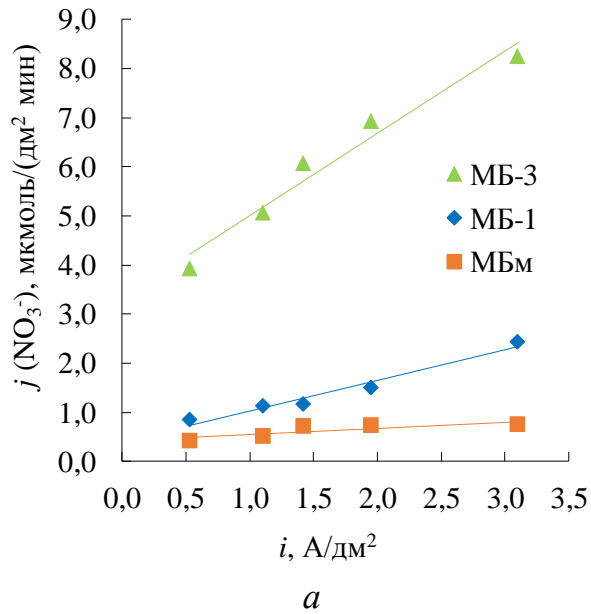


Рисунок 29 – Зависимости плотности потоков (а) и эффективных чисел переноса (б) нитратных ионов через биполярные мембраны от приложенной плотности тока в системе «1 М HNO<sub>3</sub> – 1 М NaOH»

Числа переноса двухзарядного аниона через мембрану МБм меньше, чем однозарядного аниона из-за большего доннановского исключения многозарядных анионов из катионообменного слоя биполярной мембраны (рисунок 30).

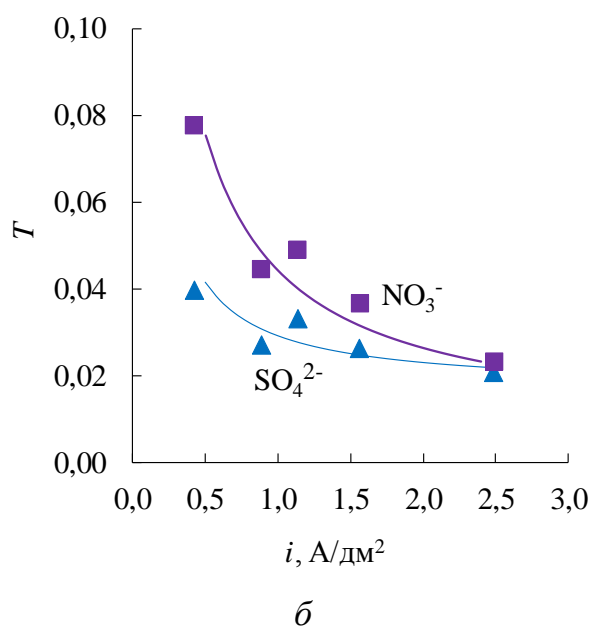
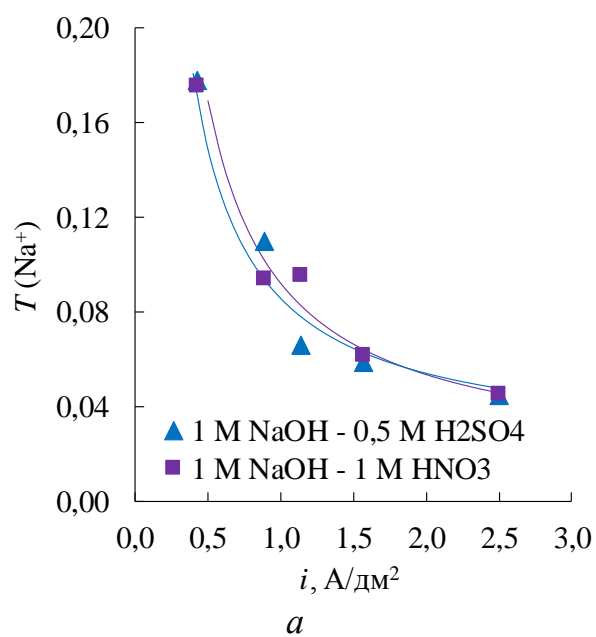


Рисунок 30 – Зависимости эффективных чисел переноса ионов натрия (*a*) и анионов кислот (*б*) через биполярную мембрану МБм от плотности тока

## **4 Характеристики лабораторного электродиализного аппарата с гетерогенными биполярными мембранами**

### **4.1 Характеристики электродиализных процессов получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия, а также соляной кислоты и гидроксида натрия из хлорида натрия**

Концентрации азотной кислоты и гидроксида натрия в растворах, получаемых в электродиализаторе с мембраной МБм, выше чем концентрации растворов, получаемых с использованием промышленных мембран МБ-3 и МБ-1 (рисунок 31).

При проведении электродиализного процесса 300 минут и более, рост концентрации кислоты и щелочи существенно замедляется при использовании мембран МБ-1, МБ-3 и продолжает расти в случае модифицированной мембраны МБм, приближаясь к концентрациям растворов кислоты и щелочи, получаемым в аппарате с гомогенными мембранами [167]. Концентрации растворов азотной кислоты всегда меньше, чем гидроксида натрия из-за большего неселективного переноса ионов водорода из кислотной камеры в солевую (рисунок 13).

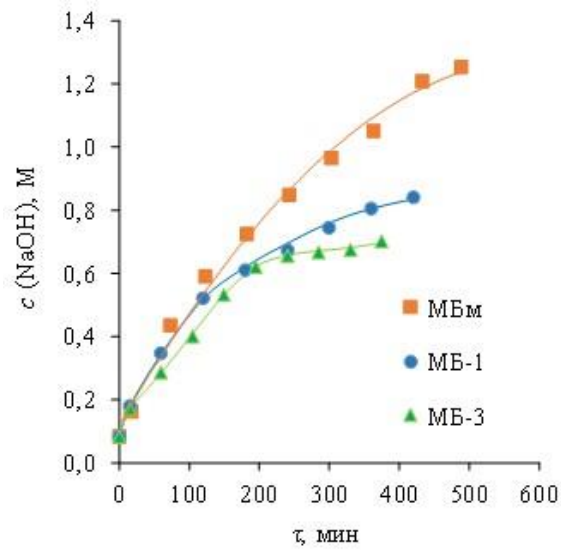
Падение интегральных выходов по току азотной кислоты и щелочи менее выражено в электродиализаторе с модифицированной биполярной мембраной МБм (рисунок 32).

Выходы по току кислоты и щелочи снижаются с ростом концентрации растворов, что связано с диффузией кислоты и щелочи через биполярную мембрану, миграцией ионов водорода и гидроксила через монополярные мембраны, а также диффузией кислоты и щелочи в солевую камеру из кислотной и щелочной камер.

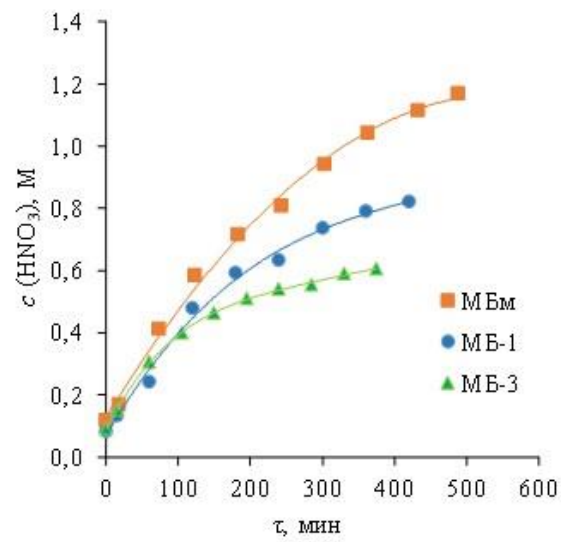
Загрязнения получаемого раствора азотной кислоты ионами натрия и раствора гидроксида натрия нитратными анионами тем выше, чем больше концентрации получаемых растворов кислоты и щелочи (рисунок 33). Этот



рост вызван диффузией кислоты и щелочи через биполярную мембрану и переносом ионов натрия в раствор кислоты и нитратных ионов в раствор щелочи.



*a*



*б*

Рисунок 31 – Зависимости концентраций получаемых растворов гидроксида натрия (*a*) и азотной кислоты (*б*) от времени работы электродиализатора

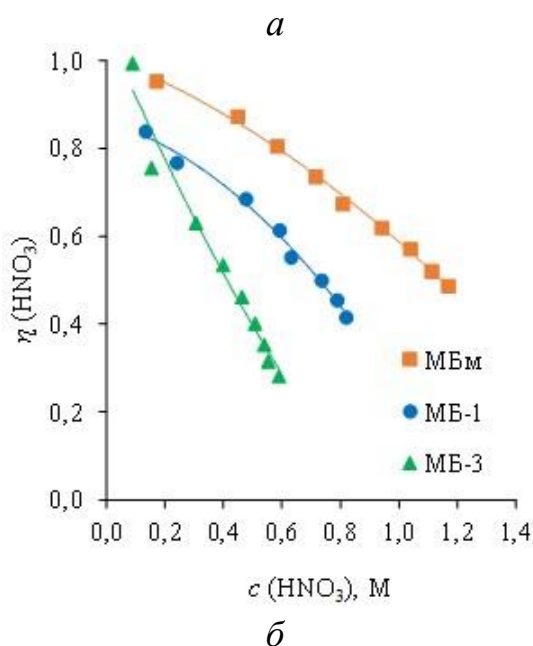
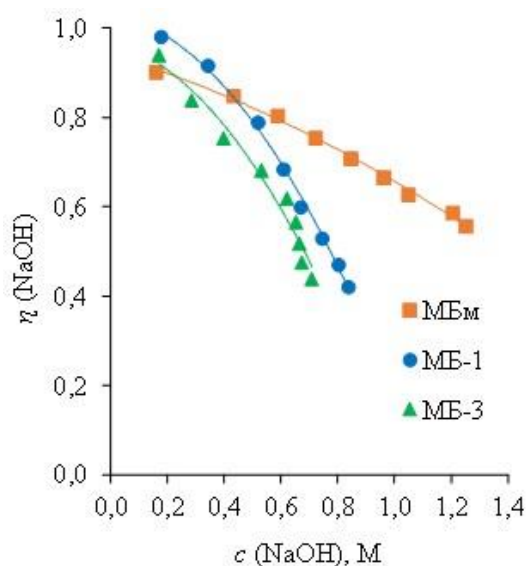
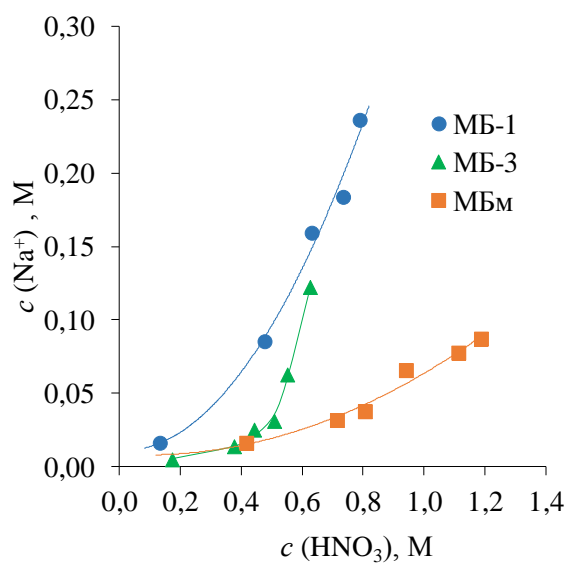


Рисунок 32 – Зависимости интегральных выходов по току щелочи (*a*) и кислоты (*б*) от концентрации гидроксида натрия и азотной кислоты

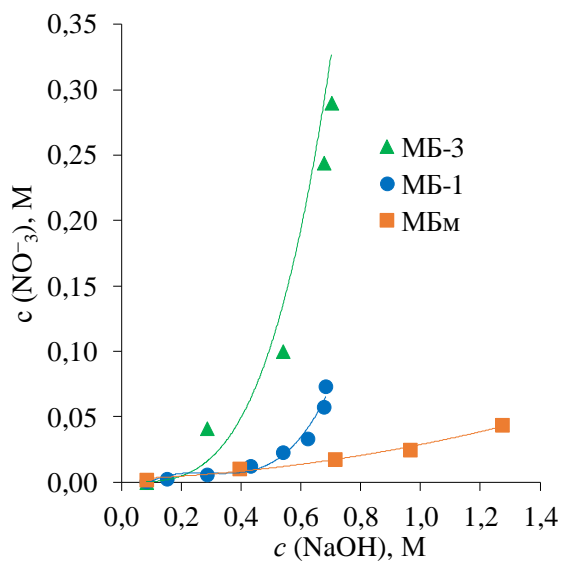
Загрязнения щелочи нитратными ионами и азотной кислоты ионами натрия выше при применении промышленных мембран МБ-1, МБ-3 и значительно меньше при использовании биполярной мембраны МБм, что связано с разными значениями чисел переноса коионов через эти гетерогенные биполярные мембраны.

Наименьшие энергозатраты электродиализного процесса получения кислоты и щелочи при концентрациях растворов бóльших 0,7-0,8 моль/л

обеспечивает применение модифицированной биполярной мембраны МБм (рисунок 34).

