

На правах рукописи



К о в а л е в Н и к и т а В л а д и м и р о в и ч

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

1.4.6. Электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Краснодар – 2024

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Шельдешов Николай Викторович

Официальные оппоненты: **Козадерова Ольга Анатольевна**
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
профессор кафедры неорганической химии и химической технологии

Грушевенко Евгения Александровна
кандидат химических наук,
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева РАН, старший научный
сотрудник лаборатории полимерных мембран

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова», г. Новочеркасск

Защита диссертации состоится «18» июня 2024 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru/> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <https://www.kubsu.ru/>.

Автореферат разослан «___» апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Шкирская С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 электродиализа 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 гидроксидов, 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 гидроксидов, но высоким рабочим напряжением, а МБ-3 имеет низкое рабочее напряжение, но малый выход по току ионов водорода и гидроксидов. 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 гидроксидов (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 гидроксидов, 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 фосфорноокислотным 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 фосфорноокислотной 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 137 страниц машинописного текста, включая 50 рисунков, 8 таблиц и библиографический список, содержащий 192 наименования литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении ставится проблематика, обосновывается актуальность научного исследования, формулируются цель и задачи работы.

В первой главе рассмотрены способы получения и модифицирования ионообменных БПМ с каталитическими добавками неорганической и органической природы. Описаны основные процессы, протекающие в БПМ, влияние каталитических добавок в биполярной области и ионогенных групп в монополярных слоях на электрохимические характеристики БПМ, электрохимические способы исследования ионообменных мембран, электродиализные процессы с применением БПМ. Рассмотрены представления о генерирующих контактах ионообменников в биполярной области гетерогенных БПМ. Анализ литературных данных указывает на то, что актуальны работы по развитию представлений о строении и описание электрохимических характеристик биполярной области гетерогенных БПМ с частицами каталитической добавки, получению модифицированных БПМ, превосходящих по своим характеристикам гетерогенные БПМ российского производства, по исследованию электрохимических характеристик таких мембран и их практическому применению в электродиализных процессах.

Во второй главе приведены объекты (таблица 1) и стандартные электрохимические методы их исследования.

Исследования электрохимических характеристик гетерогенных БПМ включали в себя: метод электрохимической импедансной спектроскопии, измерения эффективных чисел переноса коионов через БПМ методом Гитторфа в кислотно-щелочных системах в проточной электрохимической ячейке.

Таблица 1. Характеристики промышленных биполярных мембран МБ-1, МБ-3, МБ-2, её аналога – аМБ-2 без катализатора и разработанной мембраны МБм с катализатором

Марка БПМ	Катионообменный и анионообменный слои, каталитическая добавка	Тип ионообменника	Ионообменные группы в слоях	Толщина в сухом состоянии, мм	Полная обменная емкость ионообменника, ммоль-экв/см ³ 1,2,3
МБ-1	МК-40 МА-40	КУ-2 ЭДЭ-10п	-SO ₃ H ≡N, =NH, -NH ₂	1	1,8 2,3
МБ-2	МК-40 МА-41	КУ-2 АВ-17	-SO ₃ H -N ⁺ (CH ₃) ₃	0,9	1,8 1,15
МБ-3	МК-41 МА-41	КФ-1 АВ-17	-PO ₃ H ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃	1	1,9 1,15
аМБ-2	Ralex CMH	Lewatit S100	-SO ₃ H	0,77	1,12 ммоль-экв/г (наб.)
	Ralex AMH	Lewatit M500	-N ⁺ (CH ₃) ₃		0,86 ммоль-экв/г (наб.)
МБм	Ralex CMH	Lewatit S100	-SO ₃ H	0,78	1,12 ммоль-экв/г (наб.)
	Ralex AMH	Lewatit M500	-N ⁺ (CH ₃) ₃		0,86 ммоль-экв/г (наб.)
	Фосфорнокислотная добавка	КФ-1	-PO ₃ H ₂		1,9

Исследования электродиализных процессов получения растворов щелочи и кислот из растворов солей проводились с помощью лабораторного электродиализатора, мембранный пакет которого содержал пять трехкамерных элементарных ячеек. Каждая элементарная ячейка включала в себя солевую, щелочную и кислотную камеры. Электродиализные процессы проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 2 А/дм². Начальные объемы кислоты и щелочи совпадали. Концентрации растворов солей сульфата, нитрата и хлорида натрия в солевой камере поддерживали в диапазоне 0,45-0,55 моль-экв/л в течение всего времени работы электродиализного аппарата. Концентрация борной кислоты в исходном растворе смеси с нитратом натрия составляла 0,75 М.

В третьей главе приведены способ изготовления гетерогенной ионообменной БПМ с катализатором, структурная модель её биполярной области, вывод уравнений ВАХ, электрической проводимости, метод расчета констант лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в её биполярной области, а также результаты исследования электрохимических характеристик полученной гетерогенной БПМ с катализатором, сравнение их с электрохимическими характеристиками гетерогенных БПМ российского

¹ ГОСТ 20301-74 М.: Издательство стандартов, 1992. С. 9, 13.

² ГОСТ 20298-74 М.: Издательство стандартов, 1991. С. 8.

³ Melnikov S., Kolot D., Nosova E., Zabolotskiy V. // J. Membr. Sci. 2018. V. 557. P. 1.

производства и результаты расчета констант лимитирующих реакции диссоциации молекул воды с учетом гетерогенности БПМ.

Способ изготовления гетерогенной ионообменной БПМ с катализатором методом горячего прессования включал нанесение на гетерогенную катионообменную мембрану и/или гетерогенную анионообменную мембрану слоя пасты порошка ионообменника, высушивание на воздухе одной или обеих мембран и последующее их прессование. Этот способ отличался от известных тем, что паста представляет собой порошок ионообменника КФ-1 на водной основе с массовой долей сухого порошка ионообменника 0,25-0,33. Перед нанесением слоя пасты одну и/или обе мембраны-подложки выдерживали в воде при комнатной температуре в течение 20-24 ч, высушивали в течение 12-24 ч, прессовали при температуре 120-140°C и давлении 14-15 атмосфер в течение 5-10 мин и охлаждали до температуры 40°C без снятия давления. При этом общий расход пасты на изготовления лучшей по своим характеристикам МБМ в расчете на сухой порошок составлял 10-12 г на 1 м² поверхности одной выдержанной в воде мембраны-подложки или 5-6 г на 1 м² на каждую из поверхностей двух выдержанных в воде мембран-подложек.

Отличительной особенностью структурной модели биполярной области модифицированной гетерогенной БПМ (рис. 1) от известной⁴ является учет частиц каталитической добавки (cat). В отличие от БПМ без катализатора, часть контактов (1 типа, с|а) в модифицированной мембране заменяется контактами (2 типа, с|cat|а). Контакты 1 и 2 типов являются генерирующими: в них при пропускании электрического тока через БПМ протекает реакция диссоциации молекул воды (если каталитическая добавка является катионообменником). Контакты 3 и 4 типов не являются генерирующими. Доля площади поверхности катионообменного слоя в биполярной области, занятая частицами катионообменника, равна α_c , а доля площади поверхности анионообменного слоя, занятая частицами анионообменника равна α_a . При получении гетерогенной БПМ совместным горячим прессованием гетерогенных катионообменной и анионообменной мембран вероятность перекрытия частиц катионообменника с частицами анионообменника и соответственно доля площади генерирующих контактов первого типа равна $\alpha_c \alpha_a$. Если на поверхность катионообменной мембраны в процессе получения модифицированной БПМ наносить порошок катализатора, то доля площади поверхности катионообменной мембраны, занятой частицами катионообменника равна $\alpha_c - \alpha_c \alpha_{cat}$ (α_{cat} – доля площади поверхности катионообменной мембраны, занятой частицами катализатора).

