

УДК 541.183.12:541.135

БИПОЛЯРНАЯ МЕМБРАНА С ФОСФОРНОКИСЛОТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

© 2022 г. Н. В. Ковалев^а, Т. В. Карпенко^а, И. П. Аверьянов^а,
Н. В. Шельдешов^{а, *}, В. И. Заболоцкий^а

^аКубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: sheld_nv@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Биполярная гетерогенная мембрана получена путем нанесения слоя пасты фосфорнокислотного ионообменника на водной основе на влажную шероховатую катионообменную мембрану с последующей ее сушкой и горячим прессованием с анионообменной мембраной. Методом электрохимического импеданса показано, что полученная мембрана при плотности тока 1.1 А/дм² имеет перенапряжение биполярной области 0.26 В. Это сопоставимо с перенапряжением биполярной области промышленной мембраны МБ-3 (0.29 В) и намного ниже, чем эта же величина для промышленных биполярных мембран МБ-1 (2.86 В) и МБ-2 (8.04 В). Исследован процесс получения кислоты и гидроксида натрия из растворов хлорида и нитрата натрия в электродиализном аппарате с трехкамерными элементарными ячейками, состоящими из полученной биполярной мембраны и монополярных мембран Ralex СМН и Ralex АМН. При использовании полученной биполярной мембраны в электродиализном процессе интегральные выходы по току и производительность по кислоте и щелочи выше, а энергозатраты и загрязнения соевыми ионами полученных растворов кислот и щелочи ниже, чем при использовании промышленной мембраны МБ-3.

Ключевые слова: биполярная гетерогенная мембрана, фосфорнокислотный катализатор, гидроксид натрия, соляная кислота, азотная кислота, электрохимический импеданс, электродиализ с биполярными мембранами

DOI: 10.31857/S2218117222050066

ВВЕДЕНИЕ

Впервые биполярная мембрана (БПМ) была получена и исследована в работе Frilette [1] в 1956 г. Начиная с конца 1970-х гг. начался выпуск промышленных биполярных мембран в России [2], США [3], Японии [4]. В современных биполярных мембранах на межфазной границе катионообменных и анионообменных слоев (в биполярной области) формируют тонкий третий слой катализатора реакции диссоциации молекул воды. В качестве катализаторов используются различные органические и неорганические добавки: органические полиэлектролиты [5–8], оксиды, гидроксиды и соли металлов [9–11], металл-органические каркасные структуры [12], окисленный графен [13, 14].

Существует несколько способов введения катализаторов в биполярную область мембран. Гребень и соавторы [15] получали модифицированную гетерогенную биполярную мембрану, вводя в ее биполярную область тонкую пленку фосфор-

нокислотного катионообменника КФ-1 и/или сильноосновного анионообменника АВ-23м. Другими способами введения катализаторов в биполярную область мембран являются: обработка исходных монополярных мембран растворами щелочи и хлоридами хрома, рутения, железа, олова, родия и тантала [16]; формирование между монополярными ионообменными мембранами каталитического слоя в виде гидратированного геля на основе осадков сульфатов или сульфитов металлов [17]; формирование между монополярными ионообменными мембранами слоя неорганического ионообменника на основе гидратированного оксида циркония, фосфата титана и циркония, молибдата циркония, вольфрамата олова, алюмосиликата, молибдофосфата аммония [18]; внесение каталитической добавки в биполярную мембрану методом электрохимического осаждения [11, 19].

Одним из наиболее простых и эффективных способов введения катализатора в биполярную

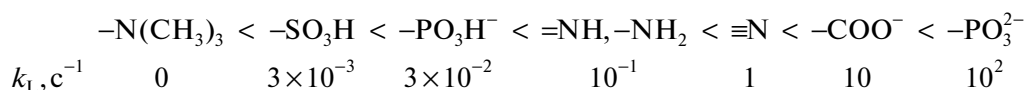
мембрану является нанесение перед горячим прессованием биполярной мембраны мелкодисперсных ионообменников на монополярную мембрану в виде пасты. Пасту получали смешиванием порошка ионообменника с летучими органическими растворителями, например диметилформамидом или метанолом [20].

Скорость реакции диссоциации молекул воды в биполярной области БПМ во много раз выше, чем в чистой воде и водных растворах [21, 22]. Это связано с тем, что при протекании электрического тока через биполярную мембрану в ее биполярной области на границе катионообменного и анионообменного слоев формируется электрическое поле с высокой напряженностью 10^5 – 10^7 В/м [4, 23, 27].

Кроме напряженности электрического поля на скорость диссоциации молекул воды в бипо-

лярной области мембраны влияет природа ионогенных групп. Влияние типа ионогенных групп, входящих в состав катионообменного слоя биполярных мембран, на диссоциацию молекул воды впервые было исследовано в работах Гребня и соавторов [28], а механизм диссоциации для анионообменных и катионообменных мембран – в работах Simons [22, 29]. В соответствии с этим механизмом диссоциация молекул воды происходит в результате протекания реакций протонирования и депротонирования с участием ионогенных групп, входящих в состав монополярных слоев биполярной мембраны, и молекул воды.

Константы скорости лимитирующих стадий для реакции диссоциации молекул воды с ионогенными группами, входящими в биполярную область биполярных мембран, возрастают в ряду [26, 30, 31]:



Наибольший каталитический эффект среди катионообменников обеспечивают фосфорнокислотные группы, а среди анионообменников – третичные аминогруппы.

Способность биполярных мембран подкислять и подщелачивать растворы при протекании через них электрического тока позволяет эффективно использовать их в электродиализаторах для получения неорганических кислот, щелочей и оснований из растворов солей [4, 32–37], органических кислот [38–41] и оснований [42], деионизованной воды [43, 44], для удаления газов [45, 46]. Перспективным направлением является применение биполярного электродиализа в пищевой промышленности: при коррекции pH фруктовых соков [47–49], раствора соевого белка [50], молочной сыворотки [51, 52].

Целью данной работы является разработка способа получения гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотной каталитической добавкой катионита КФ-1 без использования органических растворителей и пленкообразователей, исследование ее электрохимических характеристик и электродиализного процесса получения неорганических кислот и щелочей из растворов солей с ее использованием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Биполярную мембрану получали путем нанесения фосфорнокислотного катионообменника КФ-1 на катионообменную мембрану Ralex CMH или анионообменную мембрану Ralex AMH с последующим их совместным горячим прессованием

при температуре 120–140°C и давлении 14–15 атмосфер. Гранулы катионообменника предварительно измельчали с помощью шаровой мельницы до образования мелкодисперсного порошка. Размер частиц порошка КФ-1 после помола составлял 20–80 мкм (рис. 1).

