

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБИЗАТОРА НА СВОЙСТВА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ БЕНТОНИТ-СОДЕРЖАЩИХ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАН

С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, К.Б. Ким, П.Е. Белоусов, А.В. Тимкова

Сабухи Ильич Нифталиев (ORCID 0000-0001-7887-3061), Ольга Анатольевна Козадерова (ORCID 0000-0002-8135-5801), Ксения Борисовна Ким (ORCID 0000-0001-5564-8267)\*, Анна Васильевна Тимкова (ORCID 0000-0003-0630-2993)

Кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, просп. Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036  
E-mail: kmkseniya@yandex.ru\*

Петр Евгеньевич Белоусов (ORCID 0000-0002-2657-5828)

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, Российская Федерация, 119017

*Получены экспериментальные образцы биполярных ионообменных мембран, изготовленных путем нанесения на анионообменную мембрану-подложку с четвертичными аммониевыми группами МА-41 жидкого сульфокатионообменника ЛФ-4СК, содержащего бентонитовые глины, обработанные стеариновой кислотой. Изучено влияние количества вносимого бентонита (1, 2, 3% по мас.) на характеристики мембран. Входящие в состав бентонита кремниевые и гидроксильные группы ускоряют диссоциацию молекул воды, а значит, увеличивают концентрацию водородных и гидроксильных ионов при проведении биполярного электролиза. Поверхностное модифицирование частиц бентонита стеариновой кислотой улучшает диспергирование глины в растворе полимера. Проведено сравнение физико-механических характеристик экспериментальных ионообменных мембран, содержащих бентонит, обработанный стеариновой кислотой, с мембраной, содержащей природный необработанный бентонит. Определены полная обменная емкость, плотность, влагоемкость, а также прочность на разрыв и относительное удлинение. Введение гидрофобизатора в мембрану приводит к уменьшению влагосодержания, росту полной обменной емкости и плотности катионообменного слоя по сравнению с мембраной, содержащей бентонит в исходном виде. Проведена конверсия сульфата натрия (концентрация 0,5 моль/дм<sup>3</sup>) с экспериментальными биполярными ионообменными мембранами. Применение биполярной мембраны, содержащей в катионообменном слое бентонит, обработанный стеариновой кислотой (3%), приводит к увеличению производительности процесса и снижению энергетических затрат по сравнению с промышленно выпускаемой гетерогенной ионообменной мембраной с аналогичными функциональными группами и не содержащей каталитические добавки. Предложена схема получения экспериментальных биполярных мембран, состоящая из стадий: подготовка бентонита; обработка бентонита стеариновой кислотой; подготовка анионообменной мембраны-подложки МА-41; нанесение катионообменного слоя на мембрану-подложку.*

**Ключевые слова:** электролиз, биполярная мембрана, бентонит, гидрофобизатор, стеариновая кислота, сульфат натрия, кислота, щелочь

### Для цитирования:

Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б., Белоусов П.Е., Тимкова А.В. Влияние гидрофобизатора на свойства экспериментальных бентонит-содержащих биполярных мембран. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 120–127. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6686.

### For citation:

Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B., Belousov P.E., Timkova A.V. Influence of a hydrophobizer on the properties of experimental bentonite-containing bipolar membranes. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 120–127. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6686.

## INFLUENCE OF A HYDROPHOBIZER ON THE PROPERTIES OF EXPERIMENTAL BENTONITE-CONTAINING BIPOLAR MEMBRANES

S.I. Niftaliev, O.A. Kozaderova, K.B. Kim, P.E. Belousov, A.V. Timkova

Sabukhi I. Niftaliev (ORCID 0000-0001-7887-3061), Olga A. Kozaderova (ORCID 0000-0002-8135-5801), Kseniya B. Kim (ORCID 0000-0001-5564-8267)\*, Anna V. Timkova (ORCID 0000-0003-0630-2993)

Department of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Revolution ave., 19, Voronezh, 394036, Russia

E-mail: kmkseniya@yandex.ru \*

Petr E. Belousov (ORCID 0000-0002-2657-5828)

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Biochemistry, Russian Academy of Sciences, Staromonetny per., 35, Moscow, 119017, Russia