При получении модифицированной гетерогенной БПМ доля площади генерирующих контактов первого типа равна $(\alpha_c - \alpha_c \alpha_{cat}) \alpha_a$. Доля площади поверхности, приходящаяся на контакты частиц каталитической добавки с частицами катионита на поверхности катионообменной мембраны равна $\alpha_c \alpha_{cat}$. При получении БПМ с катализатором, образуются генерирующие контакты второго типа, их доля площади в БПМ равна $\alpha_c \alpha_{cat} \alpha_a$.

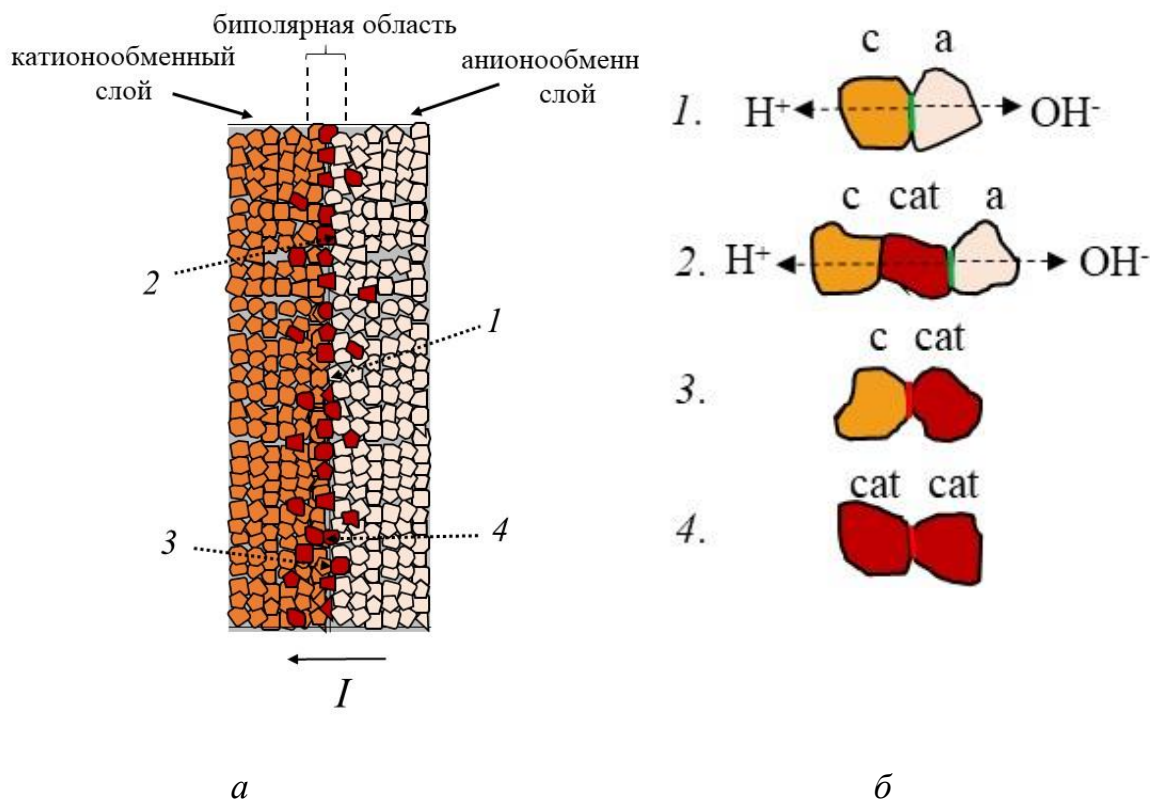
Генерирующие контакты двух типов включены по отношению к протеканию электрического тока параллельно, поэтому ток через гетерогенную БПМ I_{het} равен сумме токов, протекающих через контакты первого $I_{c|a,het}$ и второго типов $I_{cat|a,het}$:

⁴ Пивоваров Н.Я., Голиков А.П., Гребень В.П. // Электрохимия. 1997. Т. 33 № 5. С. 582.

$$I_{\text{het}} = I_{\text{c|a,het}} + I_{\text{cat|a,het}} \quad (1)$$

Разделим левую и правую части уравнения (1) на видимую площадь БПМ, чтобы перейти к плотностям токов, протекающих через БПМ:

$$i_{\text{het}} = i_{\text{c|a,het}} + i_{\text{cat|a,het}} \quad (2)$$



1 – контакт частиц катионообменника и анионообменника (генерирующий контакт);

2 – контакт частиц каталитической добавки (является катионообменником) и анионообменника (генерирующий контакт);

3 – контакт частиц каталитической добавки и катионообменника;

4 – контакт частиц каталитической добавки.

Рисунок 1. Структурная модель биполярной области (*а*) гетерогенной БПМ, содержащей каталитическую добавку и типы контактов (*б*), образующихся в биполярной области

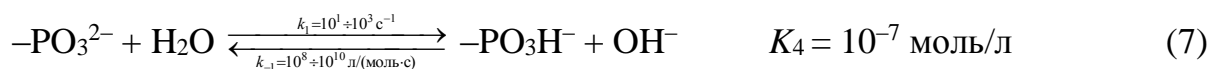
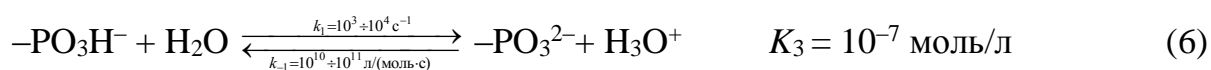
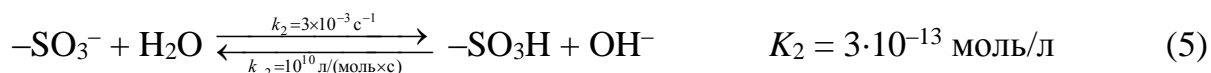
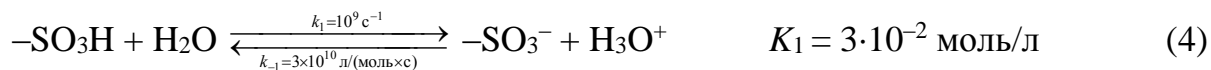
Пусть плотность электрического тока, протекающего через гомогенную БПМ, содержащую те же ионогенные группы в слоях, что и гетерогенная БПМ будет равна $i_{\text{c|a,hom}}$. Пусть плотность электрического тока, протекающего через такую же гомогенную БПМ, содержащую в катионообменном слое те же ионогенные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

В гетерогенной БПМ генерирующие контакты являются аналогами гомогенных БПМ, имеющих малую площадь. Из уравнения (2) следует уравнение