Для выбора оптимального способа введения каталитической добавки были исследованы образцы биполярных мембран, полученные тремя способами введения каталитической добавки с фиксированной массой.

При получении образца по первому способу порошок фосфорнокислотного катионообменника наносили на сухую катионообменную мембрану Ralex CMH. При получении образца по второму способу перед нанесением порошка на поверхность сухой мембраны Ralex CMH ее предварительно обрабатывали абразивом для придания шероховатости поверхности. При получении образца по третьему способу катионообменную мембрану выдерживали в дистиллированной воде в течение 24 ч для увеличения шероховатости ее поверхности, затем порошок фосфорнокислотного катионообменника наносили на поверхность набухшей мембраны в виде пасты на водной основе. Массовая доля порошка ионообменника в пасте была выбрана в предварительных экспериментах и равнялась 0.25–0.3.

Частотные спектры электрохимического импеданса промышленных биполярных мембран и лучшей по своим электрохимическим характеристикам биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку, полученной по третьему способу (далее по тексту МБм) (табл. 1) измеряли

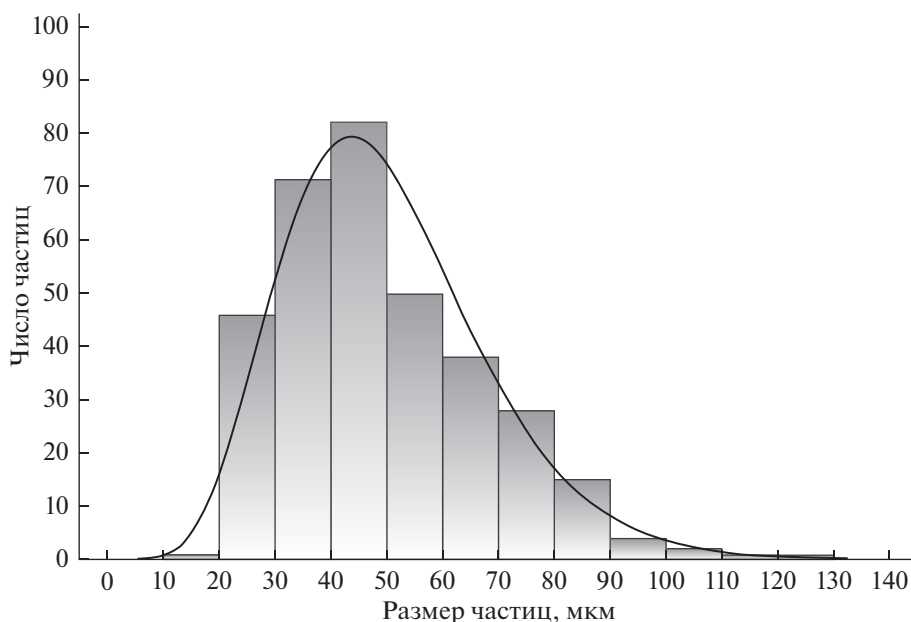


Рис. 1. Кривая распределения размеров частиц каталитической добавки КФ-1.

в проточной четырехэлектродной электрохимической ячейке с рабочей площадью мембраны равной 2.27 см^2 при плотностях тока $0\text{--}2.6 \text{ А/дм}^2$ и температуре 25°С (рис. 2).

В качестве вспомогательных мембран использовали катионообменные и анионообменные мембраны Ralex CMH и Ralex AMH.

Исследования проводили в стационарном режиме, как в отсутствие наложенного постоянного электрического тока, так и при протекании электрического тока через биполярные мембраны в режиме генерации ионов водорода и гидроксидов. Для измерения частотных спектров импеданса использовали потенциостат-гальвано-

Таблица 1. Характеристики промышленных биполярных мембран МБ-1, МБ-2, МБ-3 и разработанной мембраны МБм

Марка биполярной мембраны	Катионообменный слой, анионообменный слой, каталитическая добавка [2, 53]	Тип ионообменника [2, 54]	Ионообменные группы в слоях [53, 55]	Толщина в сухом состоянии, мм [55]	Полная обменная емкость ионообменника, ммоль-экв/см ³ [54, 56, 57]
МБ-1	МК-40	КУ-2	$-\text{SO}_3\text{H}$	1	1.8
	МА-40	ЭДЭ-10П	$\equiv\text{N}, =\text{NH}, -\text{NH}_2$		2.3
МБ-2	МК-40	КУ-2	$-\text{SO}_3\text{H}$	0.9	1.8
	МА-41	АВ-17	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		1.15
МБ-3	МК-41	КФ-1	$-\text{PO}_3\text{H}_2$	1	5 ммоль-экв/г
	МА-41	АВ-17	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		1.15
МБм	Ralex CMH	Lewatit S100	$-\text{SO}_3\text{H}$	0.78	1.12 ммоль-экв/г (набухшей мембраны)
	Ralex AMH	Lewatit M500	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		0.86 ммоль-экв/г (набухшей мембраны)
	Фосфорнокислотная добавка	КФ-1	$-\text{PO}_3\text{H}_2$		5 ммоль-экв/г

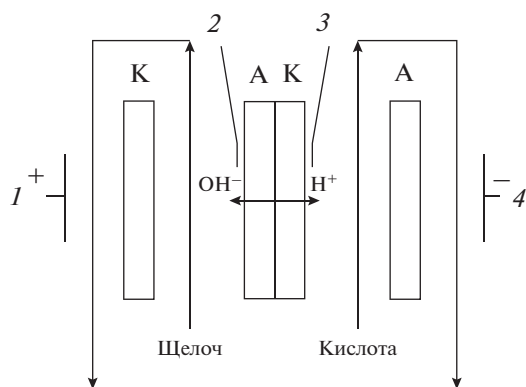


Рис. 2. Схема электрохимической ячейки для измерения частотных спектров электрохимического импеданса биполярной мембраны. К – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана; АК – исследуемая биполярная мембрана, 1 и 4 – электроды, поляризующие исследуемую биполярную мембрану по постоянному и переменному току, 2 и 3 – потенциальные электроды для измерения разности потенциалов на мембране по переменному току.

$$U_b = \int_0^i R_b di. \quad (2)$$

Исследование электродиализного процесса получения растворов соляной и азотной кислот и гидроксида натрия из растворов хлорида и нитрата натрия проводили в лабораторном электродиализаторе, мембранный пакет которого содержал пять трехкамерных элементарных ячеек (рис. 4). Методика проведения исследования была аналогична методике, приведенной в [62].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным катализатором

Способ введения фосфорнокислотной каталитической добавки в биполярную мембрану существенно влияет на ее электрохимические характеристики (рис. 5).