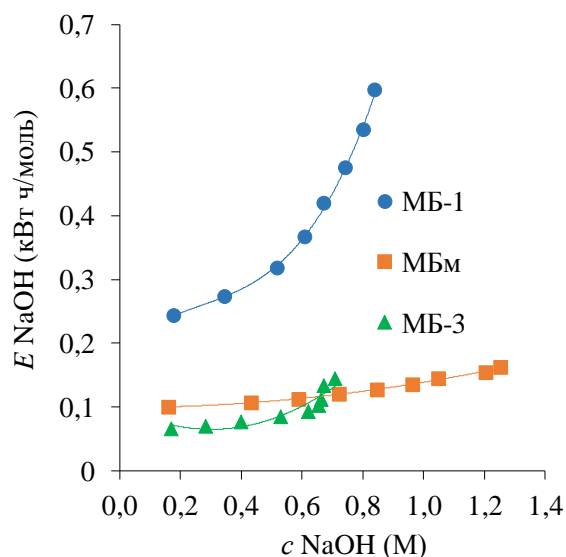


*a*

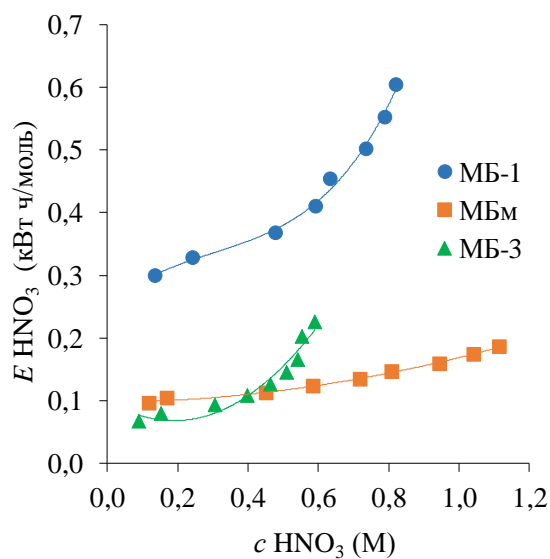


*б*

Рисунок 33 – Зависимости концентрации ионов натрия в растворе азотной кислоты (*a*) и нитратных ионов в растворе гидроксида натрия (*б*) в зависимости от концентраций растворов кислоты и щелочи, полученных в электролизаторах с биполярными мембранами МБ-1, МБ-3 или МБм



*a*



*б*

Рисунок 34 – Зависимость интегральных удельных энергозатрат при получении гидроксида натрия (*a*) и азотной кислоты (*б*) от их концентрации

При концентрациях щелочи ниже 0,8 моль/л в электродиализаторе с биполярной мембраной МБ-3 потребление энергии меньше. Однако при дальнейшем росте концентрации щелочи происходит резкое увеличение энергозатрат на её получении (рисунок 34), как и в случае для кислоты. В дальнейшем эксперимент не продолжали, поскольку при текущих концентрациях 0,7-0,8 моль/л интегральные выходы по току в кислоте и щелочи падали до очень низкого уровня. Интегральная удельная производительность аппарата (рисунок 35), как и интегральный выход по току

(рисунок 32), выше при использовании мембраны МБм, по сравнению с МБ-1 и МБ-3.

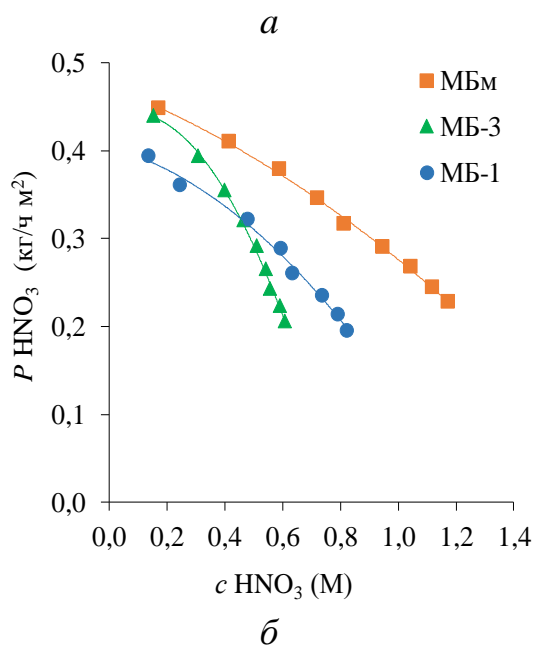
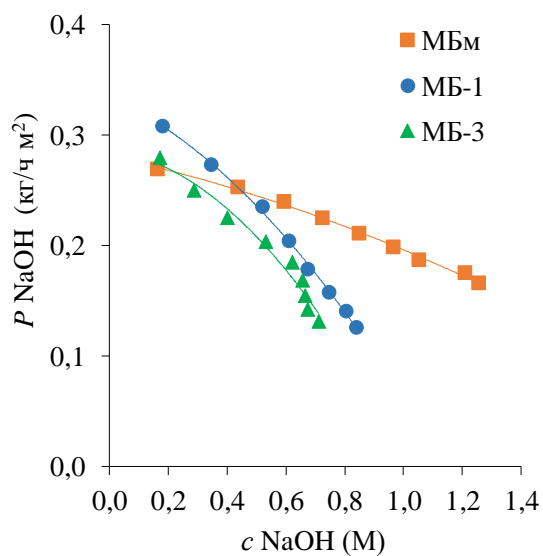
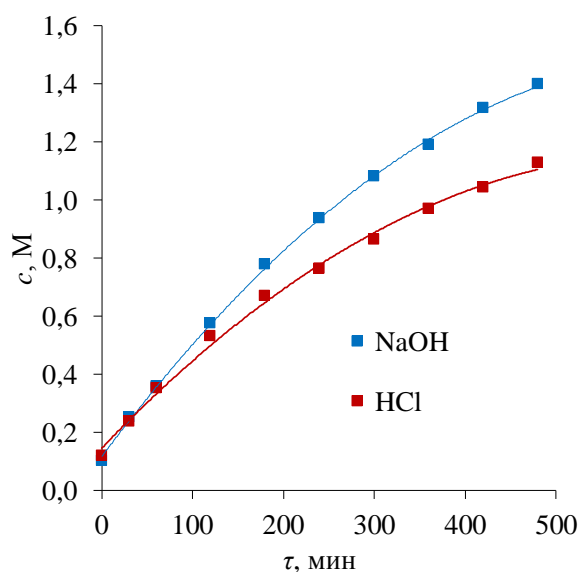


Рисунок 35 – Зависимость интегральной удельной производительности по гидроксиду натрия (*a*) и азотной кислоте (*б*) в зависимости от их концентрации

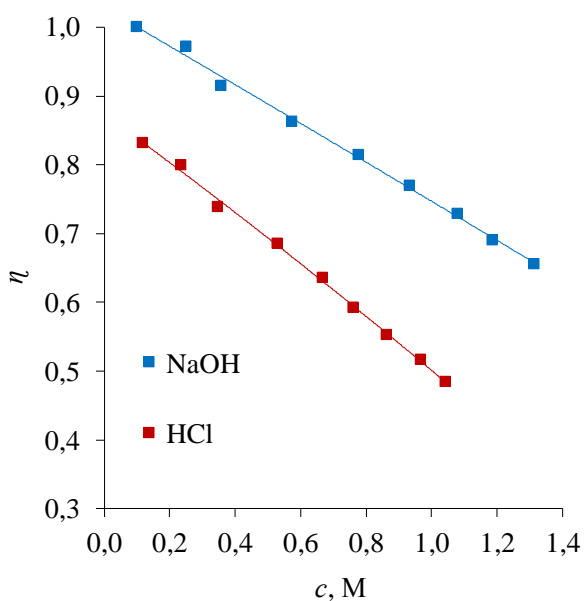
Причины этого те же, что и причины различий в выходах по току и удельных энергозатратах процесса.

Аналогичные зависимости наблюдаются для электродиализного процесса получения соляной кислоты и гидроксида натрия из раствора

хлорида натрия при использовании модифицированной биполярной мембраны МБм (рисунки 36-37).

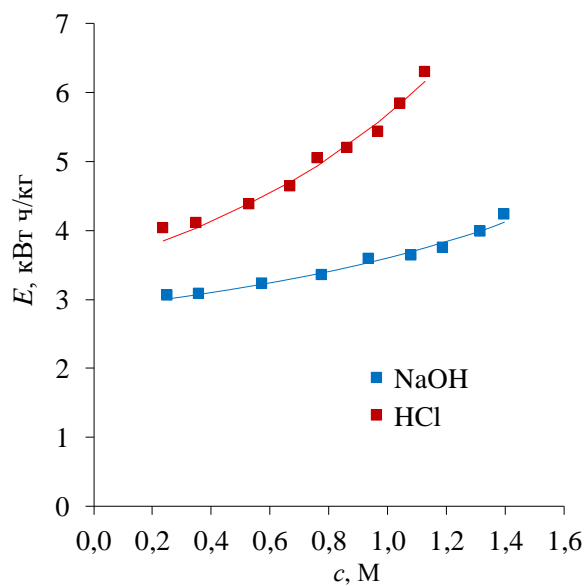


*a*

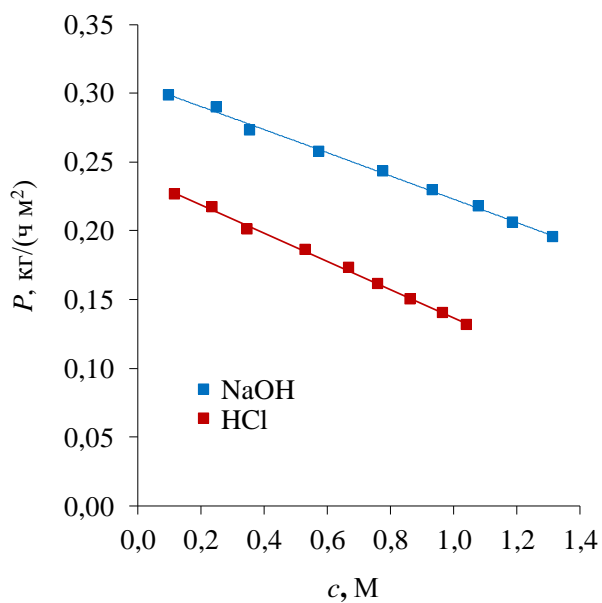


*б*

Рисунок 36 – Зависимости концентрации соляной кислоты и гидроксида натрия от времени работы электродиализатора (*a*) и интегральных выходов по току соляной кислоты и гидроксида натрия от их концентрации (*б*)



*a*



*б*

Рисунок 37 – Зависимости интегральных удельных энергозатрат (*a*) и интегральной удельной производительности электродиализного процесса (*б*) для получения растворов соляной кислоты и гидроксида натрия в зависимости от их концентрации



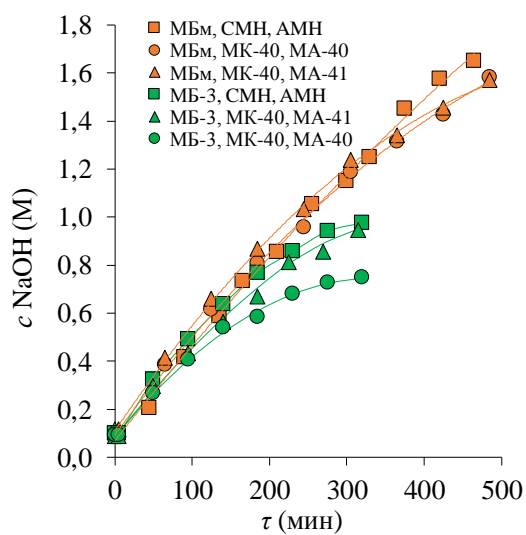
## **4.2 Характеристики электродиализного процесса получения серной кислоты и гидроксида натрия из раствора сульфата натрия**

В процессе электродиализного получения серной кислоты и гидроксида натрия из сульфата натрия (рисунок 38) концентрация растворов, получаемых в электродиализаторе с применением биполярной мембраной МБ-3 всегда ниже, чем концентрации получаемых растворов кислоты и щелочи в электродиализаторе с модифицированной биполярной мембраной МБм.

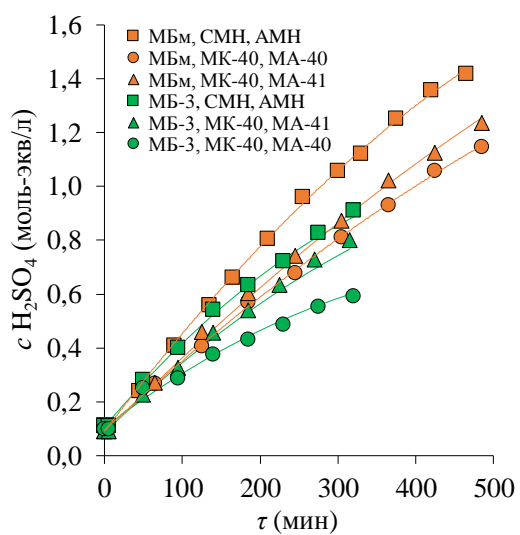
Интегральные выходы по току щелочи и кислоты также выше в электродиализаторе с модифицированной биполярной мембраной МБм и монополярными мембранами Ralex СМН, АМН (рисунок 39).