для плотности электрического тока гетерогенной БПМ с каталитической добавкой с учетом долей площади биполярных генерирующих контактов двух типов:

$$i_{\text{het}} = (i_{\text{cat|a,hom}} - i_{\text{c|a,hom}}) \alpha_c \alpha_a \alpha_{\text{cat}} + i_{\text{c|a,hom}} \alpha_c \alpha_a \quad (3)$$

Плотности электрического тока в генерирующих контактах определяются природой тех ионогенных групп, которые могут вступать в реакции переноса протона с молекулами воды, и константами скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды (уравнения (5) и (7)):



Рассмотрим частицы каталитической добавки, как монослой на поверхности мембраны-подложки, разреженный при малом числе таких частиц, или сплошной при больших количествах таких частиц. Предположим, что при добавлении каталитических частиц в монослой скорость возрастания α_{cat} пропорциональна доле поверхности монослоя, не занятой частицами:

$$\frac{d\alpha_{\text{cat}}}{dm_{\text{ex}}} = a(1 - \alpha_{\text{cat}}) \quad (8)$$

где m_{ex} – масса частиц каталитической добавки, введенных в БПМ, a – скорость заполнения поверхности мембраны-подложки частицами катализатора при $\alpha_{\text{cat}} \rightarrow 0$. Интегрирование этого уравнения приводит к уравнению:

$$\alpha_{\text{cat}} = 1 - e^{-am_{\text{ex}}} \quad (9)$$

Используя уравнение (10) ВАХ, предложенное в работе Умнова и соавторов⁵:

$$i_{\text{hom}} = k_{\Sigma} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\beta} [\exp(\beta E_m(U_b)) - \exp(\beta E_m(0))] \quad (10)$$

где i_{hom} – плотность электрического тока по ионам водорода и гидроксила; k_{Σ} – эффективная константа скорости диссоциации молекул воды в области пространственного заряда; ε – относительная диэлектрическая постоянная среды; ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума; β – 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.

Для замены $i_{\text{c|a,hom}}$ контактов 1 типа и $i_{\text{cat|a,hom}}$ контактов 2 типа в уравнении (3), а также исключая из него α_{cat} с помощью уравнения (9), получим ВАХ биполярной области гетерогенной БПМ (уравнение (11)):

⁵ Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 8. С. 982.

$$\begin{aligned}
i_{\text{het}} = & \left(k_{\Sigma, \text{cat}|a} \frac{\varepsilon_{\text{cat}|a} \varepsilon_0}{\beta_{\text{cat}|a}} \left[\exp(\beta_{\text{cat}|a} E_{m, \text{cat}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{cat}|a} E_{m, \text{cat}|a} (0)) \right] - \right. \\
& \left. - k_{\Sigma, \text{c}|a} \frac{\varepsilon_{\text{c}|a} \varepsilon_0}{\beta_{\text{c}|a}} \left[\exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (0)) \right] \right) \alpha_c \alpha_a (1 - e^{-am_{\text{ex}}}) + \\
& + k_{\Sigma, \text{c}|a} \frac{\varepsilon_{\text{c}|a} \varepsilon_0}{\beta_{\text{c}|a}} \left[\exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (0)) \right] \alpha_c \alpha_a
\end{aligned} \quad (11)$$

Для нахождения электрической проводимости κ_{het} биполярной области модифицированной гетерогенной БПМ найдем производную плотности тока по перенапряжению биполярной области U_b (уравнение (12)):

$$\kappa_{\text{het}} = \frac{di_{\text{het}}}{dU_b} \quad (12)$$

Используя это преобразование для левой и правой частей уравнения (3), а также исключая α_{cat} с помощью уравнения (9), получим:

$$\kappa_{\text{het}} = (\kappa_{\text{cat}|a, \text{hom}} - \kappa_{\text{c}|a, \text{hom}}) \alpha_c \alpha_a (1 - e^{-am_{\text{ex}}}) + \kappa_{\text{c}|a, \text{hom}} \alpha_c \alpha_a \quad (13)$$

Рассмотрим два предельных случая строения модифицированной гетерогенной БПМ: в первом случае каталитическая добавка в ней отсутствует ($m_{\text{ex}} = 0$), как в мембране аМБ-2, тогда из уравнения (13) следует уравнение (14):

$$\kappa_{\text{het}}^* = \kappa_{\text{c}|a, \text{hom}} \alpha_c \alpha_a \quad (14)$$

Во втором случае доля каталитической добавки в катионообменном слое такая же, как и катионита в катионообменном слое биполярной мембраны МБ-3 (уравнение (15)):

$$\kappa_{\text{het}}^{**} = \kappa_{\text{cat}|a, \text{hom}} \alpha_c \alpha_a \quad (15)$$

Находя $\kappa_{\text{c}|a, \text{hom}}$ и $\kappa_{\text{cat}|a, \text{hom}}$ из уравнений (14), (15), и далее исключая их из уравнения (13), получим другую форму этого уравнения:

$$\kappa_{\text{het}} = (\kappa_{\text{het}}^{**} - \kappa_{\text{het}}^*) (1 - e^{-am_{\text{ex}}}) + \kappa_{\text{het}}^* \quad (16)$$

Метод расчета констант реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах двух типов

Используя уравнение ВАХ (11) невозможно рассчитать все константы реакции диссоциации молекул воды в двух типах генерирующих контактов: $k_{\Sigma \text{cat}|a}$, $\beta_{\text{cat}|a}$, $k_{\Sigma \text{c}|a}$ и $\beta_{\text{c}|a}$ только по экспериментально найденной ВАХ БПМ с катализатором. Метод расчёта всех констант становится возможен, если на *первой стадии* с помощью парциальной по перенапряжению ВАХ биполярной области рассчитать константы $k_{\Sigma \text{c}|a}$ и $\beta_{\text{c}|a}$ для генерирующих контактов первого типа БПМ без катализатора по уравнению (17):

$$i_{\text{het}} = k_{\Sigma, \text{c}|a} \frac{\varepsilon_{\text{c}|a} \varepsilon_0}{\beta_{\text{c}|a}} \left[\exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (0)) \right] \alpha_c \alpha_a \quad (17)$$

На *второй стадии* расчета констант реакции диссоциации молекул воды с помощью уравнения (16) для серии биполярных мембран с разной массой внесенного катализатора определяется параметр a .

На *третьей стадии* с помощью уравнения (11) рассчитываются константы $k_{\Sigma cat|a}$ и $\beta_{cat|a}$ для генерирующих контактов второго типа в БПМ с катализатором, с учетом найденных на первой стадии расчета констант $k_{\Sigma c|a}$ и $\beta_{c|a}$ контактов первого типа и параметра a , найденного с помощью уравнения (16).

Сравнение спектров электрохимического импеданса промышленных гетерогенных мембран МБ-1, аМБ-2, МБ-3 и модифицированной гетерогенной мембраны МБм показывает, что сопротивление биполярной области (R_b) модифицированной БПМ в несколько раз меньше, чем МБ-1 и аМБ-2 (рис. 2 *а*).