Наилучшими электрохимическими характеристиками обладает образец биполярной мембраны, полученной по третьему способу (рис. 5, кривая 3). В данном способе слой пасты на водной основе ионообменника КФ-1 наносили на шероховатую поверхность мембраны после ее набухания. Шероховатость поверхности гетерогенной катионообменной мембраны возникает после набухания в воде вследствие увеличения объема частиц ионообменника, содержащихся в мембране. Набухшие частицы ионообменника, находящиеся вблизи поверхности мембраны под тонкими пленками полиэтилена, прорывают их и появляются на поверхности мембраны. Такой эффект приводит к увеличению адгезии частиц порошка КФ-1, наносимого на поверхность мембраны 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 катионооб-

стат AUTOLAB 100N с модулем FRA32M. Диапазон частот переменного тока составлял 1 МГц–0.1 Гц.

Сопротивление биполярной области R_b находили по разнице сопротивлений R_0 и R_∞ :

$$R_b = R_0 - R_\infty, \quad (1)$$

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_∞ – дифференциальное сопротивление, соответствующее минимуму в высокочастотной области части спектра (рис. 3).

Перенапряжение биполярной области мембраны U_b находили по зависимости дифференциального сопротивления R_b от плотности электрического тока i :

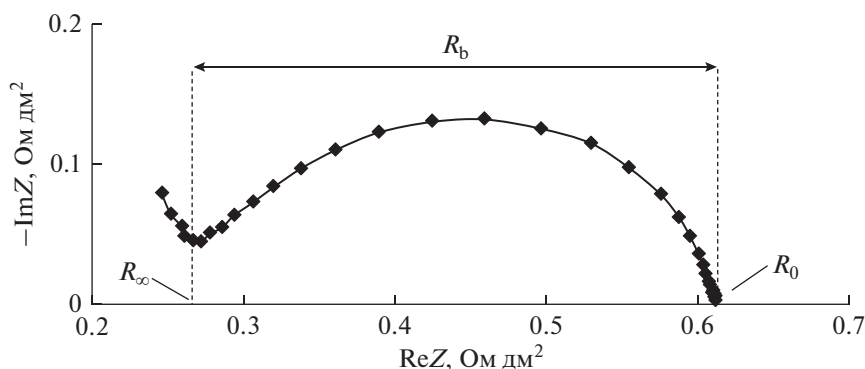


Рис. 3. Частотный спектр электрохимического импеданса биполярной мембраны.

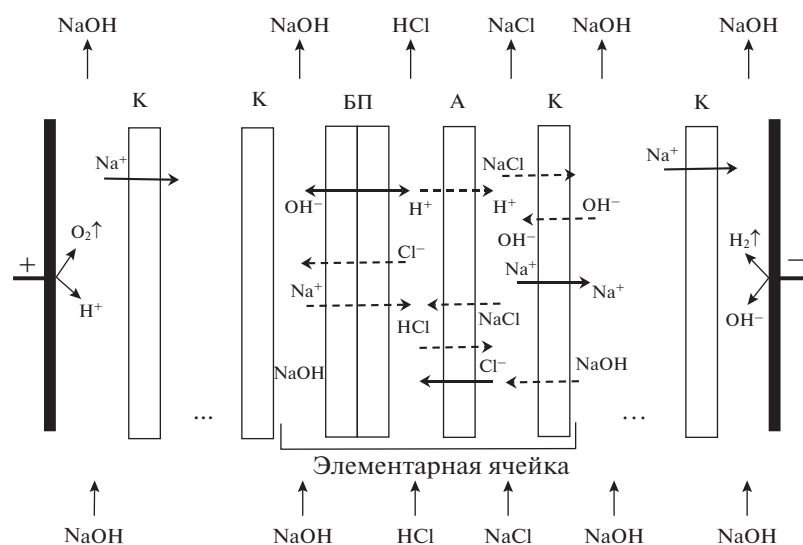


Рис. 4. Схема мембранного пакета электродиализного аппарата, предназначенного для получения соляной кислоты и гидроксида натрия из хлорида натрия. Сплошными стрелками показаны потоки ионов и молекул, переносимых через мембраны при пропускании через аппарат электрического тока. Пунктирными линиями показаны нежелательные процессы в электродиализном аппарате. Получение азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия проводили в аналогичной схеме.

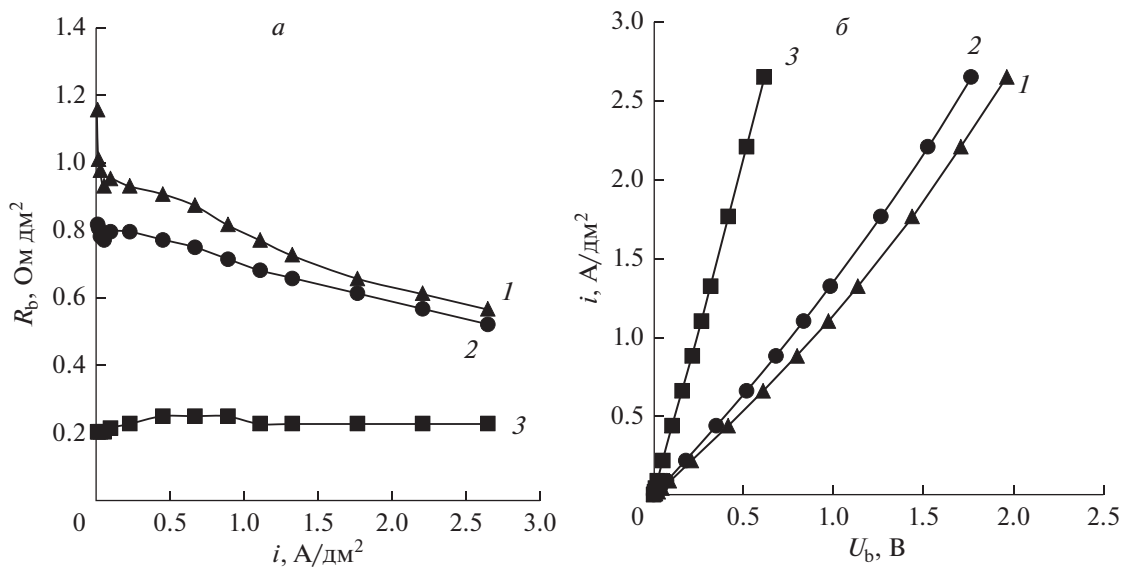


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления R_b от плотности тока (а) и перенапряжения U_b от плотности тока (б) образцов биполярных мембран с каталитической добавкой в системе $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4/0.1 \text{ M NaOH}$. Масса введенного катализатора во всех образцах составляла 12 г/м^2 . Образцы биполярных мембран получены: 1 — по первому способу; 2 — по второму способу; 3 — по третьему способу.