Снижение выходов по току серной кислоты и гидроксида натрия с увеличением их концентраций связано не только с неселективным переносом кислоты и щелочи в солевые камеры через монополярные мембраны, но и с переносом коионов через биполярную мембрану. Неселективный перенос ионов соли через биполярную мембрану МБ-3 значительно выше, чем через модифицированную мембрану МБм (рисунки 27-28). Это приводит к значительному снижению интегральных выходов по току кислоты и щелочи для мембраны МБ-3 с монополярными мембранами российского производства уже в области концентраций получаемых растворов около 0,3 М.

Интегральные удельные энергозатраты при получении серной кислоты в лабораторном электродиализаторе с биполярными мембранами МБм и МБ-3 возрастают с увеличением концентрации получаемой серной кислоты быстрее, чем интегральные удельные энергозатраты аппарата при получении гидроксида натрия (рисунок 40).

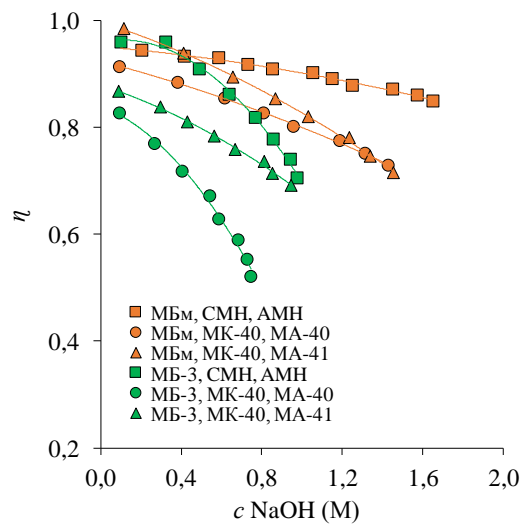


*a*

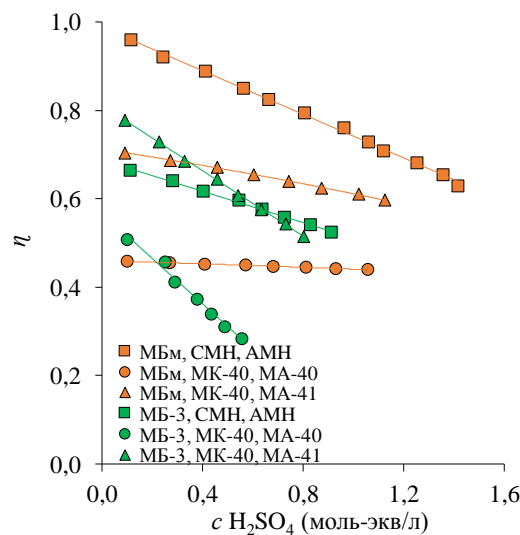


*б*

Рисунок 38 – Зависимость концентрации растворов гидроксида натрия (*a*) и серной кислоты (*б*) от времени работы электродиализатора



*a*

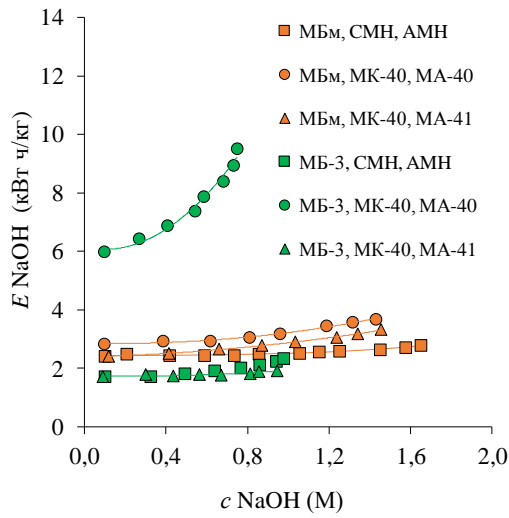


*б*

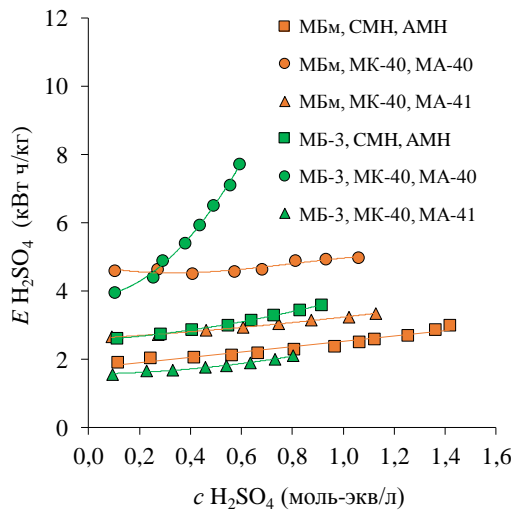
Рисунок 39 – Зависимость интегрального выхода по току гидроксида натрия (*a*) и серной кислоты (*б*), циркулирующих через электродиализаторы от концентрации

Это вызвано более быстрым уменьшением выхода по току кислоты, по сравнению с выходом по току щелочи с возрастанием их концентраций. Наибольший рост энергозатрат характерен для комбинации биполярных мембран МБ-3 и монополярных мембран МК-40, МА-40 в электродиализаторе, где видимо неселективный перенос ионов через мембраны выражен больше всего. Те же причины вызывают более резкое снижение интегральной удельной производительности электродиализного

аппарата по серной кислоте по сравнению с производительностью по гидроксиду натрия (рисунок 41).

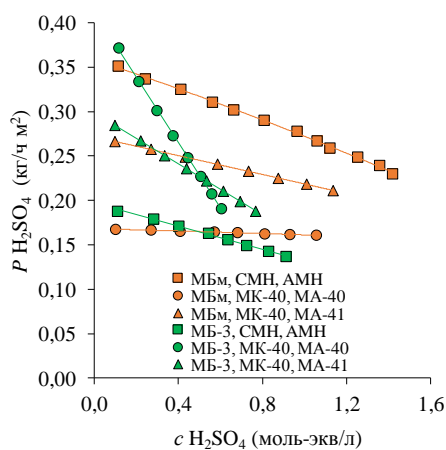


*a*

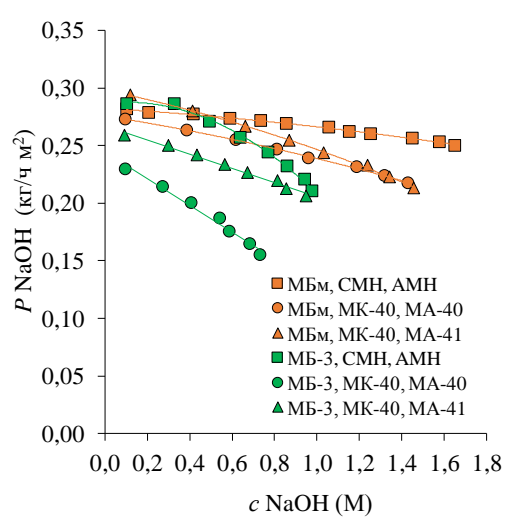


*б*

Рисунок 40 – Зависимость удельных интегральных энергозатрат при получении гидроксида натрия (*a*) и серной кислоты (*б*) от их концентрации



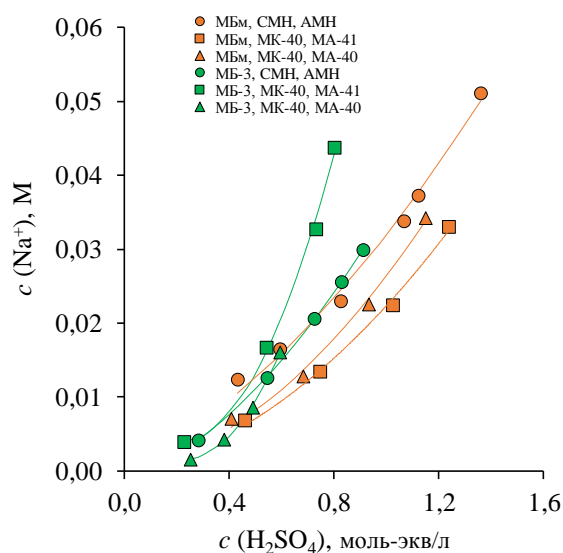
*a*



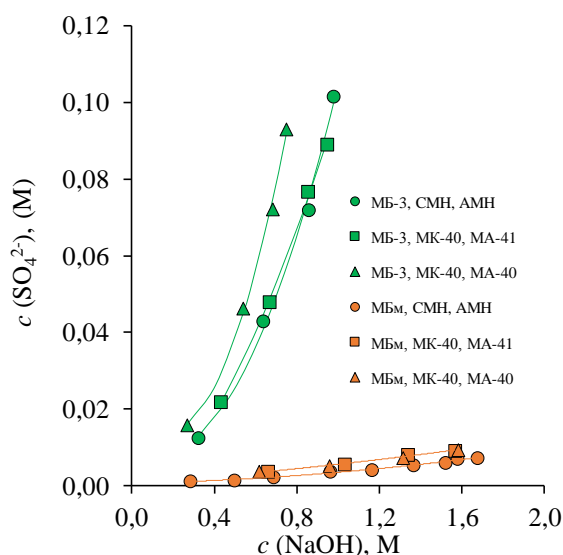
*б*

Рисунок 41 – Зависимость удельной интегральной производительности электродиализатора с биполярной мембраной МБм и МБ-3 в комбинации с разными монополярными мембранами по гидроксиду натрия (*a*) и серной кислоте (*б*) от их концентраций

Загрязнения гидроксида натрия сульфатными ионами всегда выше при использовании в лабораторном электродиализаторе промышленной мембраны МБ-3 (рисунок 42), чем при использовании биполярной мембраны МБм. Это связано с более высокими значениями эффективных чисел переноса анионов через биполярную мембрану МБ-3 по сравнению с мембраной МБм (рисунок 28).



*a*



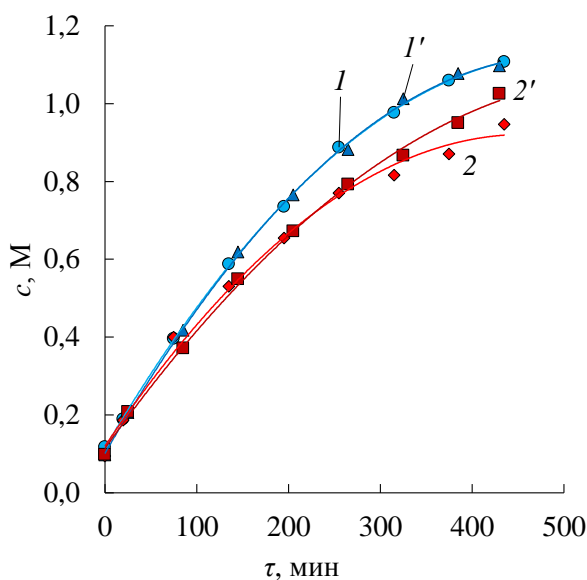
*б*

Рисунок 42 – Зависимости концентраций ионов натрия в растворах кислоты и сульфатных ионов в растворах щелочи в зависимости от концентраций растворов кислоты или щелочи, полученных в электродиализаторе

Концентрации иона натрия в серной кислоте во время электродиализного процесса различаются не так сильно (рисунок 42а). Видимо это связано близким составом ионогенных функциональных групп анионообменного слоя биполярных мембран МБ-3 и МБм.

### 4.3 Электродиализный процесс получения азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия, содержащего борную кислоту

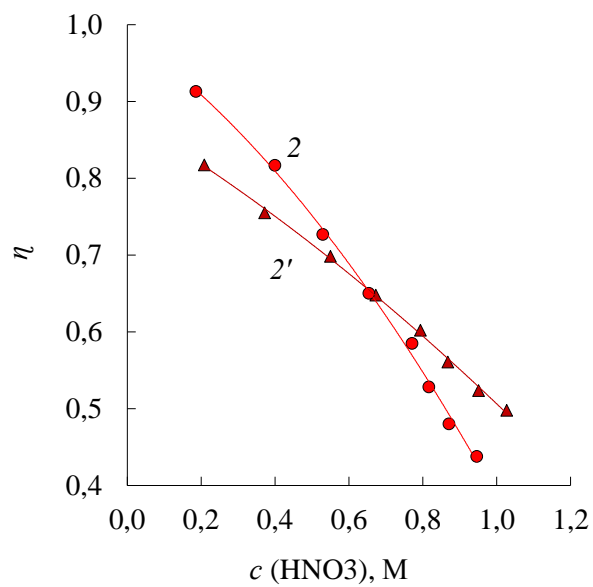
По результатам исследования электродиализного процесса получения азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия, а также из раствора смеси нитрата натрия и борной кислоты, с применением модифицированной МБм различия в электрохимических характеристиках процесса незначительны (рисунок 43-45).



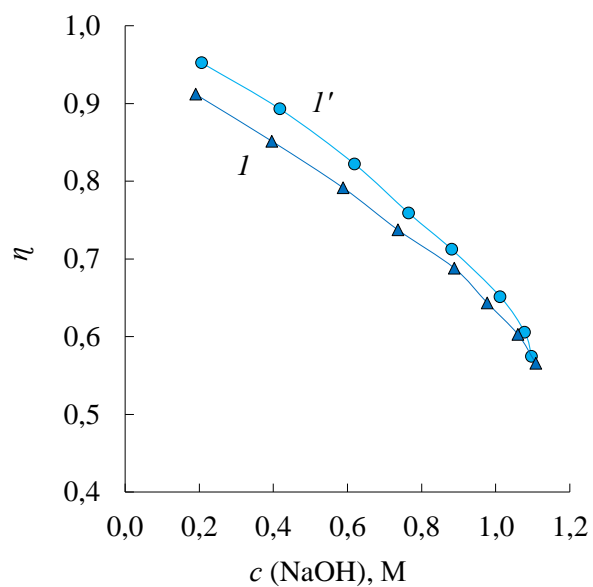
В солевой камере электродиализатора циркулирует раствор нитрата натрия (1 и 2); раствор нитрата натрия с борной кислотой (1' и 2').