Малое значение сопротивления биполярной области мембраны МБм по сравнению с аМБ-2 (рис. 2 *а*) обусловлено присутствием в ее биполярной области каталитической добавки, содержащей фосфорнокислотные группы, которые обладают сильным каталитическим эффектом в реакции диссоциации молекул воды. По зависимости дифференциального сопротивления R_b от плотности электрического тока, находили ВАХ биполярной области мембран по перенапряжению (рис. 2 *б*) с помощью предложенного ранее метода⁶. 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.

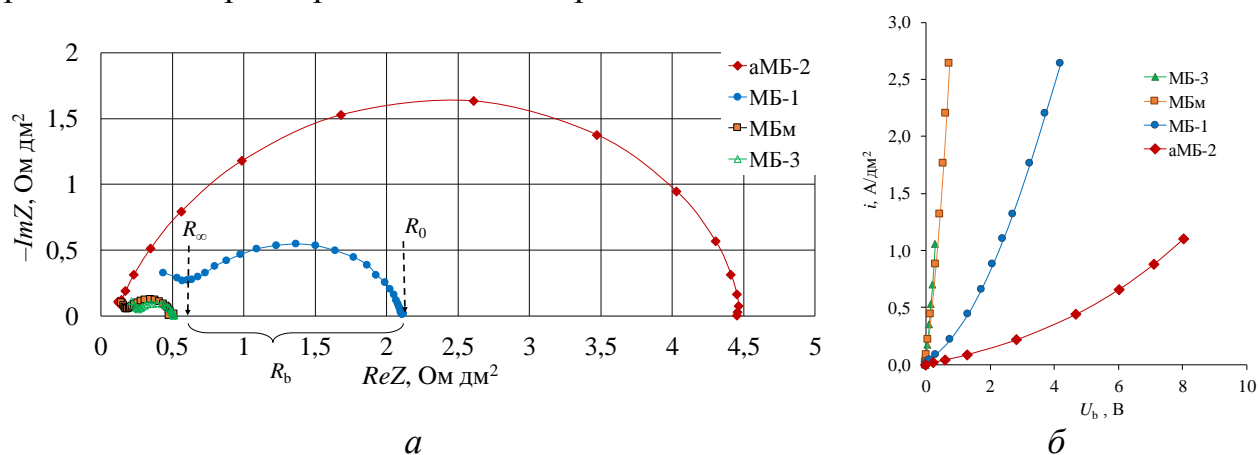


Рисунок 2. Частотные спектры электрохимического импеданса мембран МБ-1, аМБ-2, МБм и МБ-3 при плотности постоянного тока $0,88 \text{ А/дм}^2$ (*а*) и парциальные по перенапряжению ВАХ биполярной области мембран (*б*) в $0,1 \text{ М HNO}_3 \mid 0,1 \text{ М NaOH}$

В соответствии с предложенным методом были рассчитаны константы реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах первого типа в мембранах МБ-1, МБ-2, МБ-3 и аМБ-2 (таблица 2) параметр a (рис. 3) и константы реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах второго типа в мембране МБм (таблица 2).

⁶ Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шельдешов Н.В // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 10. С. 1340.

Таблица 2. Эффективные константы скорости реакции диссоциации воды лимитирующих стадий реакции диссоциации воды в области пространственного заряда k_{Σ} и параметр β гетерогенных БПМ в 0,1 М NaOH – 0,1 М HNO₃ при температуре 25°C

Марка БПМ	Типы генерирующих контактов	Расчет по уравнениям (9)-(11), (17)		Данные, полученные в работе ⁵		$\alpha_c \alpha_a$	$\alpha_c \alpha_a \alpha_{cat}$
		k_{Σ} , 1/с	$\beta \cdot 10^9$ м/В	k_{Σ} , 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 ³	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 ³	3,67±0,10			–	0,051

Примечание:

* – мембрана исследовалась в системе 0,01 моль-экв./л NaOH – 0,01 моль-экв./л H₂SO₄ при температуре 4°C.

** – расчет проводился по данным, полученным в работе⁷ в 0,01 М NaOH – 0,01 М HCl.

*** – масса внесенного катализатора 11 г/м².

Экспериментальная зависимость κ_{het} биполярной области БПМ от массы внесенной в мембрану каталитической добавки, полученная из данных импедансной спектроскопии, хорошо аппроксимируется уравнением (16) с помощью нелинейного метода наименьших квадратов.

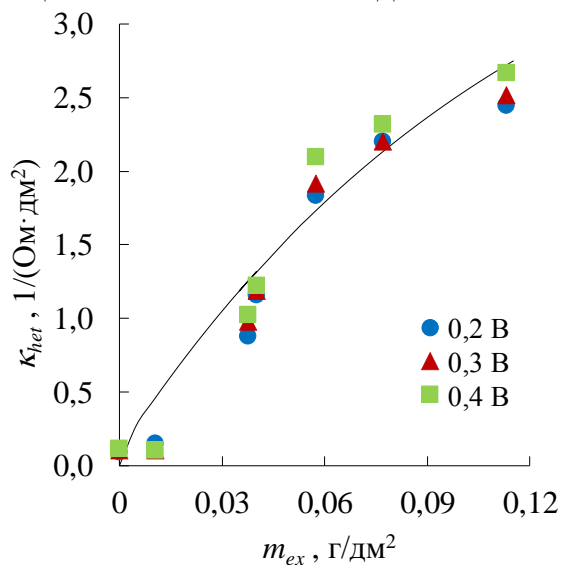


Рисунок 3. Зависимость κ_{het} биполярной области БПМ от массы внесенной в мембрану каталитической добавки при разных значениях перенапряжений биполярной области, В. Точки – экспериментальные значения; линия – расчет по уравнению (16), при $a = 8$.

Уменьшение наклона кривой κ_{het} биполярной области мембраны с увеличением массы каталитической добавки свидетельствует о проникновении этих частиц из биполярной области в монополярные слои мембраны. Параметр α_{cat} рассчитывали с помощью уравнения (9). Произведение параметров $\alpha_c \alpha_a$ рассчитывали по методу, предложенному в работе Пивоварова и соавторов⁴. Она

⁷ Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Письменная Н.Д., Гнусин Н.П. // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 6. С. 791.

равна 0,083 и близка к доле площади 0,078, которая была рассчитана по значениям для мембран Ralex $\alpha_c = 0,273$ и $\alpha_a = 0,289$, определённым с помощью растровой электронной микроскопии В.И. Васильевой и соавторами⁸.

Константы скорости реакции диссоциации воды в биполярных областях мембран МБ-1, МБ-2 и МБ-3 значительно больше по сравнению с константами, рассчитанными в работе⁵, где гетерогенность БПМ не учитывалась (таблица 2).

Это различие вызвано тем, что в гетерогенной БПМ реакция диссоциации молекул воды происходит только в генерирующих контактах, в которых локальная плотность тока больше, чем плотность тока, рассчитанная на видимую поверхность мембраны. Второй причиной бóльших значений константы скорости реакции диссоциации воды может служить разогрев в области генерирующих контактов, который должен быть бóльшим, чем рассчитанный в работе⁹ без учёта гетерогенности БПМ. 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, уравнение (7)). 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 БПМ.

Плотности потоков и эффективные числа переноса коионов – катионов натрия и нитратных анионов через мембрану МБм ниже, чем через промышленные гетерогенные БПМ (рис. 4, 5).