менник | каталитическая добавка | анионообменник и катионообменник | анионообменник, в которых протекает реакция диссоциации молекул воды [58–60].

Влияние массы введенного фосфорнокислотного катализатора на электрохимические характеристики биполярной мембраны показано на рис. 6.

С увеличением массы каталитической добавки сопротивление биполярной области мембраны уменьшается. При массах добавки больших $8\text{--}13 \text{ г/м}^2$ электрическое сопротивление биполярной области мембраны перестает существенно изменяться, дальнейшее увеличение массы каталитической добавки приводило к расслаиванию полученной биполярной мембраны при ее набухании в воде.

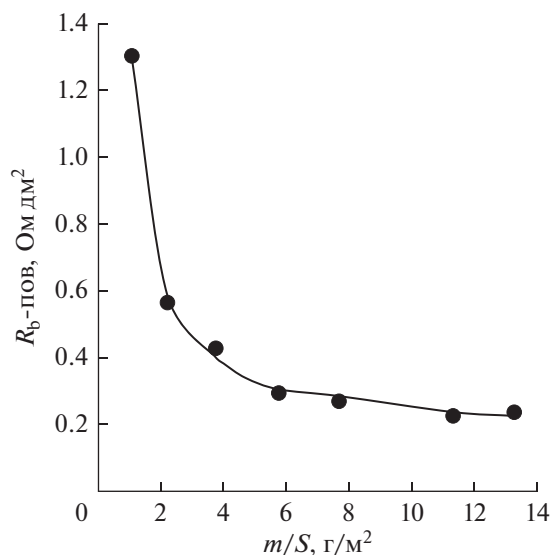


Рис. 6. Зависимость сопротивления bipolarной области мембраны, от массы внесенного фосфорнокислотного катализатора.

Биполярная мембрана МБм, содержащая 12 г/м² каталитической добавки, исследовалась методом электрохимического импеданса и использовалась в мембранном пакете электродиализного аппарата для получения кислот и щелочи из растворов солей.

Электрохимические характеристики модифицированной bipolarной мембраны

Частотные спектры электрохимического импеданса bipolarной мембраны МБм с введенным катализатором (рис. 5), сравнивались с частотными спектрами электрохимического импеданса

данса промышленных гетерогенных bipolarных мембран (табл. 1). Сопротивление bipolarной области мембраны МБм на порядок меньше, чем промышленных мембран МБ-1, МБ-2 и сопоставимо с сопротивлением bipolarной области лучшей промышленной мембраны МБ-3 (рис. 7).

Частотные спектры электрохимического импеданса мембраны МБм при плотностях постоянного тока 0–2.64 А/дм² близки между собой по форме (рис. 8). При увеличении плотности тока в области его малых значений (0–0.44 А/дм²) ширина полукруга возрастает, а при больших плотностях тока – снижается в результате ускорения процесса диссоциации молекул воды в bipolarной области мембраны.

Спектры электрохимического импеданса bipolarной мембраны МБм в системах “серная кислота–гидроксид натрия” [60] и “азотная кислота–гидроксид натрия” [61] близки к спектрам в системе “соляная кислота–гидроксид натрия” (рис. 8). Сопротивление и перенапряжение bipolarной области мембраны МБм в несколько раз ниже сопротивлений и перенапряжений промышленных bipolarных мембран МБ-1 и МБ-2 и сравнимо с сопротивлением и перенапряжением промышленной bipolarной мембраны МБ-3 (рис. 9).

Электромембранный процесс рекуперации кислот и щелочи из растворов солей

В процессе получения кислот и гидроксида натрия из растворов хлорида, нитрата и сульфата натрия в электродиализном аппарате с использованием bipolarных мембран МБм концентрация гидроксида натрия выше, чем концентрация кислот (рис. 10).

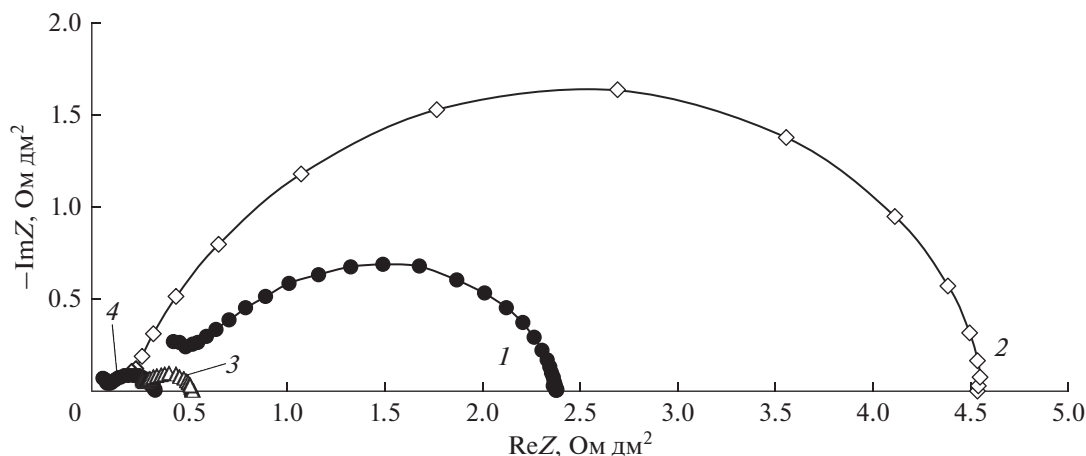


Рис. 7. Частотные спектры электрохимического импеданса bipolarных мембран МБ-1 (1), МБ-2 (2), МБ-3 (3) МБм (4), измеренные при плотности постоянного электрического тока 0.88 А/дм². Мембраны МБ-1 и МБм исследованы в системе 0.1 М НСl|0.1 М NaOH, мембраны МБ-2, МБ-3 – в системе 0.01 моль-экв/л Н₂SO₄|0.01 М NaOH [4].