Рисунок 43 – Зависимости концентрации получаемых растворов гидроксида натрия и азотной кислоты от времени работы электродиализатора

Концентрация нитрата натрия в солевой камере снижается более чем в 3 раза с 0,5 М до 0,15 М (рисунок 46) в течение 440 минут. Борная кислота не влияет на скорость уменьшения концентрации нитрата натрия.



*a*

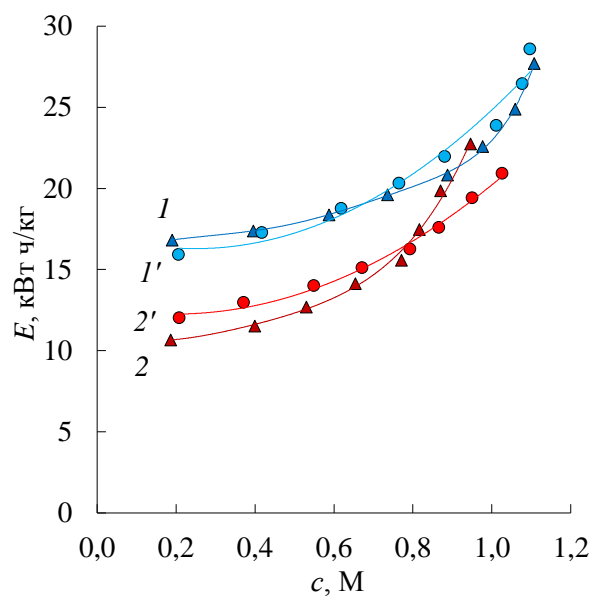


*б*

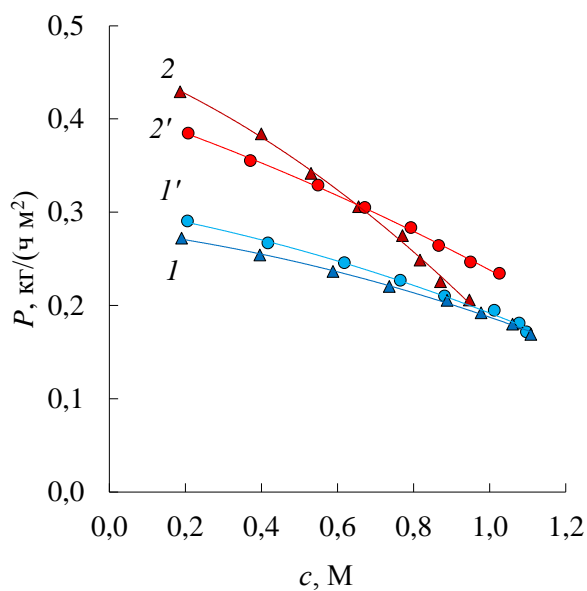
В солевой камере электродиализатора циркулирует раствор нитрата натрия (*1* и *2*); раствор нитрата натрия с борной кислотой (*1'* и *2'*).

Рисунок 44 – Зависимости интегральных выходов по току азотной кислоты (*a*) и гидроксида натрия (*б*) от их концентрации





*a*



*б*

В солевой камере электролизатора циркулирует раствор нитрата натрия (*1* и *2*); раствор нитрата с борной кислотой (*1'* и *2'*).

Рисунок 45 – Зависимость интегральных удельных энергозатрат при получении азотной кислоты (*1* и *2*) и гидроксида натрия (*1'* и *2'*) из нитрата натрия от концентраций кислоты и щелочи в растворах

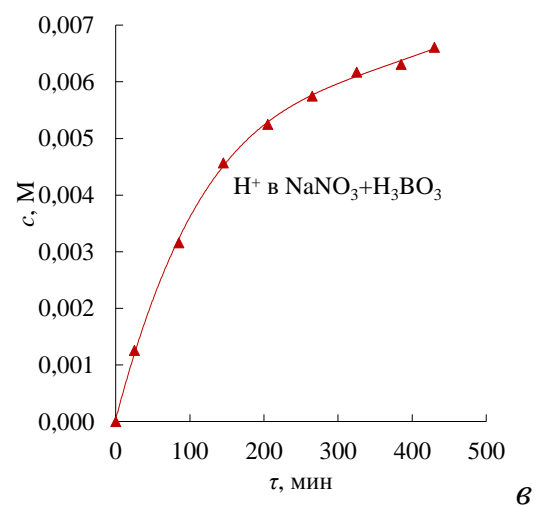
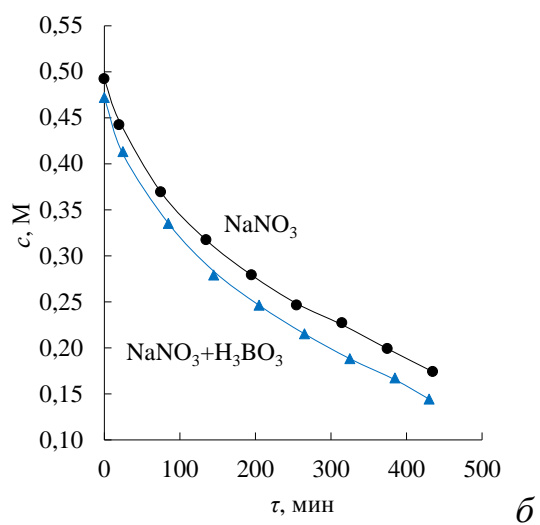
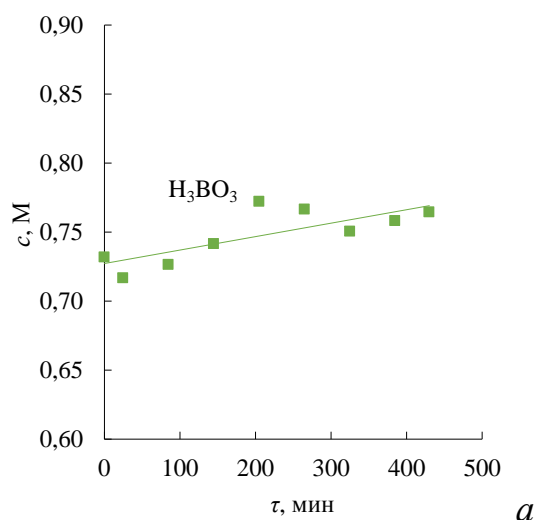


Рисунок 46 – Зависимости концентраций нитрата натрия (а), борной кислоты (б) и ионов водорода (в) в солевой камере от времени работы электродиализатора

Подкисление ионами водорода солевого раствора вызвано преобладающим потоком азотной кислоты из кислотной камеры в солевую по сравнению с потоком гидроксида натрия из щелочной камеры в солевую. Эта разница потоков связана с большей подвижностью иона водорода по сравнению с подвижностью иона гидроксила. Несмотря на то, что такой перенос является нежелательным в электродиализных процессах, так как снижает выход по току кислоты, увеличивает энергозатраты и снижает производительность процесса, в данном случае понижение рН солевого раствора препятствует переходу борной кислоты в бораты и последующему электромиграционному переносу боратных анионов через анионообменные мембраны.

Концентрация борной кислоты в солевом растворе незначительно увеличивалась во времени эксперимента, что связано с некоторым уменьшением объема солевого раствора из-за электроосмотического переноса воды в гидратных оболочках ионов натрия и нитратных анионов в растворы щелочи и кислоты. Концентрация борной кислоты и боратных ионов в растворе кислоты и щелочи нарастала с течением времени из-за их диффузионного, электромиграционного и сопряженного с потоками противоионов переноса через ионообменные мембраны (рисунок 47). Однако, потери борной кислоты в солевой камере вследствие её переноса в кислотную и щелочную камеру не превышают 7%.

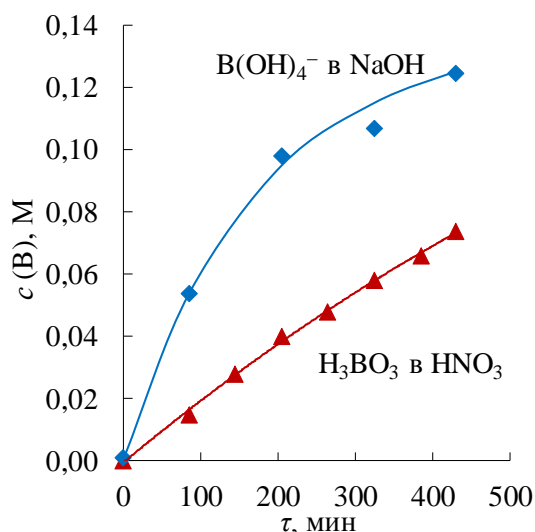
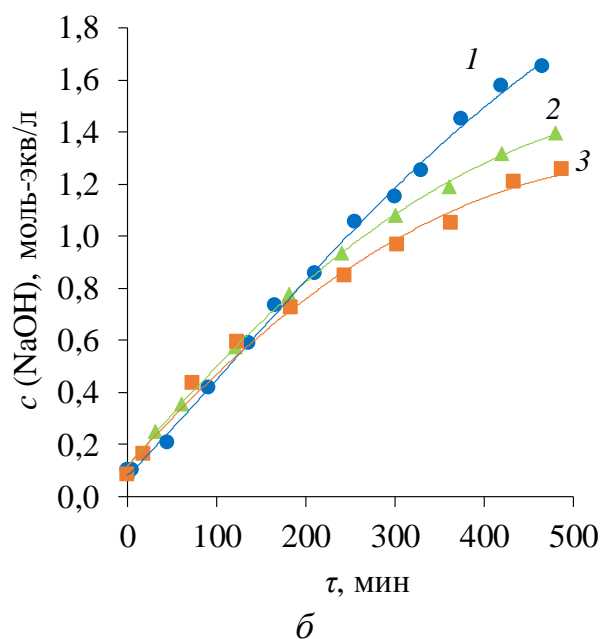
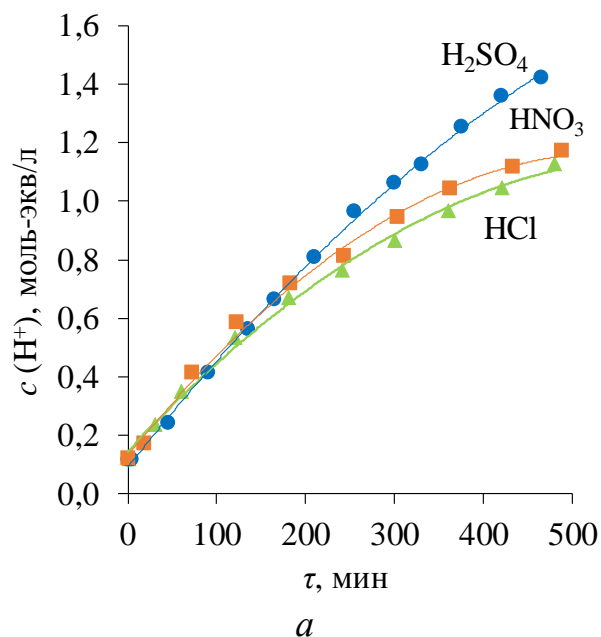


Рисунок 47 – Зависимости концентраций боратных анионов ( $B(OH)_4^-$ ) в щелочной камере и борной кислоты в кислотной камере от времени работы электродиализатора

#### 4.4 Сравнение характеристик электродиализных процессов получения кислот и щелочи из растворов солей с использованием модифицированной биполярной мембраны

В электродиализных процессах получения растворов кислот и гидроксида натрия из солевых растворов хлорида натрия, сульфата натрия, нитрата натрия и смеси нитрата натрия с борной кислотой (таблица 8) при использовании биполярной мембраны МБм с катионообменными и анионообменными мембранами Ralex, концентрации получаемых растворов гидроксида натрия всегда выше, чем концентрации получаемых растворов кислот (рисунок 48).

Появление ионов натрия в получаемых растворах кислот и анионов кислоты в растворе гидроксида натрия вызвано как их электродиффузионным переносом через биполярные мембраны, так и электродиффузионным переносом ионов натрия из солевой камеры через анионообменную мембрану в раствор кислоты и э электродиффузионным переносом анионов кислот из солевой камеры через катионообменную мембрану в щелочную камеру (рисунок 49).



Раствор в солевой камере: 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 –  $\text{NaCl}$ ; 3 –  $\text{NaNO}_3$ .

Рисунок 48 – Зависимости концентрации растворов кислот (а) и гидроксида натрия (б), циркулирующих через электродиализатор с биполярными мембранами МБм, от времени его работы

Так как во всех процессах в щелочной камере находится раствор гидроксида натрия, электродиффузионный перенос ионов натрия через биполярную мембрану в кислоты близки. Зависимость загрязнений растворов кислот ионами натрия от состава исходных солей видимо вызвано различием

электродиффузионных потоков ионов натрия через анионообменную мембрану. Наименее загрязнённые коионами растворы серной кислоты и гидроксида натрия при электродиализной переработке исходной соли сульфата натрия.