*Experimental samples of bipolar ion-exchange membranes were obtained by applying liquid sulfonation exchanger LF-4SK containing bentonite clays treated with stearic acid to an anion-exchange membrane-substrate with quaternary ammonium groups MA-41. The effect of the amount of added bentonite (1, 2, 3 wt%) on the characteristics of membranes was studied. Silicon and hydroxyl of the included bentonite accelerate the dissociation of water molecules, which leads to increasing the concentration of hydrogen and hydroxyl ions during bipolar electro dialysis. Surface modification of bentonite particles with stearic acid improves the dispersion of the clay in the polymer solution. The physico-mechanical characteristics of experimental ion-exchange membranes containing bentonite treated with stearic acid are compared with a membrane containing natural untreated bentonite. The total exchange capacity, density, moisture capacity, as well as tensile strength and relative elongation were determined. The injection of a hydrophobizer into the membrane leads to a decrease in moisture content, an increase in the total exchange capacity and density of the cation-exchange layer compared to a membrane containing bentonite in its original form. The conversion of sodium sulfate (concentration 0.5 mol/dm<sup>3</sup>) was carried out with experimental bipolar ion-exchange membranes. The use of a bipolar membrane containing bentonite treated with stearic acid (3%) in the cation-exchange layer leads to an increase in the productivity of the process and a decrease in energy costs compared to a commercially available heterogeneous ion-exchange membrane with similar functional groups and not containing catalytic additives. A scheme for obtaining experimental bipolar membranes is proposed, which consists of the following stages: preparation of bentonite; treatment of bentonite with stearic acid; preparation of anion-exchange membrane-substrate MA-41; coating the membrane-substrate with of a cation-exchange layer.*

**Key words:** electro dialysis, bipolar membrane, bentonite, water repellent, stearic acid, sodium sulfate, acid, alkali

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительно вырос интерес промышленных предприятий к экологически безопасным электро мембранным процессам. Так, например, электро диализ с биполярными мембранами позволяет проводить безреагентную конверсию солевых растворов с получением кислоты и щелочи [1-5]. Производительность процесса во многом определяется свойствами применяемой биполярной мембраны. Одним из способов, улучшающих электро химические характеристики этих мембран, является их модифицирование пу-

тем введения каталитически активных веществ по отношению к реакции диссоциации воды [6-15]. В работах [16, 17] доказано, что вещества, содержащие силикатные и гидроксильные группы, способны ускорить диссоциацию воды и повысить производительность процесса.

Представляет интерес возможность исследования в качестве неорганического допанта бентонита, состоящего в основном из минерала монтмориллонита (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), обладающего хорошими сорбционными свойствами, высокой удельной поверхностью, пористостью и термостойкостью. Однако из-за гидрофильной природы гли-

ны ее поверхность необходимо обрабатывать, что позволит увеличить совместимость наполнителя с молекулами полимера. С целью создания гидрофобной поверхности часто используются жирные кислоты, такие как олеиновая, стеариновая, пальмитиновая [18-22]. Учитывая стоимость стеариновой кислоты, ее невысокую температуру плавления, простоту нанесения на поверхность, повышенную поверхностную активность среди рассмотренных соединений, стеариновая кислота была выбрана в качестве модифицирующей добавки для придания гидрофобных свойств бентониту.

В работах [23-28] показано, что добавление в полимерную матрицу наполнителя, обработанного стеариновой кислотой, улучшает механические, термические и реологические свойства полученных композитов. Физическая сорбция стеариновой кислоты на поверхности бентонита [29, 30] уменьшает водопоглощение, предотвращает агломерацию частиц наполнителя и снижает поверхностную энергию, что приводит к повышению диспергирования частиц бентонита в растворе жидкого сульфополимера.

Цель работы – изучение влияния гидрофобизирующего агента (стеариновой кислоты) на физико-механические свойства мембран, оценка электрохимических характеристик полученных экспериментальных бентонит-содержащих биполярных мембран в процессе конверсии сульфата натрия.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Биполярную ионообменную мембрану получали путем нанесения на исходную анионообменную мембрану с четвертичными аммониевыми группами МА-41 жидкого сульфополимера ЛФ-4СК (5% мас. в растворе диметилформамида), содержащего частицы бентонита (Даш-Салахлинское месторождение, Азербайджан) в исходном виде и обработанного стеариновой кислотой (1, 2, 3% по мас.).