Различие концентраций связано с бóльшим электродиффузионным переносом ионов водорода из кислотных камер в солевые камеры через анионообменную мембрану, по сравнению с переносом ионов гидроксила из щелочных камер через катионообменную мембрану в солевую камеру. Кроме того, при повышении концентраций соляной кислоты и гидроксида натрия по обе стороны биполярной мембраны, увеличивается электродиффузионный перенос хлоридных ионов и ионов натрия через биполярную мембрану. Наименее загрязненный исходной солью раствор кислоты и гидроксида натрия получается при использовании в качестве исходной соли сульфата натрия. При этом концентрации серной кислоты и гидроксида натрия в получаемых растворах выше, чем при использовании в качестве исходных солей нитрата или хлорида натрия (рис. 11).

Появление ионов натрия в получаемых в растворе кислоты и анионов кислоты в растворе гидроксида натрия вызвано их электродиффузией как коионов через биполярную мембрану, так и диффузией ионов натрия из солевой камеры через анионообменную мембрану в раствор кислоты и диффузией анионов кислот из солевой камеры через катионообменную мембрану в щелочную камеру (рис. 4).

Сравнение характеристик электродиализных процессов получения кислот и щелочи из растворов сульфата натрия, нитрата натрия и хлорида натрия с использованием новой биполярной мембраны МБм и промышленной биполярной мембраны МБ-3, приведенных в табл. 2, показывает, что наибольшие выходы, производительности по току кислот и щелочи и наименьшие энергозатраты в электродиализном процессе достигаются в процессе переработки сульфата натрия. Так как во всех трех процессах в щелочной камере находится раствор гидроксида натрия, электродиффузионный перенос ионов натрия через биполярную мембрану в растворы кислот близки в процессах получения серной, азотной и соляной кислот из их солей. Зависимость загрязнения растворов кислот ионами натрия от состава исходных солей (рис. 11) приводит к заключению о том, что эта зависимость вызвана различием электродиффузионных потоков ионов натрия через анионообменную мембрану.

Загрязнение ионами натрия растворов кислот и анионами кислот растворов щелочи в процессе электродиализа с использованием мембраны МБм (рис. 11, табл. 2) меньше, чем при использовании промышленной мембраны МБ-3 [60–62]. Снижение загрязнений ионами соли достигается более низкими электродиффузионными потоками этих ионов через биполярную мембрану МБм по сравнению с мембраной МБ-3, которое связано с присутствием сильнокислотных сульфо-

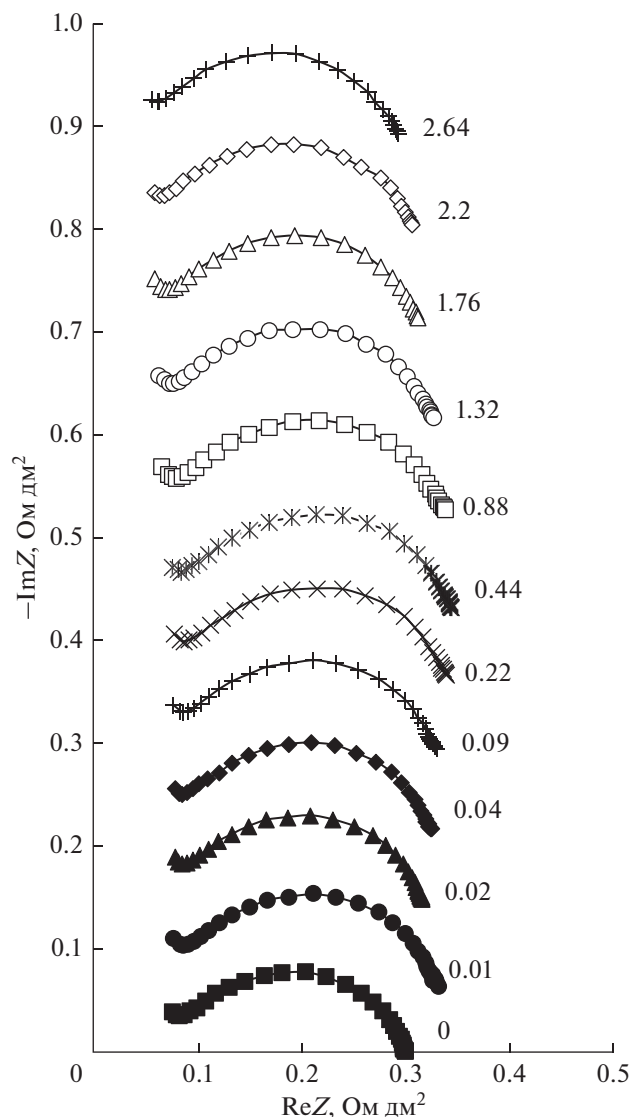


Рис. 8. Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны МБм в системе с 0.1 М НСl|0.1 М NaOH при различных плотностях постоянного электрического тока, А/дм². Частотные спектры сдвинуты друг относительно друга по оси ординат на 0.1 Ом дм².

групп в катионообменном слое и сильноосновных четвертичных аммониевых оснований в анионообменном слое биполярной мембраны МБм и, с другой стороны, слабодиссоциирующих фосфорнокислотных групп в катионообменном слое мембраны МБ-3. Подавление диссоциации слабоосновных групп мембраны МБ-3, находящихся в контакте с раствором сильной кислоты [63], приводит к снижению обменной емкости катионообменного слоя этой мембраны, и как следствие к увеличению концентраций коионов (анионов кислот) в фосфорнокислотном ионообменнике.

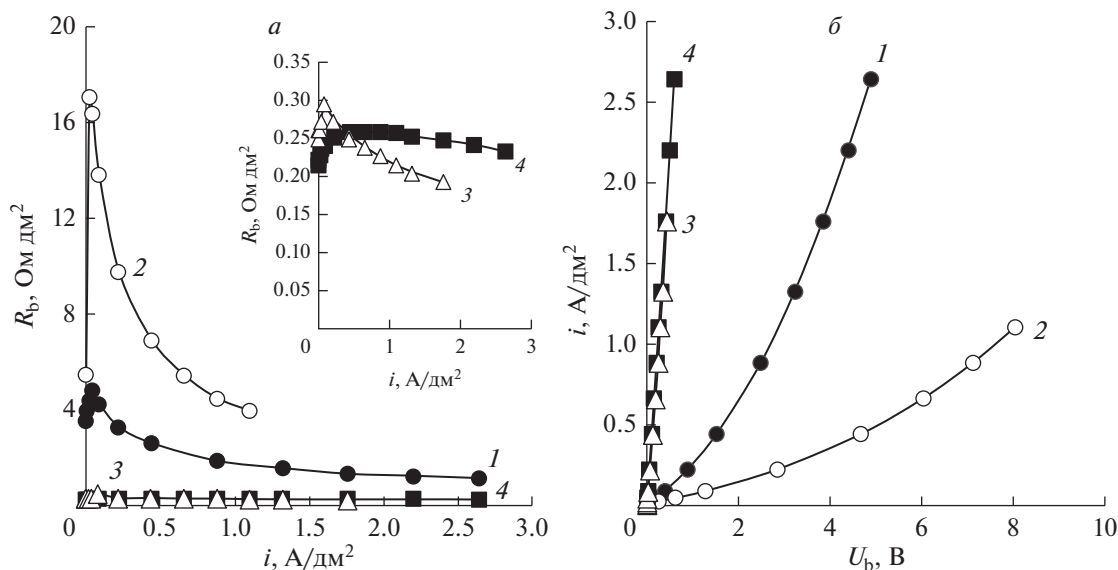


Рис. 9. Зависимость сопротивления биполярной области от плотности постоянного тока (а) и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики (б) исследуемых биполярных мембран. Обозначения те же, что и на рис. 7.