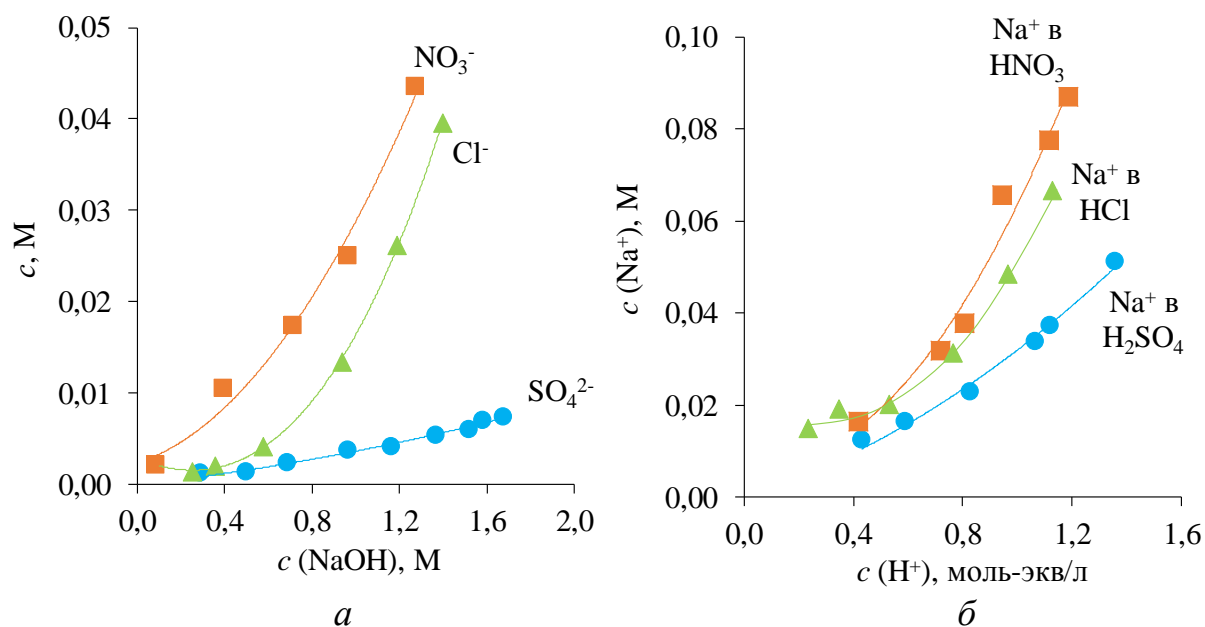


Рисунок 49 – Зависимости концентраций анионов кислот от концентрации растворов NaOH (а) и концентраций ионов натрия от концентрации растворов получаемых кислот (б) в электродиализаторе с биполярной мембраной МБм

Сравнение характеристик электродиализных процессов получения кислот и щелочи из растворов, содержащих разные соли натрия, с использованием модифицированной биполярной мембраны МБм, гетерогенной биполярной мембраны МБ-3 и монополярных мембран Ralex СМН и АМН (таблица 8), также показывает, что высокие выходы по току кислоты и щёлочи, производительность и низкие энергозатраты электродиализного процесса достигаются в процессе переработки сульфата натрия.

Таблица 8 – Результаты испытаний электродиализных процессов с использованием модифицированной биполярной мембраны МБм и МБ-3 при плотности постоянного тока равной 2 А/дм<sup>2</sup>

Характеристики процесса	Ед. изм.	Исходная соль					
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		NaNO <sub>3</sub>		NaCl	NaNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Тип биполярной мембраны		МБ-3	МБм	МБ-3	МБм	МБм	
Время работы аппарата	мин.	320	465	375	488	480	430
Концентрация кислоты в кислотной камере	моль-экв/л	0,91	1,4	0,61	1,2	1,1	1,02
Интегральный выход кислоты по току		0,52	0,63	0,28	0,49	0,49	0,49
Концентрация Na <sup>+</sup> в растворе кислоты	моль/л	0,029 <sup>1</sup>	0,025 <sup>1</sup>	0,12 <sup>2</sup>	0,028 <sup>2</sup>	0,066	0,085
Интегральные энергозатраты при получении кислоты	кВт·ч/ моль-экв	0,69	0,74	1,0	1,3	1,2	1,32
Интегральная производительность при получении кислоты	моль-экв/ (ч·м <sup>2</sup> )	2,8	4,7	3,3	3,6	3,6	3,72
Концентрация NaOH в щелочной камере	моль/л	0,98	1,7	0,69	1,3	1,4	1,1
Интегральный выход NaOH по току		0,71	0,84	0,44	0,55	0,66	0,57
Концентрация анионов кислоты в растворе NaOH	моль/л	0,11 <sup>3</sup>	0,003 <sup>3</sup>	0,29 <sup>4</sup>	0,015 <sup>4</sup>	0,040	0,0422
Интегральные энергозатраты при получении NaOH	кВт·ч/ моль-экв	0,51	0,55	0,67	1,1	0,85	1,14
Интегральная производительность при получении NaOH	моль-экв/ (ч·м <sup>2</sup> )	5,3	6,3	3,3	4,2	4,9	4,28

Примечание

1 – в 0,91 моль-экв/л растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

2 – в 0,61 моль-экв/л растворе HNO<sub>3</sub>

3 – в 0,97 моль-экв/л растворе NaOH

4 – в 0,69 моль-экв/л растворе NaOH

Концентрация сульфатных анионов в получаемом растворе гидроксида натрия в несколько раз выше при использовании в электродиализном аппарате промышленной мембраны МБ-3 (рисунок 50), чем при использовании

модифицированной биполярной мембраны с катализатором вследствие более высоких потоков и чисел переноса сульфатных анионов [66, 191, 192].

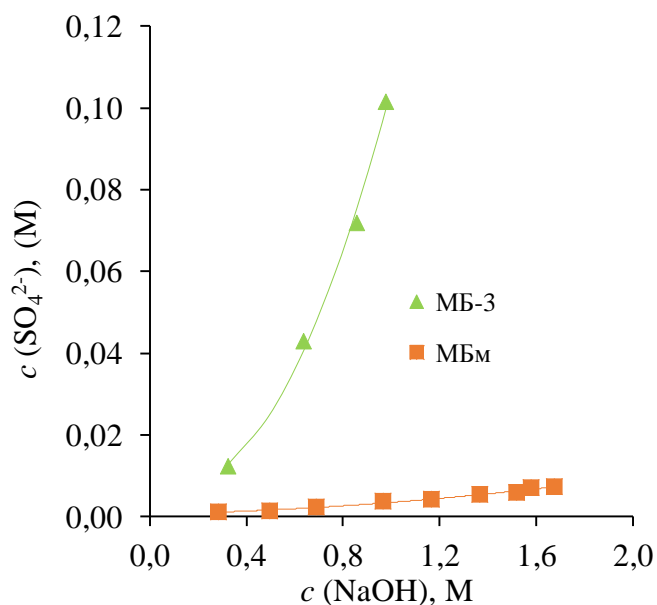


Рисунок 50 – Зависимость концентраций сульфатного аниона от концентраций раствора гидроксида натрия, полученного в электродиализаторах с биполярными мембранами МБм и МБ-3

Большие потоки и числа переноса сульфатных ионов через биполярную мембрану МБ-3 объясняются уменьшением степени диссоциации фосфорнокислотных групп катионообменника КФ-1, входящего в состав катионообменного слоя этой биполярной мембраны и находящегося в контакте с раствором серной кислоты. Модифицированная биполярная мембрана МБм содержит в катионообменном слое сульфокислотные ионогенные группы, степень диссоциации которых понижается в меньшей степени в присутствии раствора серной кислоты.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы получена модифицированная фосфорнокислотным катализатором гетерогенная биполярная мембрана МБм, выполнены исследования её электрохимических свойств в кислотно-щелочных системах и показаны преимущества полученной мембраны по сравнению с промышленными гетерогенными БПМ российского производства. Предложена структурная модель биполярной области гетерогенной БПМ с каталитической добавкой, на основе которой выведены уравнения ВАХ и электрической проводимости гетерогенной БПМ. Разработан способ расчета по экспериментальным данным констант скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в биполярной области гетерогенных БПМ с учетом двух типов генерирующих контактов.

На основании выполненной работы сделаны следующие выводы:

1. Разработан способ введения частиц каталитической добавки в биполярную область гетерогенной БПМ, особенностью которого является нанесение слоя порошка катализатора в виде пасты на водной основе на влажную шероховатую поверхность исходных гетерогенных катионообменной и/или анионообменной мембран-подложек перед стадией горячего прессования.

2. Показано, что уравнение электрической проводимости биполярной области гетерогенной БПМ с катализатором, выведенное на основе предложенной структурной модели биполярной области мембраны с двумя типами генерирующих контактов, хорошо описывает зависимость проводимости биполярной области мембраны от массы введенного катализатора. Разработанный способ расчета эффективных констант скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в биполярной области гетерогенной БПМ с катализатором позволяет рассчитать константы лимитирующих стадий для каждого из двух типов генерирующих

контактов с учетом долей площади биполярной области, занятых этими контактами.

3. Предложенный способ введения частиц фосфорнокислотного катализатора позволяет снизить перенапряжение биполярной области мембраны МБм при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  в 5-20 раз по сравнению с перенапряжениями биполярных областей промышленных мембран МБ-1, аМБ-2. Наличие сильнокислотных и сильноосновных функциональных групп в монополярных слоях мембраны МБм снижает эффективные числа переноса катионов натрия и анионов кислот через мембрану МБм в 2-5 раза по сравнению МБ-3.

4. При использовании полученной мембраны МБм в электродиализном процессе, концентрации растворов кислот и щелочи в 1,5-2 раза выше, чем при использовании промышленных БПМ российского производства. Концентрация ионов натрия в 1,1 моль-экв/л кислоте составляет 0,03-0,065 М, а концентрация анионов кислот в 1,1 моль-экв/л щелочи – 0,003-0,025 М при использовании в электродиализном процессе мембраны МБм. Присутствие борной кислоты в солевой камере существенно не влияет на характеристики электродиализного процесса получения азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия. Потери борной кислоты в солевой камере вследствие её переноса в кислотную и щелочную камеру не превышают 7%, при этом концентрация нитрата натрия снижается более чем в 3 раза с 0,5 М до 0,15 М.

## Список использованной литературы

1. Strathmann, H. Preparation and characterization of ion-exchange membranes / H. Strathmann // Ion-exchange membrane separation processes: 1st edition. – 2004. – P. 89-146.
2. Мембраны и мембранные технологии / Коллектив авторов. Отв. редактор А.Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2013. – 612 с.
3. Tanaka, Y. Ion Exchange Membranes. Fundamentals and Applications, 2nd Edition. Amsterdam: Elsevier Science, 2015. – 522 p.
4. Патент № US4871431 Apparatus for the removal of dissolved solids from liquids using bipolar membranes: № 217905: заявл. 11.07.1988; опубл. 03.10.1989 / Parsi, E. J. – 10 с.
5. Grabowski, A. Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of concentrate and protection compartment / A. Grabowski, G. Zhang, H. Strathmann, G. Eigenberger // Sep. Purif. Techn. – 2008. – V. 60. – P. 86-95.
6. Заболоцкий В.И. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании электролитов / В.И. Заболоцкий, А.А. Шудренко, Н.П. Гнусин // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – № 6. – С. 744–750.
7. Заболоцкий В.И. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида лития из его растворов в N,N – диметилацетамиде // В.И. Заболоцкий, К.В. Протасов, М.В. Шарафан // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – № 6. – С. 923–930.
8. Melnikov S.S. Study of electro dialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electro dialysis/ S.S. Melnikov, O.A. Mughtamov, V.I. Zabolotsky // Sep. Purif. Technol. – 2020. – V. 235. – P. 116198.
9. Демкин, В. И. Мембранная технология переработки солевых жидких радиоактивных растворов / В. И. Демкин, Д. В. Адамович, В. С. Амелин, В. И.

Пантелеев // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2002. – № 15. – С. 10-13.

10. Пантелеев, В. И. Сорбционно-мембранные технологии переработки радиоактивных растворов / В. И. Пантелеев, В. И. Демкин, Д. В. Адамович // Безопасность окружающей среды. – 2008. – № 3. – С. 82-85.

11. Watanabe, S. STRAD project for systematic treatments of radioactive liquid wastes generated in nuclear facilities // S. Watanabe, H. Ogi, Y. Araia, H. Aihara, et al. // Prog. Nucl. Energy. – 2019. – V. 117 – P. 103090.

12. Pinacci, P. Recovery of citric acid from fermentation broths by electrodialysis with bipolar membranes / Pinacci P., Radaelli M. // Desalination. – 2002. – V. 148. – P. 177-179.

13. De Groot, M. T. Bipolar membrane electrodialysis for the alkalization of ethanolamine salts / M. T. de Groot, R. M. de Rooij, A. A. C. M. Bos, G. Bargeman // J. Membr. Sci. – 2011. – V. 378. – P. 415-424.

14. Szczygiełda, M. Alpha-ketoglutaric acid production using electrodialysis with bipolar membrane / M. Szczygiełda, K. Prochaska // J. Membr. Sci. – 2017. – V. 536. – P. 37-43.

15. Lei, C. Comparative study on the production of gluconic acid by electrodialysis and bipolar membrane electrodialysis: Effects of cell configurations / C. Lei, Z. Li, Q. Gao, R. Fu, et al. // J. Membr. Sci. – 2020. – V. 608. – P. 118192.