Процесс получения мембран состоит из нескольких стадий: подготовка бентонита; обработка бентонита стеариновой кислотой; подготовка анионообменной мембраны-подложки МА-41; нанесение катионообменного слоя на МА-41 (рис.1). На начальном этапе из предварительно высушенной (до остаточной влажности менее 10%) и измельченной бентонитовой глины готовится водная суспензия, в которую при постоянном перемешивании добавляют стеариновую кислоту. Экспериментально получено, что для полного распределения кислоты на поверхности бентонита процесс необходимо проводить при темпера-

туре 70 °С в течение 2 ч. Далее бентонит отмывают от избытка стеариновой кислоты и высушивают. Полученный бентонит, обработанный стеариновой кислотой, добавляют в раствор жидкого катионообменника ЛФ-4СК. После полного распределения глины в сульфополимере полученную суспензию наносят на мембрану-подложку МА-41. Толщина мембраны-подложки в набухшем состоянии составляла  $530 \pm 5$  мкм, толщина пленки ЛФ-4СК –  $70 \pm 5$  мкм.

Исследуемые экспериментальные биполярные мембраны маркировались следующим образом: МБ<sub>БТ</sub> – биполярная ионообменная мембрана, в катионообменный слой которой добавлен исходный бентонит 3% мас. (при добавлении бентонита более 3% мас. улучшение свойств не наблюдалось); МБ<sub>СТ1</sub>, МБ<sub>СТ2</sub>, МБ<sub>СТ3</sub> – биполярные ионообменные мембраны, в катионообменный слой которых добавлен 1%, 2% и 3% бентонита, обработанного стеариновой кислотой, соответственно.

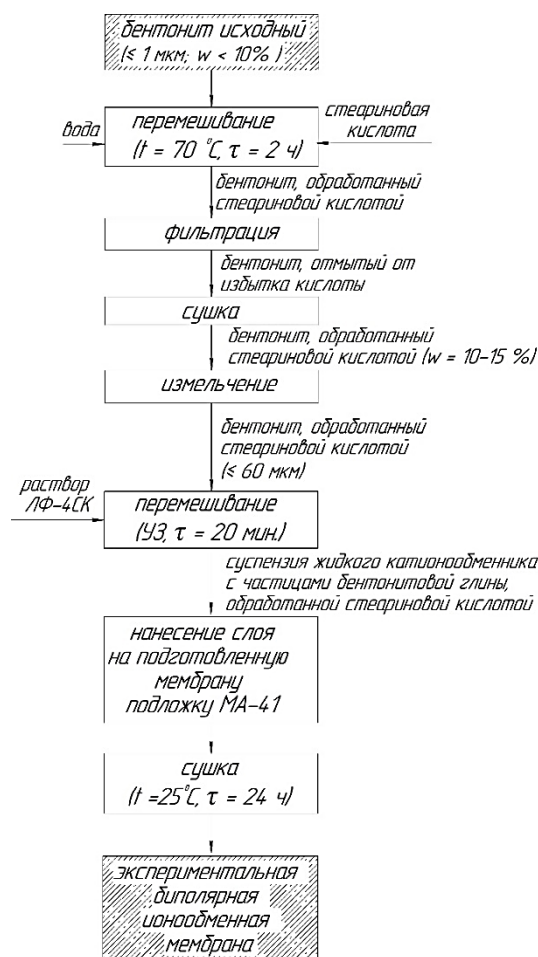


Рис. 1. Схема получения экспериментальной бентонит-содержащей биполярной мембраны  
 Fig. 1. Scheme for obtaining an experimental bentonite-containing bipolar membrane

Для определения физико-химических характеристик экспериментальных образцов применяли стандартные методы исследования [31]. Такие показатели, как полная обменная емкость, плотность и влагоемкость, определяли только для катионообменного слоя биполярной мембраны. Для этого отдельно готовили образцы катионообменной мембраны, состоящие из жидкого сульфополимера ЛФ-4СК с частицами необработанного бентонита (3% по мас.) и бентонита, обработанного стеариновой кислотой (1, 2, 3% по мас.).

Измерение полной обменной емкости ( $q_{\text{наб.}}$ , ммоль/г) позволяет оценить количество функциональных групп на массу набухшей бентонит-модифицированной катионообменной мембраны. Влагосодержание мембран ( $X$ , %) определяли гравиметрическим методом. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии гидрофобного агента на влагоемкость катионообменного слоя. Плотность ( $\rho_m$ , кг/м<sup>3</sup>) полученных мембран измеряли пикнометрическим методом [34].