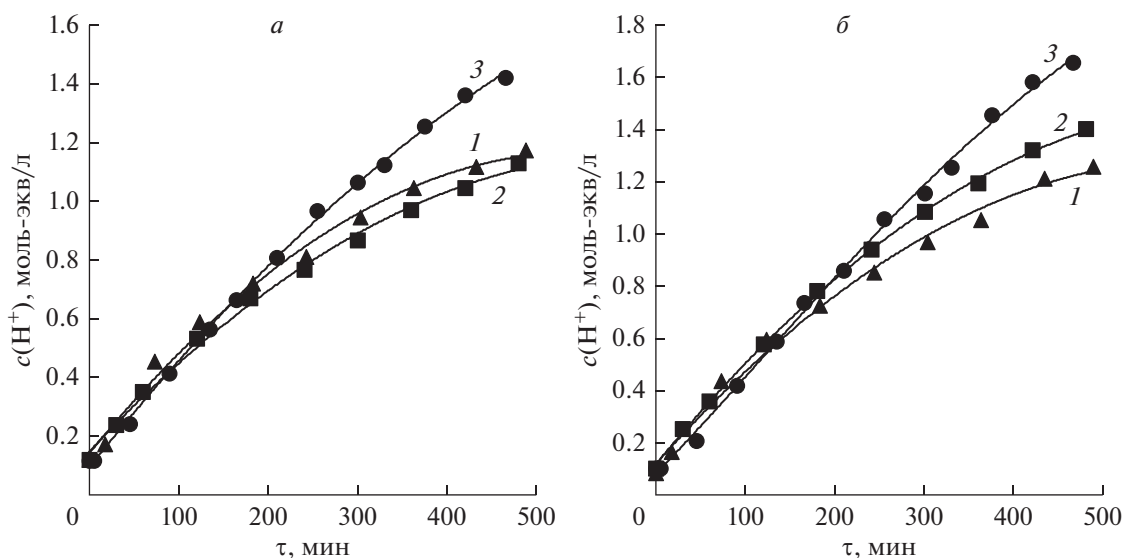


Рис. 10. Зависимость концентрации кислот (а) и гидроксида натрия (б) в растворах, циркулирующих через электролизатор с биполярными мембранами МБм, от времени его работы. Электролит в растворе солевой камеры: 1 – NaNO_3 ; 2 – NaCl ; 3 – Na_2SO_4 [62].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения модифицированной гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным катализатором без использования органических растворителей и пленкообразователей. Введение фосфорнокислотного

катализатора позволяет снизить перенапряжение биполярной области модифицированной мембраны в 5–20 раз при плотности тока 1 А/ dm^2 по сравнению с перенапряжениями биполярных областей промышленных биполярных мембран МБ-1, МБ-2 и сделать перенапряжение биполяр-

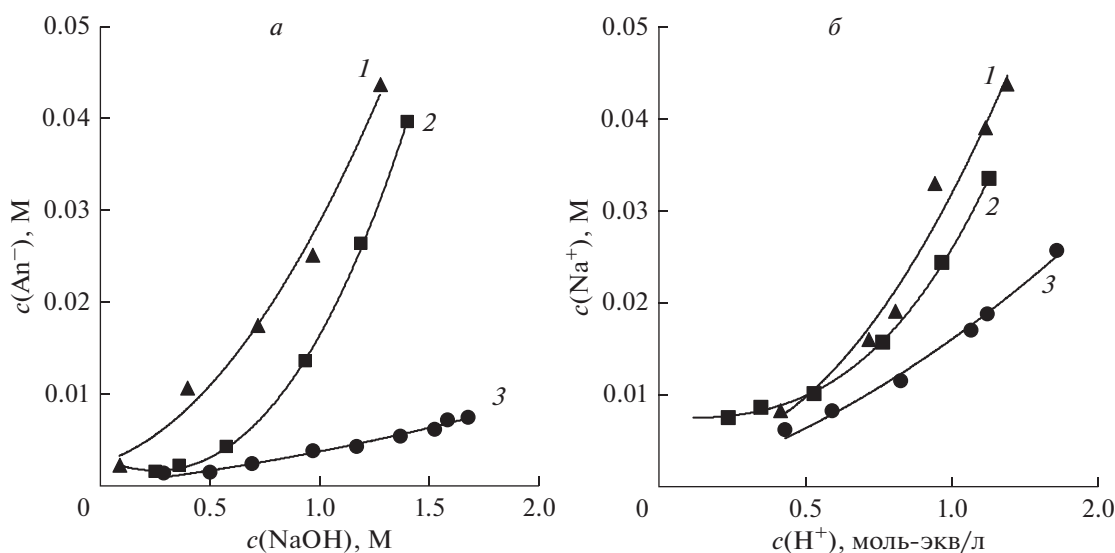


Рис. 11. Зависимость концентраций анионов кислот в растворах NaOH (*a*) и концентрации ионов натрия в растворах получаемых кислот (*б*) в электродиализаторе с биполярной мембраной МБм. Анионы: 1 – нитратный, 2 – хлоридный, 3 – сульфатный [62].

ной области модифицированной мембраны сопоставимым с перенапряжением лучшей отечественной биполярной мембраны МБ-3.