16 Харина, А. Ю. Органическое отравление анионообменной и биполярной мембран при разделении аминокислоты и сахарозы методом электродиализа / А. Ю. Харина, О. Е. Чарушина, Т. В. Елисеева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2023. – Т. 25. – № 2. – С. 268-276.

17 Li, Y. Recovery of triethylamine and phosphoric acid from wastewater using a novel hybrid process of bipolar membrane electrodialysis and resin adsorption / Y. Li, Z. Peng, Y. Sun, J. Yao & Y. Liu // Desalination. – 2024. – V. 576. – P. 117363.

18. Tronc, J-S. Effect of pH variation by electro dialysis on the inhibition of enzymatic browning in cloudy apple juice/ J-S. Tronc, F. Lamarche, J. Makhoul // *J. Agric. Food Chem.* – 1998. – V. 46. – P. 829-833.
19. Bazinet, L. Bipolar-membrane electro dialysis: Applications of electro dialysis in the food industry / L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel // *Trends in Food Science & Technology.* – 1998. – V. 9. – P. 107-113.
20. Balster, J. Electrochemical acidification of milk by whey desalination/ J. Balster, I. Punt, D.F. Stamatialis, H. Lammers, et al. // *J. Membr. Sci.* – 2007. – V. 303. – P. 213-220.
21. Serre, E. Deacidification of cranberry juice by electro dialysis: Impact of membrane types and configurations on acid migration and juice physicochemical characteristics / E. Serre, E. Rozoy, K. Pedneault, et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2016. – V. 163. – P. 228-237.
22. Merkel, A. Bipolar membrane electro dialysis assisted pH correction of milk whey / A. Merkel, A. M. Ashrafi, J. Ečer // *J. Membr. Sci.* – 2018. – V. 555. – P. 185-196.
23. Jones, R. J. Continuous recovery and enhanced yields of volatile fatty acids from a continually-fed 100 L food waste bioreactor by filtration and electro dialysis / R. J. Jones, R. Fernández-Feito, J. Massanet-Nicolau, et al. // *Waste Manage.* – 2021. – V. 122. – P. 81-88.
24. Merkel, A. Application of bipolar membrane electro dialysis for acidification of skim milk. A comprehensive study on process performance and effects on ion-exchange membranes / A. Merkel, G. Rudolph-Schöpping, S. Suwal, F. Lipnizki, S.K. Lillevang, L. Ahrné // *J. Membr. Sci.* – 2024. – V. 694. – P. 122429.
25. Novitsky, E.G. Influence of the composition of concentrate solutions on the efficiency of carbon dioxide removal from monoethanolamine aqueous solution by electro dialysis / E.G. Novitsky, V.P. Vasilevsky, S.D. Bazhenov, E.A. Grushevenko, V.I. Vasilyeva, A.V. Volkov // *Petroleum Chemistry.* – 2014. – V. 54. – N. 8. – P. 680-685.

26 Bazhenov, S. Heat stable salts (HSS) removal by Electrodialysis: reclaiming of MEA used in post-combustion CO<sub>2</sub>-capture / S. Bazhenov, V. Vasilevsky, A. Rieder, S. Unterberger, E. Grushevenko, V. Volkov, B.Schallert, A.Volkov // *Energy Procedia*. – 2014. – V. 63. – P. 6349–6356.

27 Bazhenov, S. Reclaiming of degraded MEA solutions by electrodialysis: Results of ED pilot campaign at post-combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plant / S. Bazhenov, A. Rieder, B. Schallert, V. Vasilevsky, S. Unterberger, E. Grushevenko, V. Volkov, A. Volkov // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2015. – V. 42. – P. 593–601.

28 Novitskii, E.G. The Effect of Monoethanolamine on Conductivity and Efficiency of Electrodialysis of Acid and Salt Solutions / E.G. Novitskii, V.P. Vasilevskii, E.A. Grushevenko, A.V. Volkov, V.I. Vasil'eva // *Rus. J. Electrochem.* – 2017. – V. 53. – N. 4. – P. 391-397.

29 Grushevenko, E.A. Two-Step Electrodialysis Treatment of Monoethanolamine to Remove Heat Stable Salts / E.A. Grushevenko, S.D. Bazhenov, V.P. Vasilevskii, E.G. Novitskii, A.V. Volkov // *Rus. J. Applied Chem.* – 2018. – V. 91. – N. 4. – P. 602-610.

30 Bazhenov, S.D. Heat-Stable Salts and Methods for Their Removal from Alkanolamine Carbon Dioxide Absorbents (Review) / S.D. Bazhenov, E.G. Novitskii, V.P. Vasilevskii, E.A. Grushevenko, A.A. Bienko, A.V. Volkov // *Rus. J. Applied Chem.* – 2019. – V. 92. – N. 8. – P. 1045-1063.

31 Grushevenko, E. Effect of Carbon Dioxide Loading on Removal of Heat Stable Salts from Amine Solvent by Electrodialysis / E. Grushevenko, S. Bazhenov, V. Vasilevsky, E. Novitsky, M. Shalygin, A. Volkov // *Membranes*. – 2019. – V. 9. – N. 11. – P. 152.

32 Novitsky, E.G. Monoethanolamine (MEA) Degradation: Influence on the Electrodialysis Treatment of MEA-Absorbent / E.G. Novitsky, E.A. Grushevenko, I.L. Borisov, T.S. Anokhina, S.D. Bazhenov // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – N. 5. – P. 491.

33. Scherer, G. G. Polymer membranes for fuel cells / G. G. Scherer // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 1008-1014.
34. Prater, K. B. Polymer electrolyte fuel cells: A review of recent developments / K. B. Prater // *J. Power Sources.* – 1994. – V. 51. – P. 129-144.
35. Pan, M. A review of membranes in proton exchange membrane fuel cells: Transport phenomena, performance and durability / M. Pan, C. Pan, C. Li, J. Zhao // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2021. – V. 141. – 110771.
- 36 Vermaas, D. A. Photo-assisted water splitting with bipolar membrane induced pH gradients for practical solar fuel devices / D. A. Vermaas, M. Sassenburg, W. A. Smith // *J. Mater. Chem. A* – 2015. – V. 3. – P. 19556–19562.
- 37 Weber A. Z. Redox flow batteries: a review / A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross et al. // *J. Appl. Electrochem.* – 2011. – V. 41 – P. 1137-1164.
- 38 Chen, H. Progress in electrical energy storage system: critical review / H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan et al. // *Prog. Nat. Science* – 2009. – V. 19. – P. 291-312.
- 39 Skyllas-Kazacos M. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries / M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, H. Verseema // *Int. J. Energy Res.* – 2010. – V. 34 – P. 182-189
- 40 Пивоваров, Н. Я. Обратный электродиализ с использованием биполярных ионообменных мембран как источник электрической энергии / Н. Я. Пивоваров, В. П. Гребень, Н. Я. Коварский // *Электрохимия.* – 1994. – Т. 30. – № 6. – С. 785-789.
- 41 Xia, J. Flow battery based on reverse electrodialysis with bipolar membranes: Single cell experiments / J. Xia, G. Eigenberger, H. Strathmann, U. Niesen // *J. Membr. Sci.* – 2018. – V. 565. – P. 157-168.
- 42 Новицкий, Э.Г. Изучение возможности генерации электроэнергии методом обратного электродиализа с применением водных растворов моноэтаноламина / Новицкий Э.Г., Грушевенко Е.А., Василевский В.П.,

Волков А.В. // Мембраны и мембранные технологии. – 2020. – Т. 10. N. 2. – С. 125-130.

43. Frilette, V. J. Preparation and characterization of bipolar ion-exchange membranes. / V. J. Frilette // J. Phys. Chem. – 1956. – V. 60. – P. 435-439.

44. Mauro, A. Space charge regions in fixed charge membranes and the associated property of capacitance / A. Mauro // Biophys. J. – 1962. – V. 2. – P. 179-198.

45. Bauer, B. Development of bipolar membranes / B. Bauer, F. J. Gerner, H. Strathmann // Desalination. – 1988. – V. 68. – P. 279-292.

46. Заболоцкий, В. И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, Н. П. Гнусин // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – № 8. – С. 801-808.

47. Xu, T. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review / T. Xu // Resources, conservation and recycling. – 2002. – V. 37. – P. 1-22.

48. Strathmann, H. Electrodialysis a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // Desalination. – 2010. – V 264. – P. 268-288.

49. Шендрик, О. Р. Модифицирование монополярных ионообменных мембран для генерации ионов водорода и гидроксила / О. Р. Шендрик, М. И. Пономарев, В. Д. Гребенюк // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59. – С. 1486-1488.

50. Balster, J. Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity / J. Balster, R. Sumbharaju, S. Srikantharajah, et al. // J. Membr. Sci. – 2007. – V. 287. – P. 246 256.

51. Патент № 120373 Российская Федерация В01D 71/06 (2006.01) Асимметричная биполярная мембрана: № 2012124136/05: заявл. 08.06.2012: опубл. 20.09.2012 / Заболоцкий В. И., Мельников С. С., Шельдешов Н. В.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кубанский государственный университет" (ФГБОУ ВО "КубГУ"). – 6 с.: ил.



52. Zabolotskii, V. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes / V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov // *J. Appl. Electrochem.* – 2013. – V. 43. – № 11. – P. 1117-1129.

53. Шендрик, О. Р. Получение и свойства катионитовых мембран, модифицированных электро-осажденным слоем дисперсного ионита / О. Р. Шендрик, В. В. Пономарев, В. В. Теселкин, В. Д. Гребенюк // *Химия и технология воды.* – 1985. – Т. 7. – № 4. – С. 29-32.

54. Пивоваров, Н. Я. Влияние гетерогенности биполярных мембран на их вольтамперные характеристики / Н. Я. Пивоваров, А. П. Голиков, В. П. Гребень // *Электрохимия.* – 1997. – Т. 33 – № 5. – С. 582-589.

55. Пивоваров, Н. Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах / Н. Я. Пивоваров – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 112 с.

56 Гребень, В. П. Определение индивидуальных чисел переноса ионов через биполярные ионообменные мембраны / В. П. Гребень, В. П. Нечунаев // *Журнал прикладной химии.* – 1978. – Т. 9. – С. 1986-1989.

57. Simons, R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water / R. Simons // *Nature.* – 1979. – V. 280. – P. 824-826.

58. Simons, R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochim. Acta.* – 1984. – V. 29. – № 2. – P. 151-158.

59 Гребень, В. П. Влияние природы ионита на физико-химические свойства биполярных ионообменных мембран / В. П. Гребень, Н. Я. Пивоваров, Н. Я. Коварский, Г. З. Нефедова // *Журн. физ. химии.* – 1978. – Т. 52. – С. 2641-2645.

60. Заболоцкий, В. И. Влияние природы ионогенных групп на константу диссоциации воды в биполярных ионообменных мембранах /

В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, Н. П. Гнусин // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – № 12. – С. 1676-1679.

61. Гнусин, Н. П. Исследование электрохимических свойств промышленных биполярных мембран / Н. П. Гнусин, В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53. – С. 1069-1072.

62. Тимашев, С. Ф. О механизме электролитического разложения молекул воды в биполярных ионообменных мембранах / С. Ф. Тимашев, Е. В. Кирганова // Электрохимия. – 1981. – Т. 17 – № 3. – С. 366-369.

63. Кирганова, Е. В. Об электролитической диссоциации молекул воды в биполярных ионообменных мембранах / Е. В. Кирганова, С. Ф. Тимашев, Ю. М. Попков // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – № 7. – С. 978-980.

64. Mafe, S. Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane / S. Mafe, P. Ramirez, A. Alcaraz // Chem. Phys. Lett. – 1998. – V. 294. – P. 406-412.

65. Умнов, В. В. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны / В. В. Умнов, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – № 8. – С. 982-990.

66. Гребень, В. П. Влияние концентрации соляной кислоты и едкого натра на числа переноса ионов через гетерогенные биполярные ионообменные мембраны / В. П. Гребень, И. Г. Родзик // Ионный обмен и хроматография. – 1984. – С. 158-163.

67. Kemperman, A.J.V. Ed., Handbook on Bipolar Membrane Technology, Twente University Press, Enschede. 2000.

68. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. В кн: Мембраны и мембранные технологии (ред. Ярославцев А.Б.). – М.: Научный Мир, 2013. – С. 70–125.

69. Патент № US4851100 Novel bipolar membranes and process of manufacture: № 189263: заявл. 02.05.1988: опубл. 25.07.1989 / R. V. Hodgdon, S. S. Alexander. – 10 с.

70. Патент № US5401408 Bipolar membrane: № 161262: заявл. 03.12.1993: опубл. 28.03.1995 / Umemura K., Naganuma T., Miyake H. – 9 с.

71. Патент № 2236897 Российская Федерация, B01D 67/00 (2000.01), C08J 5/22 (2000.01) Способ получения биполярной мембраны: № 2003121552/15: заявл. 11.07.2003; опубл. 27.09.2004 / Шаталов В. В., Савельева Т. И., Рамзина Т. А., Глухова Л. П.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии". – 4 с.

72. Патент № 2290985 Российская Федерация B01D69/12 (2006.01), C08J5/22 (2006.01) Биполярная мембрана: № 2005130912/04: заявл. 06.10.2005: опубл. 10.01.2007 / Шаталов В. В., Савельева Т. И., Рамзина Т. А., Глухова Л. П.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии". – 4 с.