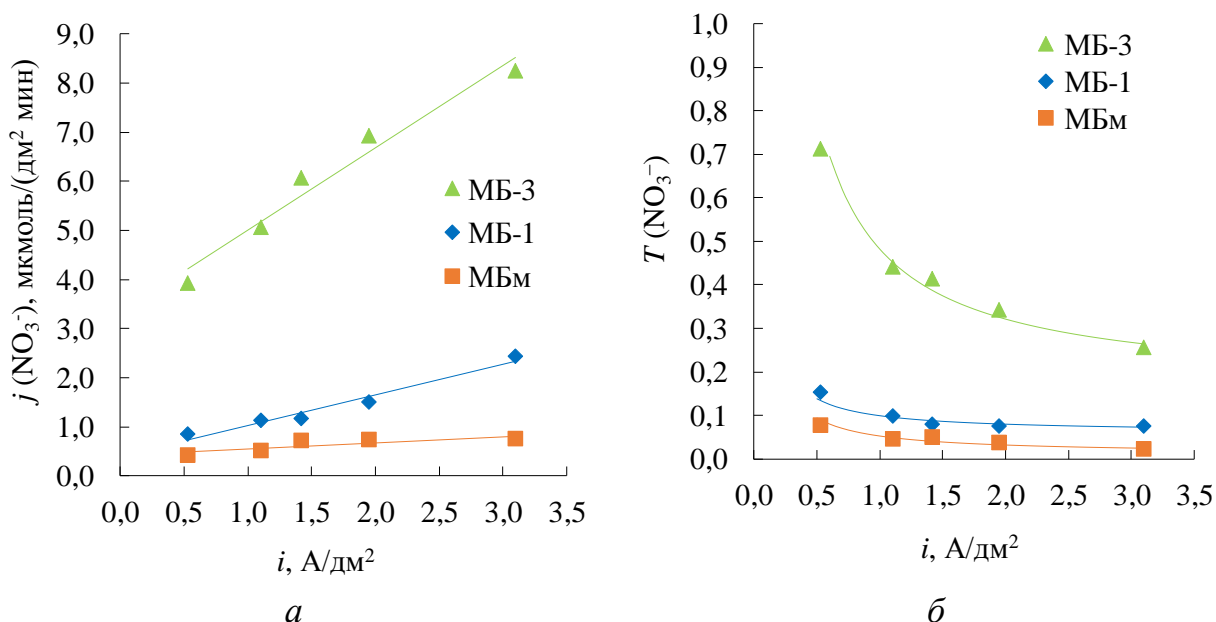


Рисунок 4. Зависимость плотности потоков (а) и эффективных чисел переноса (б) нитратных ионов через БПМ от плотности тока в 1 М HNO₃ | 1 М NaOH

⁸ Васильева В.И., Жильцова А.В., Акберова Э.М., Фатаева А.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16, № 3. С. 257.

⁹ Гребень В.П., Коварский Н.Я. // Журнал физической химии. 1978. Т. 52, № 9. С. 2304.

Числа переноса аниона кислоты через мембраны МБм и МБ-1, содержащих в катионообменном слое сульфокислотные ионогенные группы (рис. 4) меньше, чем через мембрану МБ-3, катионообменный слой которой содержит фосфорнокислотные группы. В присутствии кислоты около катионообменного слоя БПМ степень диссоциации фосфорнокислотных групп в мембране МБ-3 уменьшается в большей степени, чем сульфокислотных групп в мембранах МБм и МБ-1. Это приводит к увеличению концентрации иона NO_3^- в катионообменном слое мембраны МБ-3 и увеличению эффективных чисел переноса иона NO_3^- через мембрану. По этой же причине более низкие числа переноса катиона натрия наблюдаются в случае мембраны МБм (рис. 5), содержащей в анионообменном слое сильноосновные четвертичные аммониевые группы, по сравнению с МБ-1, содержащей в анионообменном слое кроме четвертичных аммониевых групп слабоосновные третичные и вторичные аминогруппы (таблица 1).

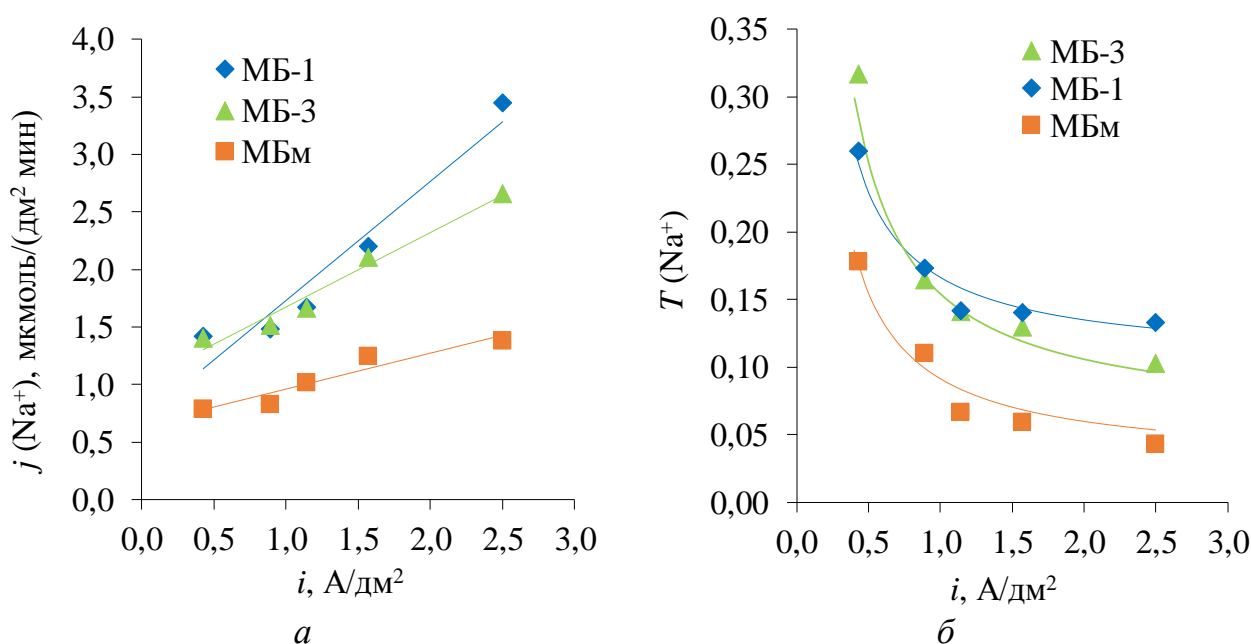


Рисунок 5. Зависимость плотности потоков (а) и эффективных чисел переноса (б) ионов натрия через БПМ от плотности тока в 1 М HNO_3 | 1 М NaOH

Полученная мембрана МБм обладает перенапряжением близким к перенапряжению промышленной мембраны МБ-3 и имеет более низкие числа переноса катионов по сравнению с промышленными гетерогенными БПМ российского производства и её применение вместо МБ-3 в электродиализных процессах может привести к улучшению их электрохимических характеристик.

Аналогичные закономерности наблюдаются при исследовании этих БПМ в системе 0,5 М H_2SO_4 | 1 М NaOH .