Использование новой биполярной мембраны МБм в процессах получения растворов соляной,

серной и азотной кислот и гидроксида натрия позволяет снизить концентрацию ионов соли до значений 0.03–0.065 М и 0.003–0.025 М в 1.1 М растворах этих кислот и щелочи соответственно. Возможность получения таких растворов позволяет использовать технологию биполярного элект-

Таблица 2. Результаты испытаний электродиализных процессов с использованием новой биполярной мембраны МБм и МБ-3 при плотности постоянного тока равной 2 А/дм²

Характеристики процесса	Единица измерения	Исходная соль				
		Na ₂ SO ₄ [62]		NaNO ₃		NaCl
Тип биполярной мембраны		МБ-3	МБм	МБ-3	МБм	МБм
Время работы аппарата	мин.	320	465	375	488	480
Концентрация кислоты в кислотной камере	моль-экв/л	0.91	1.4	0.61	1.2	1.1
Интегральный выход кислоты по току		0.52	0.63	0.28	0.49	0.49
Концентрация Na ⁺ в растворе кислоты	моль/л	0.029 ¹	0.025 ¹	0.12 ²	0.028 ²	0.066
Интегральные энергозатраты при получении кислоты	кВт · ч/моль-экв	0.69	0.74	1.0	1.3	1.2
Интегральная производительность при получении кислоты	моль-экв/(ч · м ²)	2.8	4.7	3.3	3.6	3.6
Концентрация NaOH в щелочной камере	моль/л	0.98	1.7	0.69	1.3	1.4
Интегральный выход NaOH по току		0.71	0.84	0.44	0.55	0.66
Концентрация анионов кислоты в растворе NaOH	моль/л	0.11 ³	0.003 ³	0.29 ⁴	0.015 ⁴	0.040
Интегральные энергозатраты при получении NaOH	кВт · ч/моль-экв	0.51	0.55	0.67	1.1	0.85
Интегральная производительность при получении NaOH	моль-экв/(ч · м ²)	5.3	6.3	3.3	4.2	4.9

Примечание 1 – в растворе серной кислоты с концентрацией 0.91 моль-экв/л, 2 – в растворе азотной кислоты с концентрацией 0.61 моль-экв/л, 3 – в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0.97 моль-экв/л, 4 – в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0.69 моль-экв/л.

тродиализа с использованием мембраны МБм в агропищевой промышленности и, в частности, при производстве пектина и безреагентной коррекции рН фруктовых соков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/124.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frilette V.J.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 435.
2. *Нефедова Г.З.* Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог под ред. А.Б. Пашкова. М.: НИИТЭХим, 1977. (англоязычная версия: *Nefedova G.Z.* Ionitovye membrany. Granulyaty. Poroshki. Katalog pod red. A.B. Pashkova. M.: NIITEKHim, 1977. (in Russian)).
3. *Nagasubramanian K.* // J. Membr. Sci. 1977. V. 2. P. 109.
4. *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. (англоязычная версия: *Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I.* Bipolar ion-exchange membranes. Preparation. Properties. Application, in Membranes and Membrane Technologies, Yaroslavtsev A.B., Eds, M.: Nauchnyy Mir, 2013. P. 70. (in Russian)).
5. *Shimizu K.* // Polymer. 1997. V. 38. № 21. P. 5441.
6. *Xue Y.H., Xu T.W., Fu R.Q., Cheng Y.Y., Yang W.H.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 316. P. 604.
7. *Abdu S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 21. P. 10445.
8. *Utin S.V., Loza S.A., Bepalov A.V., Zabolotskiy V.I.* // Petr. Chem. 2018. V. 58. № 2. P. 137.
9. *Simons R.A.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 82. № 1–2. P. 65.
10. *Kang M.S.* // Korean J. Chem. Eng. 2002. V. 19. № 1. P. 99.
11. *Мельников С.С., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 2. С. 149. (англоязычная версия: *Melnikov S.S., Shapovalova O.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I.* // Petr. Chem. 2011. V. 51. P. 577.)
12. *Wang Q., Wu B., Jiang C., Wang Y., Xu T.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 524. P. 370.
13. *McDonald M.B., Freund M.S.* // ACS applied materials & interfaces. 2014. V. 6. № 16. P. 13790.
14. *Martínez R.J., Farrell J.* // Comput. Theor. Chem. 2019. V. 1164. P. 112556.
15. *Гребень В.П.* Пат. СССР № 745193 // Бюл. изобр. 1980. № 14. (Greiben V.P. Pat. SU № 745193 // Byull. Izobret. 1980. № 14. (in Russian)).
16. *Simons Raymond G.* Pat. US № 5227040 // 1987. Appl. No.: 781660
17. *Hurwitz H.* Pat. USA № 6217733 // 1997. Appl. No.: 08/765998.
18. *Utemura K.* Pat. USA № 5401408 // 1995. Appl. No.: 161262.
19. *Kang M.S., Choi Y.J., Moon S.H.* // J. Colloid and Interface Sci. 2004. V. 273. № 2. P. 533.
20. *Dege G.J.* Pat. US № 4253900 // 1981. Appl. No.: 772786.
21. *Simons R., Khanarian G.* // J. Membr. Biol. 1978. V. 38. P. 11.
22. *Simons R.* // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. № 2. P. 151.
23. *Mauro A.* // Biophys. J. 1962. V. 2. P. 179.
24. *Тимашев С.Ф., Кирганова Е.В.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 3. С. 440. (англоязычная версия: *Timashev S.F., Kirganova E.V.* // Sov. Electrochem. 1981. V. 17. P. 366.)
25. *Кирганова Е.В., Тимашев С.Ф., Попков Ю.М.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 7. С. 978. (англоязычная версия: *Kirganova E.V., Timashev S.F., Popkov Y.M.* // Sov. Electrochem. 1983. V. 19. № 7. P. 876.)
26. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Успехи Химии. 1988. Т. 57. № 8. С. 801. (англоязычная версия: *Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P.* // Uspekhi Himii. 1988. V. 57. № 8. P. 801. (in Russian)).
27. *Pärnatäe R., Mareev S., Nikonenko V., Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotskii V., Hamelers H.V.M., Tedesco M.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 617. P. 118538.
28. *Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Нефедова Г.З.* // Журн. физич. химии. 1978. Т. 52. № 10. С. 2641. (англоязычная версия: *Greiben' V.P., Pivovarov N.Ya., Kovarskij N.Ya., Nefedova G.Z.* // Zh. Fiz. Khim. 1978. V. 52. № 10. P. 2641. (in Russian)).
29. *Simons R.* // Nature. 1979. V. 280. P. 824.
30. *Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Илларионова В.М., Нефедова Г.З., Фрейдлин Ю.Г.* // Журн. прикл. хим. 1980. Т. 53. № 5. С. 1069. (англоязычная версия: *Gnusin N.P., Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Illarionova V.M., Nefedova G.Z., Frejdlin Y.G.* // Zh. Prikl. Khim. 1980. V. 53. № 5. P. 1069. (in Russian)).
31. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 12. С. 1676. (англоязычная версия: *Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P.* // Sov. Electrochem. 1986. V. 22. № 12. P. 1573.)
32. *Strathmann H.* // Ion-Exchange Membrane Separation Processes: 1st edition. 2004. P. 89.
33. *Xu T.* // Resour. Conserv. Recycl. 2002. V. 37. P. 1.
34. *Kemperman A.J.B.* Ed., Handbook on Bipolar Membrane Technology, Twenty University Press, Enschede. 2000.
35. *Tanaka Y.* Ed., Ion exchange membranes, Fundamentals and Applications, second Ed., Elsevier Science. 2015. 531 p.
36. *Xu T.* // Desalination. 2001. V. 140. P. 247.
37. *Li Y., Shi S., Cao H., Wu X., Zhao Z., Wang L.* // Water Res. 2016. V. 89. P. 201.
38. *Pinacci P., Radaelli M.* // Desalination. 2002. V. 148. P. 177.
39. *Szczygiełda M., Prochaska K.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 536. P. 37.
40. *Lei C., Li Z., Gao Q., Fu R., Wang W., Li Q., Liu Zh.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 608. P. 118.
41. *Rottiers T., Van der Bruggen B., Pinoy L.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 54. P. 190.