73. ООО Объединенная химическая компания "Щекиноазот"; <http://n-azot.ru/product/geterogennye-ionoobmennye-membrany?lang=RU>

74. ООО Объединенная химическая компания "Щекиноазот"; <http://www.azotom.ru/bipolyarnye-membrany/>

75. MEGA Group; RALEX® electro separation membranes. Bipolar membranes RALEX® BM: roll/sheet/EDBM; <https://www.mega.cz/membranes/>

76. Патент № EP0193959A3 Process for the preparation of bipolar membranes: № EP19860102994: заявл. 06.06.1986; опубл. 10.09.1986 / M. Hans, P. Hermann.

77. Патент № US4355116 Stable high performance bipolar membrane with cross-linked functional groups: № 220568: заявл. 29.12.1980; опубл. 19.10.1982 / L. T. C. Lee, K.-J. Liu. – 9 с.

78. Патент № PCT/US87/01313 Bipolar membranes and method of making same: № 871184: заявл. 05.06.1986: опубл. 17.12.1987 / Chlanda F. P., Lan M.-J. – 31 с.

79. Патент № CN1704151 Bipolar film and preparation method of there: № 200410044997: заявл. 01.06.2004; опубл. 07.12.2005 / R. Fu; T. Xu; W. Yang. – 10 с.

80. Патент № EP0563851 Bipolar membrane and process for its preparation: № EP19930105164: заявл. 29.03.1993; опубл. 06.10.1993 / Bauer. – 2 с.

81. Zabolotsky, V.I. Modification of asymmetric bipolar membranes by functionalized hyperbranched polymers and their investigation during pH correction of diluted electrolytes solutions by electrodialysis / V. I. Zabolotsky, S. V. Utin, A. V. Beshpalov, V. D. Strelkov // J. Membr. Sci. – 2015. – V. 494. – P. 188-195.

82. Utin, S. V. Influence of functionalization and ionogenic groups nature of hyperbranched polymers on electrochemical characteristics of asymmetric bipolar membranes / S. V. Utin, S.A. Loza, A. V. Beshpalov, V. I. Zabolotsky // Petr. Chem. – 2018. – V. 58. – № 2. – P.137-144.

83. Abdu, S. Catalytic polyelectrolyte multilayers at the bipolar membrane interface / S. Abdu, K. Sricharoen, J. E. Wong, et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – V. 5. – № 21. P. 10445-10455.

84. Патент № US5227040 High performance bipolar membranes: № 781660: заявл. 25.10.1991; опубл. 13.07.1993 / Simons, R. G. – 11 с.

85. Мельников, С. С. Влияние гидроксидов металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах / С. С. Мельников, О. В. Шаповалова, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1. – № 2. – С. 149-156.

86. Wang, Q. Improving the water dissociation efficiency in a bipolar membrane with amino-functionalized MIL-101 / Q. Wang, B. Wu, C. Jiang, et al. // J. Membr. Sci. – 2017. – V. 524. – P. 370-376.

87. McDonald, M. B. Graphene oxide as a water dissociation catalyst in the bipolar membrane interfacial layer / M. B. McDonald, M. S. Freund // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V. 6. – № 16. – P. 13790-13797.

88. Martínez, R. J. Water splitting activity of oxygen-containing groups in graphene oxide catalyst in bipolar membranes / R. J. Martínez, J. Farrell // Comput. Theor. Chem. – 2019. – V. 1164. – 112556.

89. Simons, R. / Preparation of a high performance bipolar membrane / J. Membr. Sci. – 1993. – V. 78. – P. 13-23.

90. Патент № US6217733 Bipolar membrane and method for fabricating such bipolar membrane: № 3888236: заявл. 05.05.1997: опубл. 17.04.2001 / Hurwitz H., El. Moussaoui R. – 10 с.

91. Fu, R. Q. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. Part 1. PEG-catalytic water splitting in the interface of a bipolar membrane / R. Q. Fu, T. W. Xu, G. Wang, et al. // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – V. 263. – P. 386-390.

92. Kang, M. S. Effects of interface hydrophilicity and metallic compounds on water-splitting efficiency in bipolar membranes / M. S. Kang, A. Tanioka, S. H. Moon // Korean J. Chem. Eng. – 2002. – V. 19. – № 1. – P. 99-106.

93. Hurwitz, H. D. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes / H. D. Hurwitz, R. Dibiani // J. Membr. Sci. – 2004. – V. 228. – P. 17-43.

94. Kang, M.-S. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. II. Optimal contents of inorganic substances in preparing bipolar membranes / M.-S. Kang, Y.-J. Choi, S.-H. Moon // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – V. 273. – P. 533-539.

95. Нифталиев, С. И. Применение биполярного электродиализа с модифицированными мембранами при очистке хромсодержащих сточных вод гальванического производства / С. И. Нифталиев, О. А. Козадерова, К. Б. Ким // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25. – № 10. – С. 4-9.

96 Kozaderova, O. Chromium-modified heterogeneous bipolar membrane: structure, characteristics, and practical application in electrodialysis // *Membranes*. – 2023, – V. 13. – P. 172.

97 Козадерова, О. А. Электродиализ раствора сульфата натрия с экспериментальными бентонит-модифицированными биполярными мембранами / О. А. Козадерова, К. Б. Ким, С. И. Нифталиев и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2021. – Т. 23. – № 4. – С. 518-528.

98 Нифталиев, С. И. Влияние кислотной активации бентонита в составе биполярной мембраны на характеристики электродиализной конверсии сульфата натрия / С. И. Нифталиев, О. А. Козадерова, К. Б. Ким и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2022. – Т. 24. – № 4. – С. 504-510.

99. Kang, M.-S. Enhancement of water splitting in bipolar membranes by optimized composite anion-exchange layer and alkali-treated polyacrylonitrile catalytic junction / M.-S. Kang, Y.-J. Choi, S.-H. Kim, S.-H. Moon // *J. Membr. Sci.* – 2004. – V. 229. – P. 137-146.

100. Патент № 745193 СССР Биполярная ионообменная мембрана: № 2665517/23-26: заявл. 18.09.1978: опубл. 15.04.1990 / Гребень В. П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Косякова И.Г. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Нефедова Г.З., Фрейдлин Ю.Г. – 3 с.

101. Крупенко О. Н. Синтез и исследование процессов переноса в модифицированных биполярных мембранах: диссертация ... канд. хим. наук: 02.00.05. – Краснодар, 2001. – 155 с.

102. Шельдешов, Н. В. Влияние структуры и природы монополярных слоев на электрохимические характеристики гетерогенных биполярных мембран / Н. В. Шельдешов, О. Н. Крупенко, М. В. Шадрина, В. И. Заболоцкий // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38. – №8. – С. 989-993.

103. Sheldeshov, N. V. The influence of catalytic additives on electrochemical properties of bipolar membranes / N. V. Sheldeshov, V. I. Zabolotskii, A. V. Beshpalov, et al. // *Petr. Chem.* – 2017. – V. 57. – P. 518-522.

104. Патент № US4253900 Method of making novel two component bipolar ion exchange membranes: № 772766: заявл. 28.02.1977: опубл. 03.03.1981 / Dege G. J. – 6 с.

105. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран: учебно-методическое пособие / И. Н. Глазкова, Л. П. Глухова – Москва: ЦНИИАтоминформ, 1981. – 96 с.

106. Zabolotskii, V. I. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis / V. I. Zabolotskii, N. V. Sheldeshov, S. S. Melnikov // *Desalination.* – 2014. – V. 342. – P. 183-203.

107 Grossman, G. Water dissociation effects in ion transport through composite membrane / G. Grossman // *J. Phys. Chem.* – 1976. – V. 80. – № 14. – P. 1616-1625.

108. Жолковский, Э. К. Эффект кислотно-основной генерации на биполярных мембранах / Э. К. Жолковский, В. И. Ковальчук // *Электрохимия.* – 1988. – Т. 24. – № 1. – С. 74-78.

109. Moussaoui, R. El. Co-ion leakage through bipolar membranes Influence on I–V responses and water-splitting efficiency / R. El Moussaoui, G. G. Pourcelly, M. Maeck, H. D. Hurwitz, C. Gavach // *J. Membr. Sci.* – 1994. – V. 90. – P. 283-292.

110. Wilhelm, F. G. Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion leakage in acid–base electrodialysis / F. G. Wilhelm, I. Pünt, N. F. A. Van Der Vegt et al. // *J. Membr. Sci.* – 2001 – V. 182. – P. 13-28.

111. Wilhelm, F.G. Bipolar Membrane Electrodialysis / F.G. Wilhelm // Ph.D. thesis, 2001. – 235 P.

112. Wilhelm, F.G. Current–voltage behaviour of bipolar membranes in concentrated salt solutions investigated with chronopotentiometry / F. G. Wilhelm,

N. F. A. van der Vegt, H. Strathmann, M. Wessling // *J. Appl. Electrochem.* – 2002. – V. 32. – P. 455-465.

113. Ramirez, P. Current-voltage curves of bipolar membranes / S. Mafe, J. A. Manzanares, P. Ramirez // *J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 72. – № 1. – P. 259-264.

114. Графов, Б. М. Электрохимические цепи переменного тока / Б. М. Графов, Е. А. Укше. – Москва: Наука, 1973. – 128 с.

115. Заболоцкий, В. И. Импеданс биполярной мембраны МБ-1 / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, Н. П. Гнусин // *Электрохимия.* – 1979. – Т. 15. – С. 1488-1493.

116. Шельдешов, Н. В. Катализ реакции диссоциации воды фосфорно-кислотными группами биполярной мембраны МБ-3 / Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий, Н. Д. Письменная, Н. П. Гнусин // *Электрохимия.* – 1986. – Т. 22. – № 6. – С. 791-795.

117. Стойнов, З. Б. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. В. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин. – Москва: Наука, 1991. – 336 с.

118. Емельянова, Ю. В. Импедансная спектроскопия: теория и применение: Учебное пособие – Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та. – 2017. – 156 с.

119. Schwartz, M. Electric impedance and rectification of fused anion-cation membranes in solution / M. Schwartz, C. T. Case // *Biophysic. J.* – 1964. – V. 4. – P. 137-149.

120. Шельдешов, Н. В. Установка для комплексного электрохимического исследования ионообменных мембран / Н. В. Шельдешов, Н. В. Гнусин, В. И. Заболоцкий // *Электрохимия.* – 1978. – Т. 14. – С. 898-900.

121. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – М.: Наука – 1996. – 392 с.

122. Зырянова, С. В. Влияние концентрации и pH раствора NaCl на транспортные характеристики анионообменных мембран с разной природой



фиксированных групп / С. В. Зырянова, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т. 8. – № 5. – С. 360-369.

123. Kozaderova, O. A. Electrochemical characteristics of thin heterogeneous ion exchange membranes / O. A. Kozaderova, K. B. Kim, Ch. S. Gadzhieva, S. I. Niftaliev // J. Membr. Sci. – 2020. – V. 604. – 118081.

124. Васильева, В. И. Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран / В. И. Васильева, Н. Д. Письменская, Э. М. Акберова, К. А. Небавская // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 7-8. – С. 1114-1120.

125. Melnikov, S. Peculiarities of transport-structural parameters of ion-exchange membranes in solutions containing anions of carboxylic acids / S. Melnikov, D. Kolot, E. Nosova, V. Zabolotskiy // J. Membr. Sci. – 2018 – V. 557. – P. 1-12.

126. Luo, T. Selectivity of ion exchange membranes: A review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // J. Membrane Science. – 2018. – V. 555. – P. 429-454.

127. Münchinger, A. Selective ion transport through hydrated cation and anion exchange membranes I. The effect of specific interactions / A. Münchinger, K.-D. Kreuer // J. Membr. Sci. – 2019. – V. 592. – 117372.

128. Nativ, P. Ion transport and selectivity in thin film composite membranes in pressuredriven and electrochemical processes / P. Nativ, N. Fridman-Bishop, Y. Gendel // J. Membrane Science. – 2019. – V. 584. – P. 46-55.

129. Xu, T. Development of bipolar membrane-based processes / T. Xu // Desalination. – 2001. – V. 140. – P. 247-258.

130. Pourcelly, G. Electrodialysis with bipolar membranes: principles, optimization, and applications / G. Pourcelly // Russ. J. Electrochem. – 2002. – V. 38. – №8. – P. 919-926.

131. Lakshminarayanaiah, N. Transport phenomena in membranes. – New York: Academic Press, 1969. – 517 p.

132. Бобрешова, О. В. О числах переноса в электромембранных системах / О. В. Бобрешова, Е. Н. Коржов, Т. Ш. Харебава и др. // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – С. 1668-1671.

133. Заболоцкий, В. И. Прецизионный метод измерения чисел переноса ионов в ионообменных мембранах / В. И. Заболоцкий, Л. Ф. Ельникова, Н. В. Шельдешов, А. В. Алексеев // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – С. 1626-1629.

134. Заболоцкий, В. И. Определение чисел переноса ионов через мембрану методом ее гидродинамической изоляции / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, И. В. Орёл, К. А. Лебедев // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – С. 1150-1155.

135. Гребень, В. П. Получение концентрированных растворов едкого натра и соляной кислоты из хлорида натрия методом электродиализа с использованием биполярных ионообменных мембран / В. П. Гребень, Н. Я. Пивоваров, В. Л. Лацков // Журнал прикладной химии. – 1988. – Т. 5. – С. 990-996.