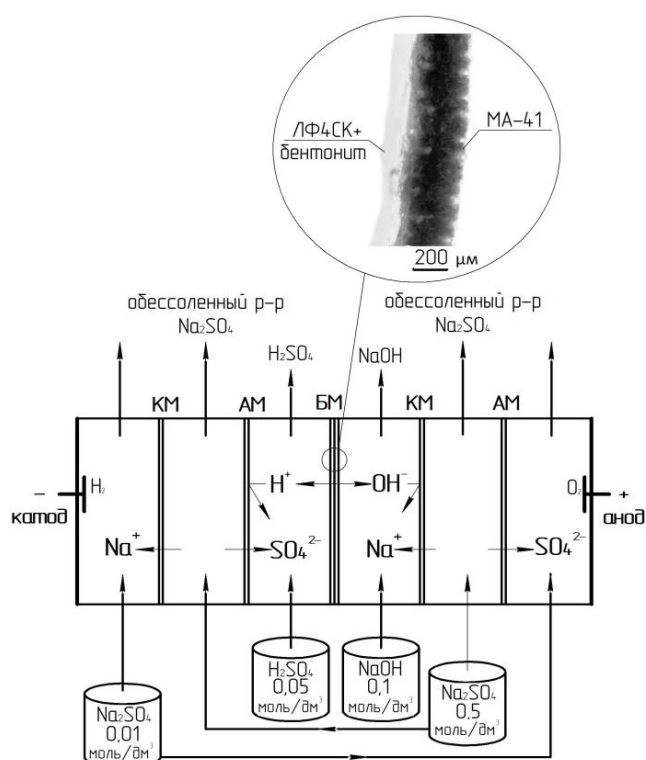


Рис. 2. Схема электродиализной ячейки для биполярного электродиализа сульфата натрия: КМ – катионообменная мембрана, АМ – анионообменная мембрана, БМ – биполярная мембрана. (Микрофотография мембраны получена на оптическом микроскопе Levenhuk 625, камера M1400 Plus)  
 Fig. 2. Scheme of an electro-dialysis cell for bipolar electro-dialysis of sodium sulfate: КМ - cation exchange membrane, АМ - anion exchange membrane, БМ - bipolar membrane. (The micrograph of the membrane was obtained with a Levenhuk 625 optical microscope, M1400 Plus camera)

Прочностные характеристики экспериментальных образцов биполярных мембран измеряли на разрывной машине РМ-50 [31]. Метод основан на растяжении мембраны со скоростью деформирования 100 мм/мин для определения прочности на разрыв ( $\sigma$ , МПа) и относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon$ , %).

Оценку эффективности полученных бентонит-содержащих биполярных мембран в сравнении с экспериментальным образцом МБ<sub>БТ</sub> проводили при электродиализной конверсии сульфата натрия (0,5 моль/дм<sup>3</sup>) в электродиализаторе проточного типа (рис. 2). В качестве монополярных мембран использовали RalexСМН-РР и Ralex АМН-РР (производство МЕГА, Чехия [36]).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ экспериментальных результатов измерения характеристик ионообменных мембран, приведенных в табл. 1, позволяет сделать вывод, что добавление частиц бентонита, обработанного стеариновой кислотой, приводит к росту обменной емкости и плотности катионообменника по сравнению с катионообменником, не обработанным бентонитом ( $q_{\text{наб.}} = 1,25 \pm 0,13$  ммоль/г;  $\rho_m = 0,40 \pm 0,04$  кг/м<sup>3</sup>;  $X = 26,2 \pm 0,26\%$ ). При добавлении в катионообменный слой бентонита, содержащего гидрофобизирующий агент (1-3% по мас.), прочность мембран и относительное удлинение при разрыве не меняется по сравнению с МБ<sub>БТ</sub> ( $\sigma = 13,07 \pm 0,13$  МПа;  $\epsilon = 19,39 \pm 0,19\%$ ). Для промышленного образца гетерогенной ионообменной мембраны МБ-2, состоящей из катионообменника с сульфогруппами и анионообменника с четвертичными аммониевыми группами, значение прочности на разрыв составляет  $9,27 \pm 0,09$  МПа, а относительное удлинение –  $19,04 \pm 0,19\%$ .

Результаты электродиализа сульфата натрия с биполярной мембраной, полученной путем нанесения на анионообменную мембрану-подложку МА-41 слоя жидкого катионообменника ЛФ-4СК с частицами бентонита, представлены на рис. 3 и 4. Анализ графических зависимостей показывает, что наилучшие значения получены при введении в катионообменный слой мембраны 3% мас. глины, обработанной стеариновой кислотой (МБ<sub>СТЗ</sub>), при этом производительность мембраны увеличилась по  $\text{H}^+$  в 1,6 раза и по  $\text{OH}^-$  в 2 раза, а энергетические затраты уменьшились в 2 раза по сравнению с МБ<sub>БТ</sub> (табл. 2). МБ<sub>СТЗ</sub> показывает лучшие характеристики, чем промышленно выпускаемая мембрана МБ-2, имеющая аналогичные функциональные группы, но не содержащая каталитических добавок.