42. Groot M., Rooij R., Bos A., Bargeman G. // J. Membr. Sci. 2011. V. 378. P. 415.
43. Parsi E.J. Pat. US № 4871431 // 1989. Appl. No.: 217905.
44. Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G. // Sep. Purif. Techn. 2008. V. 60. P. 86.
45. Liu K.J., Chlanda F.P., Nagasubramanian K. // J. Membr. Sci. 1978. V. 3. P. 57.
46. Kang M.-S., Moon S., Park Y.-I., Lee K.-H. // Sep. Sci. Technol. 2002. V. 37(8). P. 1789.
47. Tronc J.-S., Lamarche F., Makhlof J. // J. Agric. Food Chem. 1998. V. 46. P. 829.
48. Bazinet L., Lamarchey F., Ippersiel D. // Trends Food Sci. Technol. 1998. V. 9. P. 107.
49. Vera E., Sandeaux J., Persin F., Pourcelly G., Dornier M., Ruales J. // J. Food Eng. 2007. V. 78. P. 1427.
50. Bazinet L., Lamarche F., Labrecque R., Ippersiel D. Effect of KCl and Soy Protein Concentrations on the Performance of Bipolar Membrane Electroacidification // J. Agric. Food Chem. 1997. V. 45. P. 2419.
51. Balster J., Punt I., Stamatialis D.F., Lammers H., Verver A.B., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2007. V. 303. P. 213.
52. Merkel A., Ashrafi A.M., Ečer J. // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 185.
53. MEGA Group; RALEX[®] electro separation membranes. Bipolar membranes RALEX[®] BM: roll/sheet | EDBM; <https://www.mega.cz/membranes/>.
54. Melnikov S., Kolot D., Nosova E., Zabolotskiy V. // J. Membr. Sci. 2018. V. 557. P. 1.
55. Limited Liability Company United Chemical Company "SHCHEKINOAZOT"; <http://n-azot.ru/product/heterogeneous-ion-exchange-membranes?lang=EN>.
56. ГОСТ 20298-74 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия (с Изменениями № 1–5). Официальное издание. М.: Издательство стандартов, 1991. С. 8. (англоязычная версия: GOST 20298-74 Smoly ionoobmennye. Kationity. Tekhnicheskie usloviya (s Izmeneniyami № 1–5). Oficial'noe izdanie. M.: Izdatel'stvo standartov, 1991. P. 8. (in Russian)).
57. ГОСТ 20301–74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия (с Изменениями № 1–5). Официальное издание. М.: Издательство стандартов, 1992. С. 9, 13. (англоязычная версия: GOST 20301-74 Ion-exchange resins. Anionity. Tekhnicheskie usloviya (s Izmeneniyami № 1–5). Oficial'noe izdanie. M.: Izdatel'stvo standartov, 1992. P. 9, 13. (in Russian)).
58. Пивоваров Н.Я., Голиков А.П., Гребень В.П. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 5. С. 582. (англоязычная версия: Pivovarov N.Ya., Golikov A.P., Greben V.P. // Rus. J. Electrochem. 1997. V. 33. № 5. P. 582. (in Russian)).
59. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. Владивосток: Дальнаука, 2001. 112 с. (англоязычная версия: Pivovarov N.Ya. Geterogennye ionoobmennye membrany v elektrodializnyh processah. Vladivostok: Dal'nauka, 2001. 112 s. (in Russian)).
60. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 4. С. 263. (англоязычная версия: Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 4. P. 231.)
61. Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I., Kovalev N.V., Karpenko, T.V. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 241. P. 116648.
62. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 6. С. 418. (англоязычная версия: Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 6. P. 391.)
63. Гребень В.П., Родзик И.Т. // Ионный обмен и хроматография. 1984. С. 158. (Greben' V.P., Rodzik I.T. // Ionnyu obmen i khromatografiya. 1984. P. 158. (in Russian)).

Bipolar Membrane with Phosphoric Acid Catalyst for the Water Molecules Dissociation Reaction: Preparation, Electrochemical Properties and Application

N. V. Kovalev¹, T. V. Karpenko¹, I. P. Averyanov¹, N. V. Sheldeshov¹, *, and V. I. Zabolotskiy¹

¹Kuban State University, Krasnodar, 149 Stavropol str., Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: sheld_nv@mail.ru

The bipolar heterogeneous membrane was obtained by applying a layer of phosphoric acid ion exchanger paste on a water-based wet rough cation exchange membrane, followed by drying and hot pressing with an anion exchange membrane. It is shown by the method of electrochemical impedance that the obtained membrane at a current density of 1.1 A/dm² has a bipolar overvoltage of 0.26 V. This is comparable to the overvoltage of the bipolar region of the industrial MB-3 membrane (0.29 V) and is much lower than the same value for industrial bipolar MB-1 membrane (2.86 V) and MB-2 membrane (8.04 V). The process of obtaining acid and sodium hydroxide from solutions of sodium chloride and sodium nitrate in an electrodialyzer with three-chamber elementary cells consisting of the obtained bipolar membrane and monopolar membranes Ralex CMH and Ralex AMH is investigated. Integral current efficiencies and productivities for acid and alkali are higher, and energy consumptions and contaminations of the produced acid and alkali solutions with salt ions are lower than when using the industrial MB-3 membrane.

Keywords: bipolar heterogeneous membrane, phosphoric acid catalyst, sodium hydroxide, hydrochloric acid, nitric acid, electrochemical impedance, electrodialysis with bipolar membranes