136. Nagasubramanian, P. K. Use of bipolar membranes for generation of acid and base - an engineering and economic analysis / P. K. Nagasubramanian, F. P. Chlanda, K. J. Liu // J. Membr. Sci. – 1977. – V. 2. – P. 109-124.

137. Ghyselbrecht, K. Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electro dialysis / K. Ghyselbrecht, A. Silva, B. Van der Bruggen, K. Boussu, et al. // J. Environ. Manage. – 2014. – V. 140. – P. 69-75.

138. Yang, Y. An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electro dialysis / Y. Yang, X. Gao, A. Fan, L. Fu, et al. // J. Membr. Sci. – 2014. – V. 449. – P. 119-126.

139. Liu, Y. Nickel recovery from electroplating sludge via bipolar membrane electro dialysis / Y. Liu, R. Lian, X. Wu, L. Dai, J. Ding, X. Wu, X. Ye, R. Chen, R. Ding, J. Liu, B. Van der Bruggen // Journal of Colloid and Interface Science. – 2023. – V. 637. – P. 431-440.

140. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 513 с
141. Ishibashi, N. Preparation of caustic soda and hydrochloric acid by use of bipolar ion-exchange membrane / N. Ishibashi, K. Hirano // J. Electrochem. Soc. Japan. – 1958. – V. 26. – P. 8-11.
142. Ярославцев, А. Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 3. – С. 8-29.
143. Krol, J. J. Monopolar and bipolar ion exchange membranes / J. J. Krol – The Netherlands: Enschede, 1997. – 165 p.
144. Balster, J. H. Membrane module and process development for monopolar and bipolar membrane electro dialysis. / J. Balster – The Netherlands: Enschede, 2006. – 213 p.
145. Kawahara, T. Industrial applications of ion exchange membranes / T. Kawahara // Journal of water reuse and desalination. – 1995. – V. 2.– P. 26-30.
146. Pärnamäe, R. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications/ R. Pärnamäe, S. Mareev , V. Nikonenko , et al. // J. Membr. Sci. – 2021. – V. 617. – P. 118538.
147. Yan, J. Ion exchange membranes for acid recovery: Diffusion Dialysis (DD) or Selective Electrodialysis (SED)? / J. Yan, H. Wang, R. Fu [et al.] // Desalination. – 2022. – V. 531. – 115690.
148. Ruiz-Aguirre, A. Diffusion dialysis for the treatment of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub> solutions from electroplating plants: Ions membrane transport characterization and modelling / A. Ruiz-Aguirre, J. Lopez, R. Gueccia, et al. // Sep. Purif. Technol. – 2021. – V. 266. –118215.
149. Мембранная электрохимия: учеб. пособие / Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Н. В. Лоза [и др.] – 2-е изд., испр. и доп. – Министерство образования и науки Российской Федерации Кубанский государственный университет. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2017. – 290 с.

150. Donnan, F. G. The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialyzable electrolyte / F.G. Donnan // *Z. Elektrochem.* – 1911. – V. 17/ – P. 572.
151. Strathmann, H. Theoretical and practical aspects of preparing bipolar membranes / H. Strathmann, H.-J. Rapp, B. Bauer, C. M. Bell // *Desalination.* – 1993. – V. 90. – P. 303-323.
152. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: каталог под ред. А. Б. Пашкова / Г. Нефедова, З. Климова, Г. Сапожникова – Москва, 1977.
- 153 Koter, S. Electromembrane Processes in Environment Protection / S. Koter, A. Warszawski // *Polish Journal of Environmental Studies.* – 2000 – V. 9. – №. 1 – P. 45-56.
154. Бобринская, Г. А. Получение кислот и щелочи из растворов сульфата и хлорида натрия с применением биполярных мембран / Г. А. Бобринская, Т. В. Павлова, А. Я. Шаталов // *Журн. прикл. химии.* – 1985. – Т. 58. – С. 786-790.
155. Бобринская, Г. А. Получение кислоты и щелочи из хлорида натрия различных концентраций с использованием четырехкамерного электродиализатора с биполярными мембранами / Г. А. Бобринская, О. В. Бобрешова // *Журн. прикл. химии.* – 2000. – Т. 73. – С. 230-233.
156. Mazrou, S. Sodium hydroxide and hydrochloric acid generation from sodium chloride and rock salt by electro-electrodialysis / S. Mazrou, H. Kerdjoudj, A.T. Chérif // *J. Appl. Electrochem.* – 1997. – V. 27 – P. 558-567.
157. Carmen, C. Pilot preformance of Tokuyama soda bipolar membrane in sodium chloride salt splitting / C. Carmen // *Membr. Technol.* – 1993. – V. 41. – P. 5-10.
158. Reig, M. Integration of monopolar and bipolar electro dialysis for valorization of seawater reverse osmosis desalination brines: Production of strong acid and base / M. Reig, S. Casas, C. Valderrama, O. Gibert, J. L. Cortina // *Desalination.* – 2016. – V. 398. – P. 88-95.

159. Herrero-Gonzalez, M. Highly concentrated HCl and NaOH from brines using electrodialysis with bipolar membranes / M. Herrero-Gonzalez, P. Diaz-Guridi, A. Dominguez-Ramos, A. Irabien, R. Ibañez // *Sep. Purif. Technol.* – 2020. – V. 242. – 116785.
160. Raucq, D. Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electroelectrodialysis and electrodialysis on bipolar membrane / D. Raucq, G. Pourcelly, C. Gavach // *Desalination.* – 1993. – V. 91. – № 2. – P. 163-175.
161. Paleologou, M. Enhancement of the current efficiency for sodium hydroxide production from sodium sulphate in a two-compartment bipolar membrane electrodialysis system // M. Paleologou, A. Thibault, P-Y. Wong, R. Thompson, R. M. Berry / *Sep. Purif. Technol.* – 1997. – V. 11. – P. 159-171.
162. Pinacci, P. Development of electro-membrane processes for wastewater treatment / P. Pinacci // *Membr. Technol.* – 2001. – V. 134. – P. 11-13.
163. Berkessa, Y. W. Anion exchange membrane organic fouling and mitigation in salt valorization process from high salinity textile wastewater by bipolar membrane electrodialysis / Y. W. Berkessa, Q. Lang, B. Yan, S. Kuang, et al. // *Desalination.* – 2019. – V. 465. – P. 94-103.
164. Mani, K. N. AQUATECH membrane technology for recovery of acid/base values from salt streams / K. N. Mani, F. P. Chlanda, C. H. Byszewski // *Desalination.* – 1988. – V. 68. – P. 149-166.
165. Mani, K. N. Electrodialysis water splitting technology / K. N. Mani // *J. Membr. Sci.* – 1991. – V. 58. – P. 117-138.
166. Narayen, D. Recovery of sulfuric acid and ammonia from scrubber effluents using bipolar membrane electrodialysis: Effect of pH and temperature / D. Narayen, E. van Berlo, J.B. van Lier, H. Spanjers // *Separation and Purification Technology.* – 2024. – V. 338. – P. 126605.
167. Cherif, A. T. Nitric acid and sodium hydroxide generation by electrodialysis using bipolar membranes / A. T. Cherif, J. Molenat // *J. Appl. Electrochem.* – 1997. – V. 27. – P. 1069-1074.

168. Li, Y. Bipolar membrane electrodialysis for generation of hydrochloric acid and ammonia from simulated ammonium chloride wastewater / Y. Li, S. Shi, H. Cao, X. Wu, et al. // *Water Research*. – 2016. – V. 89. – P. 201-209.

169. Linden, N. Bipolar membrane electrodialysis for energetically competitive ammonium removal and dissolved ammonia production / N. Linden, G.L. Bandinu, D.A. Vermaas, H. Spanjers, et al. // *J. Clean. Prod.* – 2020. – V. 259.

170. Van der Bruggen, B. Advances in electrodialysis for water treatment / B. Van der Bruggen // *Advances in electrodialysis for water treatment*. – 2015. – P. 186-203.

171. Гребенюк, В. Д. Электродиализ / В. Д. Гребенюк – Киев: Техніка, 1976. – 160 с.

172. Патент № 2012076 Российская Федерация Способ обработки жидких радиоактивных отходов АЭС с борным регулированием: № 92010074/25: заявл. 07.12.1992; опубл. 30.04.1994 / Г. М. Чечельницкий, С. М. Рабинович, П. Н. Синявский, В. В. Ким, Л. И. Терещенко, О. В. Бессонов; патентообладатель акционерное общество закрытого типа «Научно-производственное объединение «Деком инжиниринг». – 7 с.

173. Патент № 7323613 USA Method and installation for the treatment of radioactive wastes: № 10494596: заявл. 04.11.2002; опубл. 15.05.2004 / V. V. Asenov. – 6 с.

174. Zakrzewska-Trznadel, G. Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste / G. Zakrzewska-Trznadel // *Desalination*. – 2013. – V. 321. – P. 119-130.

175. Патент № 2652978 Российская Федерация Способ обработки жидких радиоактивных отходов АЭС с борным регулированием: № 2017112521А: заявл. 12.04.2017; опубл. 04.05.2018 / В. И. Иваненко, Т. А. Седнева, Э. П. Локшин, Р. И. Корнейков; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ РАН) (RU), Акционерное общество "Российский концерн по

производству электрической и тепловой энергии на атомных станциях (АО "Концерн Росэнергоатом") (RU). – 11 с.

176. Дмитриев, С. А. Обращение с кубовыми остатками АЭС / С. А. Дмитриев, Ф. А. Лифанов, А. Е. Савкин, С. М. Лащенко // Атомная энергия. – 2000. – Т. 89. – Вып. 5 – С. 365-372.

177. Nagasawa, H. Utilization of bipolar membrane electro dialysis for the removal of boron from aqueous solution / H. Nagasawa, A. Iizuka, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – V. 50. – P. 6325-6330.

178. İpekçia, D. Application of heterogeneous ion exchange membranes for simultaneous separation and recovery of lithium and boron from aqueous solution with bipolar membrane electro dialysis (EDBM) / D. İpekçia, N. Kabaya, S. Bunania, E. Altioaka, et al. // Desalination. – 2020. – V. 479. – 114313.

179. Свитцов, А. А. Получение ценных компонентов из дезактивированных стоков АЭС методом электро диализа / А. А. Свитцов, Б. В. Салтыков // Тез. док. Международной конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина, Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2018. – С. 111.

180. Егоров, Е. Н. Фракционирование многокомпонентных растворов методом электро диализа с биполярными мембранами / Е. Н. Егоров, А. А. Свитцов, С. Н. Дудник, В. И. Демкин // Мембраны и мембранные технологии. – 2012. – Т. 2. – С. 198-208.

181. Раузен, Ф. В. Регенерация растворов солей электро диализом с биполярными мембранами / Ф. В. Раузен, С. С. Дудник, Г. З. Нефедова, и др. // Журн. прикл. химии. – 1974. – Т. 47. – С. 347-351.

182. ГОСТ 20298-74 Ионообменные смолы. Катиониты. М.: Издательство стандартов. – 1991. – С. 8.

183. ГОСТ 20301-74 Ионообменные смолы. Аниониты. М.: Издательство стандартов. – 1991. – С. 9, 13.

184. Семушин, А. М. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов / А. М. Семушин, В. А. Яковлев, Е. В. Иванова: справочное пособие — Л.: Химия. — 1980. — 96 с.
185. Заболоцкий, В. И. Вольтамперная характеристика переходной области биполярной мембраны МБ-1 / В. И. Заболоцкий, Н. П. Гнусин, Н. В. Шельдешов // Электрохимия. — 1984. — Т. 20. — С. 1340-1345.
186. Berezina, N. P. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure // N. P. Berezina, N. A. Kononenko, N. P. Gnusin, O. A. Dyomina // Adv. Colloid and Interface Sci. — 2008. — V. 139. — P. 3-28.
187. В. П. Влияние внутреннего тепловыделения на вольт-амперную характеристику биполярной мембраны / В. П. Гребень, Н.Я. Коварский // Журнал физической химии. — 1978. — Т. 52. — № 9. — С. 2304-2307.
188. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах / Н. И. Николаев. — Москва: Химия, 1980. — 323 с.
189. Желонкина, Е. А. Физико-химические свойства ионообменных мембран в растворах, содержащих многозарядные ионы / Е. А. Желонкина, С. В. Шишкина // Вестник технологического университета. — 2016. — Т. 19. — № 9. — С. 132-136.
190. Сарапулова, В. В. Транспортные характеристики гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран в растворах NaCl, CaCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / В. В. Сарапулова, В. Д. Титорова, В. В. Никоненко, Н. Д. Письменская // Мембраны и мембранные технологии. — 2019. — Т. 9. — № 3. — С. 198-213.
191. Sheldeshov N.V. Electrochemical characteristics of heterogeneous bipolar membranes and electromembrane process of recovery of nitric acid and sodium hydroxide from sodium nitrate solution / N. V. Sheldeshov, V. I. Zabolotsky, N. V. Kovalev, T. V. Karpenko // Sep. Purif. Technol. — 2020. — V. 241. — 116648.
192. Kovalev, N. V. Ion Transport through a modified heterogeneous bipolar membrane and electromembrane recovery of sulfuric acid and sodium hydroxide from a sodium sulfate solution / N. V, Kovalev, T. V. Karpenko,



N. V. Sheldeshov, et al. // Membranes and Membrane Technologies. – 2020. – V. 6.  
– P. 391-398.