В четвертой главе приводятся результаты исследования электродиализных процессов с применением БПМ для получения кислот и NaOH из растворов солей. Концентрации HNO_3 и NaOH в растворах, получаемых в электродиализаторе с мембраной МБм, выше концентраций растворов кислот и NaOH , получаемых с использованием промышленных мембран МБ-3 и МБ-1 (рис. 6).

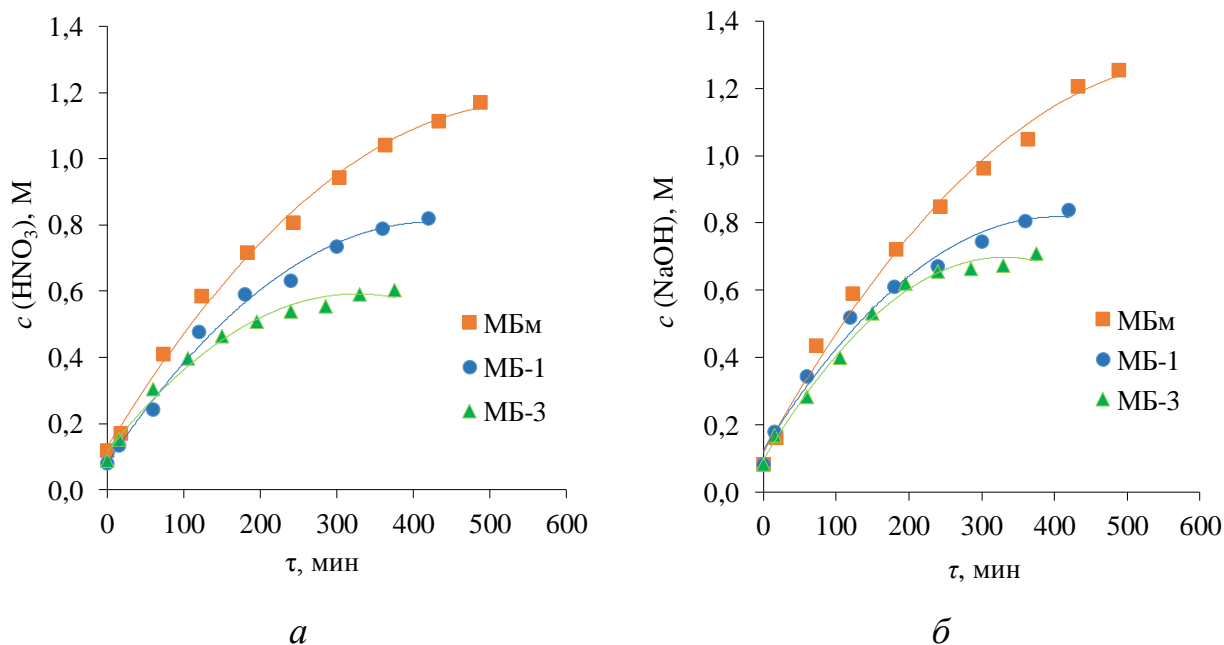


Рисунок 6. Зависимости концентрации получаемых азотной кислоты (*a*) и гидроксида натрия (*б*) в растворах от времени работы электродиализатора

Интегральные выходы по току HNO_3 и NaOH выше для электродиализатора с мембраной МБм (рис. 7). Выходы по току кислоты и щёлочи снижаются с ростом их концентрации, что связано с диффузией кислоты и гидроксида натрия в БПМ, электромиграцией ко-ионов через неё, электромиграцией H^+ и OH^- ионов через анионообменную и катионообменную мембрану, а также диффузией кислоты и щелочи в солевую камеру из кислотной и щелочной камер через монополярные мембраны.

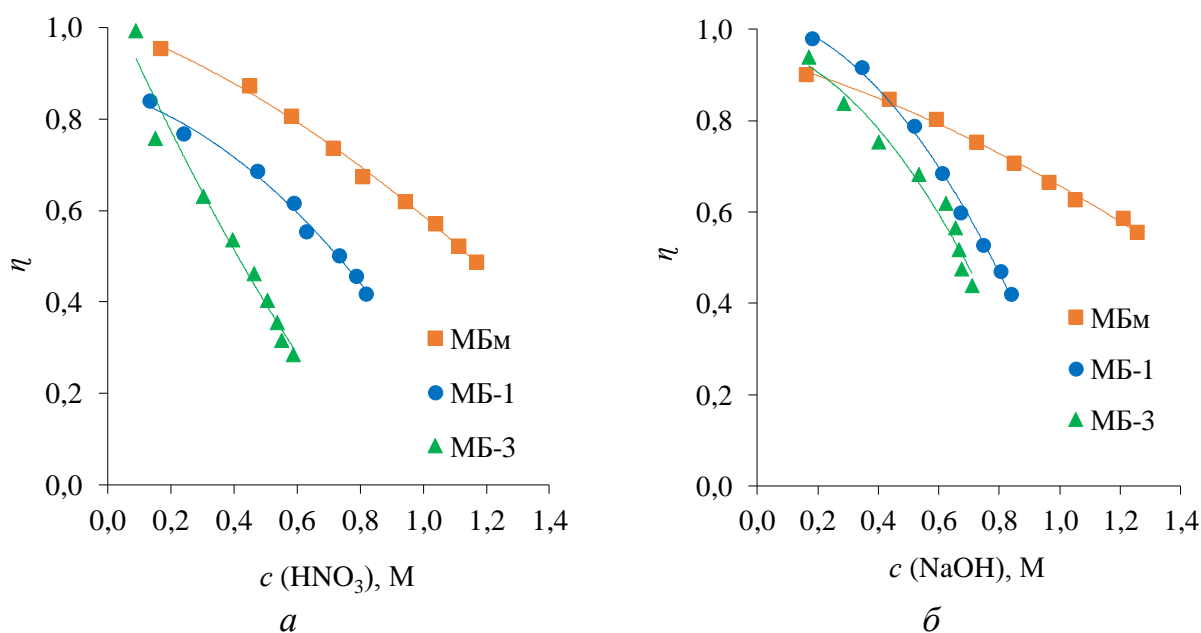
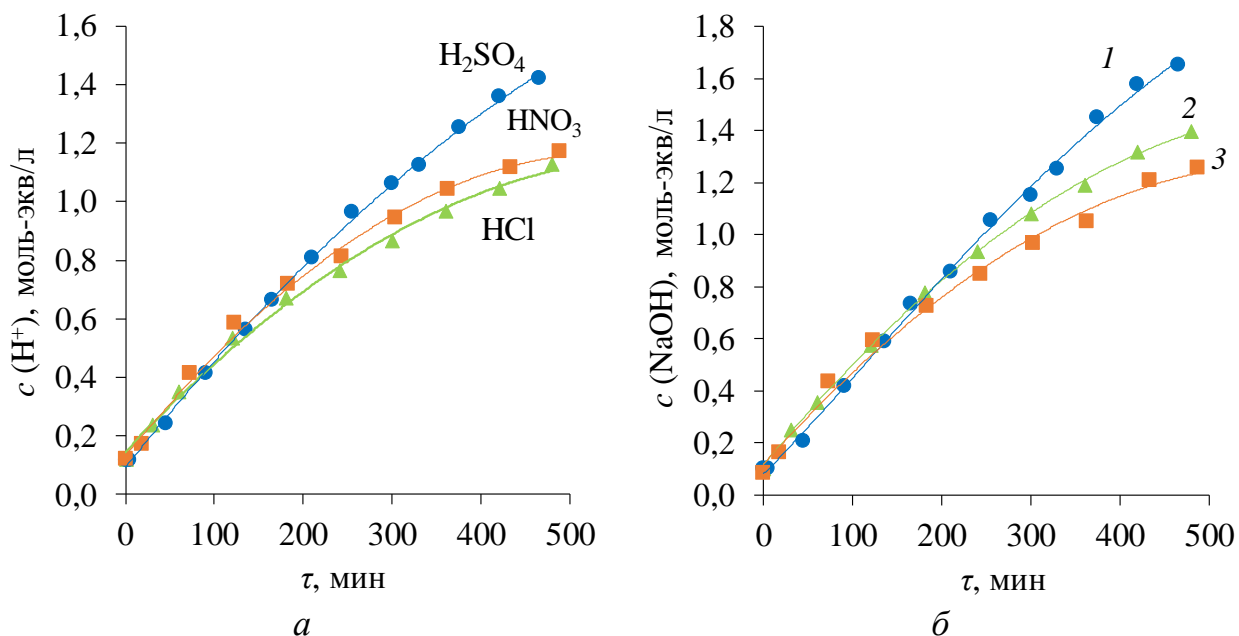


Рисунок 7. Зависимости интегральных выходов по току кислоты (*a*) и щелочи (*б*) от концентрации HNO_3 и NaOH

В процессе получения кислот и гидроксида натрия из растворов NaCl , NaNO_3 и Na_2SO_4 в электродиализаторе с использованием мембраны МБм концентрация NaOH выше, чем концентрация получаемых кислот (рис. 8). Различие концентраций связано с бóльшим электродиффузионным переносом ионов H^+ из кислотных камер в солевые камеры через анионообменную мембрану, по сравнению с переносом ионов OH^- из щелочных камер через катионообменную мембрану в солевую камеру.



Раствор в солевой камере: 1 – Na_2SO_4 ; 2 – NaCl ; 3 – NaNO_3 .

Рисунок 8. Зависимость концентрации кислот (а) и NaOH (б) в растворах, циркулирующих через электродиализатор с мембранами МБм, от времени его работы

Наименее загрязнённые коионами растворы кислоты и NaOH при электродиализной переработке Na_2SO_4 получаются при использовании в электродиализаторе мембраны МБм и монополярных мембран Ralex CMH и Ralex AMH. При этом концентрации получаемых растворов выше, чем при использовании в качестве исходных солей NaNO_3 или NaCl (рис. 9). Появление ионов натрия в получаемых растворах кислот и анионов кислоты в растворе NaOH вызвано как их электродиффузией через БПМ, так и электродиффузией ионов Na^+ из солевой камеры через анионообменную мембрану в раствор кислоты и электродиффузией анионов кислот из солевой камеры через катионообменную мембрану в щелочную камеру.

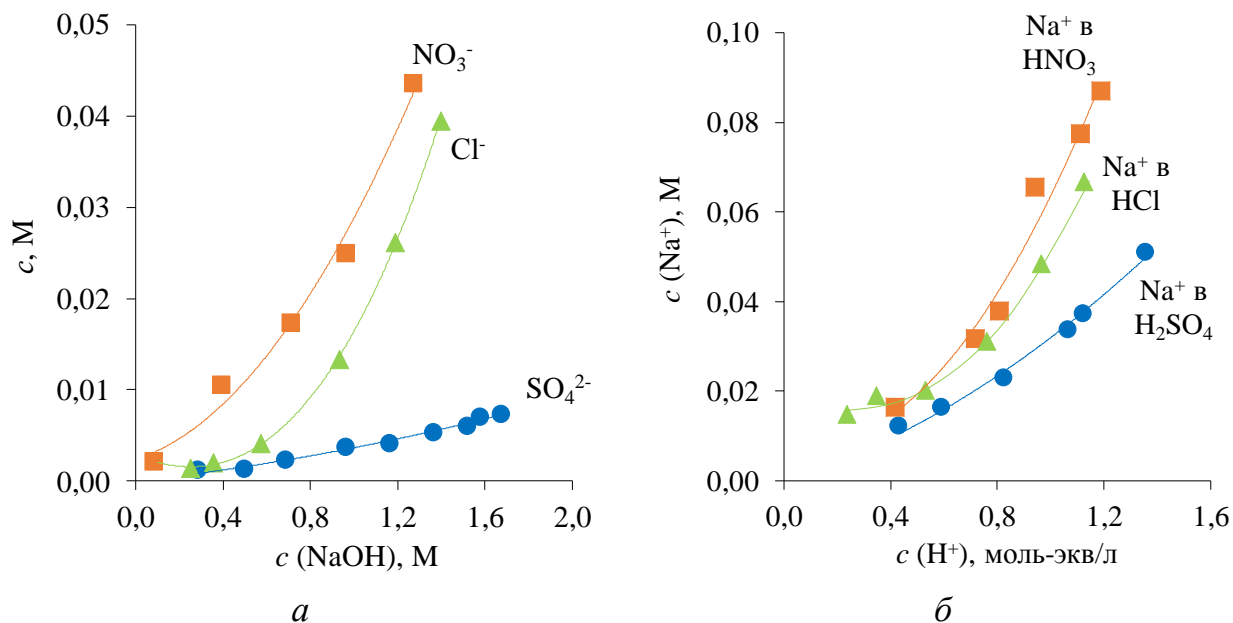


Рисунок 9. Зависимость концентраций анионов кислот в растворах NaOH (а) и концентрации ионов Na⁺ в растворах кислот от их концентраций (б) в электродиализаторе с мембраной МБМ

Присутствие H₃BO₃ в солевой камере приводит к незначительному повышению энергозатрат процесса. Несмотря на то, что перенос ионов H⁺ через анионообменную мембрану в солевой раствор является нежелательным в электродиализном процессе из-за снижения выхода по току кислоты. В данном случае подкисление раствора соли препятствует переходу борной кислоты в борат натрия в растворе соли и электромиграционному переносу боратных анионов из солевой камеры в щелочную (рис. 11).

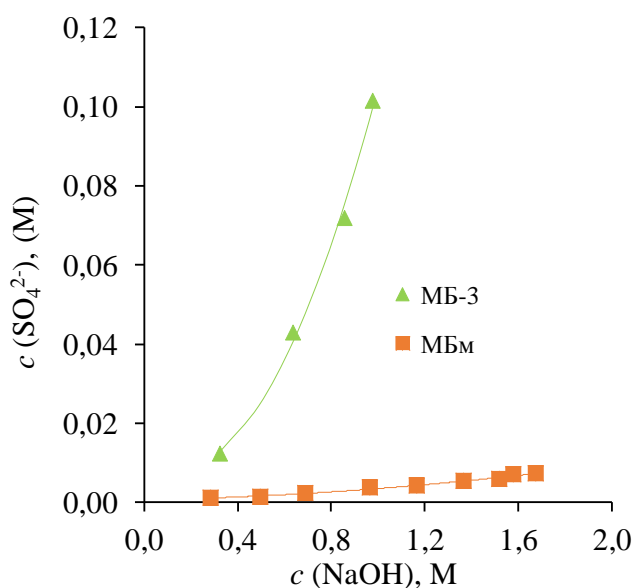


Рисунок 10. Зависимость концентраций SO₄²⁻ от концентраций раствора NaOH, полученного в электродиализаторах с МБМ и МБ-3

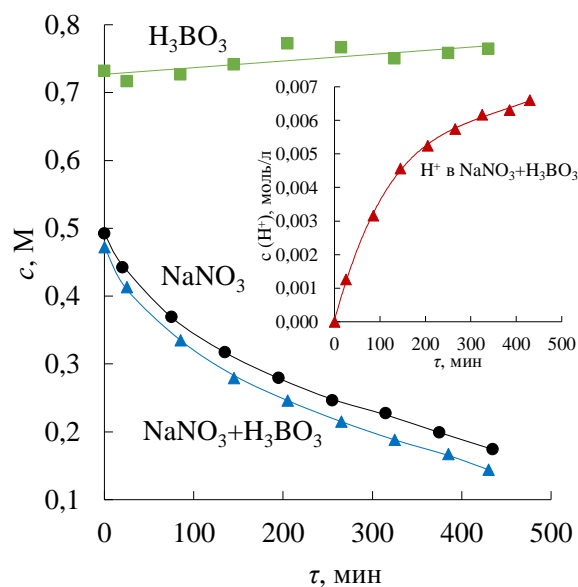


Рисунок 11. Зависимости концентраций NaNO₃ и H₃BO₃ в солевой камере от времени работы электродиализатора

Загрязнение раствора NaOH сульфатными анионами в несколько раз выше при использовании в электродиализаторе промышленной мембраны МБ-3 (рис. 10) по сравнению с использованием мембраны МБм вследствие более высоких потоков и чисел переноса сульфатных анионов через мембрану МБ-3 по сравнению с МБм. Большие потоки и числа переноса сульфатных анионов через 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. МБм содержит в катионообменном слое сульфокислотные ионогенные группы, степень диссоциации которых понижается в меньшей степени в присутствии раствора серной кислоты. Аналогичные закономерности наблюдаются для переноса нитратных ионов через биполярные мембраны МБм и МБ-3.

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 А/дм^2 в 5-20 раз по сравнению с перенапряжениями биполярных областей промышленных мембран МБ-1, аМБ-2. Наличие сильноокислотных и сильноосновных функциональных групп в монополярных слоях

мембраны МБм снижает эффективные числа переноса коионов 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.

Основное содержание диссертационной работы изложено в публикациях:

Статьи:

1. Н.В. Ковалев, Т.В. Карпенко, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий Биполярная мембрана с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации молекул воды: получение, электрохимические свойства и применение // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12. – С. 396–406.

2. Н.В. Ковалев, Т.В. Карпенко, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий Получение и электрохимические свойства гетерогенных биполярных мембран с катализатором реакции диссоциации воды // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11. – С. 263–278.

3. Н.В. Ковалев, Т.В. Карпенко, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий Электрохимические характеристики модифицированной гетерогенной биполярной мембраны и электромембранного процесса рекуперации азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия и борной кислоты // Электрохимия – 2021. – Т. 57 – № 2 – С. 96–109.

4. Н.В. Ковалев, Т.В. Карпенко, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий Перенос ионов через модифицированную гетерогенную биполярную мембрану и электромембранный процесс рекуперации серной кислоты и гидроксида натрия из раствора сульфата натрия // Мембраны и мембранные технологии. – 2020. – Т. 10. – С. 418-427.

5. N.V. Sheldeshov, V.I. Zabolotsky, N.V. Kovalev, T.V. Karpenko Electrochemical characteristics of heterogeneous bipolar membranes and electromembrane process of recovery of nitric acid and sodium hydroxide from sodium nitrate solution // Separation and Purification Technology. – 2020. – V. 241. – P. 116648.

Патенты:

Патент на «Способ изготовления гетерогенной ионообменной биполярной мембраны» МПК C08J 5/22 (2006.01), B01D 69/12 (2006.01), B01D 67/00 (2006.01) Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. № 2 791 405(13) С1 от 26.04.2022.

Тезисы докладов на конференциях:

1. Kovalev N., Karpenko T., Sheldeshov N., Zabolotsky V. Preparation. electrochemical properties of heterogeneous bipolar membrane with phosphoric acid catalyst for reaction of water dissociation and its application in bipolar electro dialysis // Ion transport in organic and inorganic membranes proceeding of international conference. Sochi. 2021. Krasnodar. – 2021. – P. 160-162.
2. Averianov I., Kovalev N., Karpenko T., Sheldeshov N., Zabolotsky V. Investigation of diffusion transport of inorganic acids through cation exchange membranes and electromigration transport of coions through modified heterogeneous bipolar membrane // Ion transport in organic and inorganic membranes proceeding of international conference. Sochi. 2021. Krasnodar. – 2021. – P. 28-30.
3. Sheldeshov N., Kovalev N., Zabolotsky V., Karpenko T. Heterogeneous bipolar membranes and their application // Ion transport in organic and inorganic membranes proceeding of international conference. Sochi. 2021. Krasnodar. – 2021. – P. 275-276.
4. Kovalev N., Karpenko T., Sheldeshov N., Zabolotskiy V. Influence of type of bipolar. cation-exchange and anion-exchange membranes on the characteristics of the process of producing sulfate acid and sodium hydroxide from sodium sulfate // Ion transport in organic and inorganic membranes proceeding of international conference. Sochi. 2019. Krasnodar. – 2019. – P. 174-176.
5. Н.В. Ковалев, Т.В. Карпенко, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий Определение оптимального сочетания биполярных и монополярных мембран для электродиализаторов-синтезаторов с трехкамерными элементарными ячейками // Всероссийская научная конференция (с международным участием) МЕМБРАНЫ-2019. Тезисы докладов. 2019. – Сочи. – С. 390-392.
6. Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев, Т.В. Карпенко, Н.В. Ковалев Конверсия солей в кислоты. щелочи и основания биполярным электродиализом // Всероссийская научная конференция (с международным участием) МЕМБРАНЫ-2019. Тезисы докладов. 2019. – Сочи. – С. 85-87.
7. Kovalev N., Mochalova (Karpenko) T., Sheldeshov N., Lebedev K., Zabolotskiy V. Influence ionic groups of the ion exchanger on the selectivity of the bipolar membrane // International Conference on Membrane Processes MELPRO. Prague. Czech Republic. 2018. – P. 188-189.
8. Kovalev N., Mochalova (Karpenko) T., Sheldeshov N., Lebedev K. Influence of ionic groups of the ion exchanger on the selectivity of the bipolar membrane // International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» – Sochi. – 2018. – P. 147-149.

Автор выражает глубокую благодарность д-ру хим. наук В.И. Заболоцкому за оказанную помощь и постоянное внимание к настоящей работе. Исследования образцов мембран методом сканирующей электронной микроскопии выполнены с использованием научного оборудования НОЦ ЦКП «Диагностика и свойства наноматериалов» ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».