Таблица 1

Характеристики ионообменных мембран  
Table 1. Characteristics of ion exchange membranes

Катионообменный слой биполярной мембраны			
	МБ <sub>СТ1</sub>	МБ <sub>СТ2</sub>	МБ <sub>СТ3</sub>
q <sub>наб.</sub> , ммоль/г	1,32±0,13	1,83±0,18	1,86±0,19
ρ <sub>м</sub> , кг/м <sup>3</sup>	0,76±0,07	1,25±0,13	1,52±0,15
X, %	24,40± 0,24	19,44± 0,19	10,22± 0,10
Биполярные мембраны			
	МБ <sub>СТ1</sub>	МБ <sub>СТ2</sub>	МБ <sub>СТ3</sub>
σ, МПа	13,16±0,13	13,31±0,13	13,49±0,13
ε, %	18,72±0,19	19,50±0,20	19,65±0,20

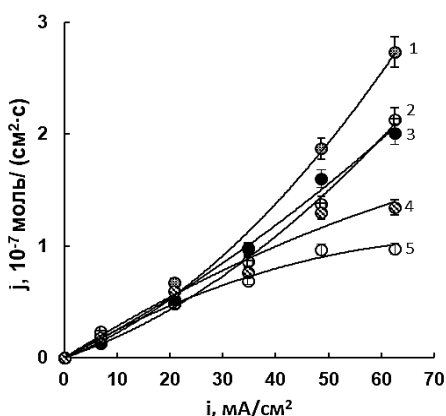


Рис. 3. Зависимость потоков ионов H<sup>+</sup> (а), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для МБ-2 и экспериментальных образцов с добавлением в катионообменный слой стеариновой кислоты: 1 – МБ<sub>СТ3</sub>, 2- МБ<sub>СТ2</sub>, 3 – МБ<sub>БГ</sub>, 4 – МБ<sub>СТ1</sub>, 5 – МБ-2

Fig. 3. Dependence of the fluxes of H<sup>+</sup> ions (a) generated in a bipolar membrane on the current density for MB-2 and experimental samples with the addition of stearic acid to the cation-exchange layer: 1 – МБ<sub>СТ3</sub>, 2- МБ<sub>СТ2</sub>, 3 – МБ<sub>БГ</sub>, 4 – МБ<sub>СТ1</sub>, 5 – МБ-2

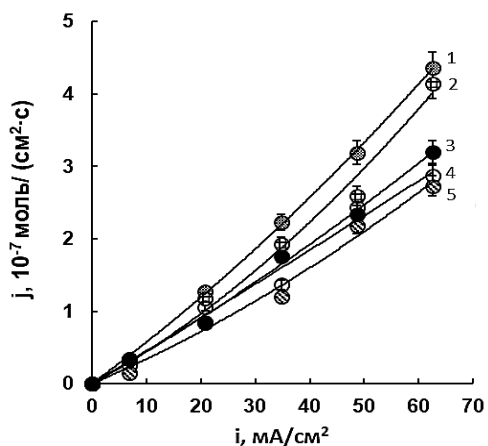


Рис. 4. Зависимость потоков ионов ОН<sup>-</sup>, генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для МБ-2 и экспериментальных образцов с добавлением в катионообменный слой стеариновой кислоты: 1 – МБ<sub>СТ3</sub>, 2- МБ<sub>СТ2</sub>, 3 – МБ<sub>БГ</sub>, 4 – МБ-2, 5 – МБ<sub>СТ1</sub>  
Fig. 4. Dependence of the fluxes of ОН<sup>-</sup> ions generated in a bipolar membrane on the current density for MB-2 and experimental samples with the addition of stearic acid to the cation-exchange layer: 1 – МБ<sub>СТ3</sub>, 2- МБ<sub>СТ2</sub>, 3 – МБ<sub>БГ</sub>, 4 – МБ-2, 5 – МБ<sub>СТ1</sub>

Таблица 2

Результаты биполярного электролиза (при плотности тока 62,5 мА/см<sup>2</sup>)  
Table 2. Results of bipolar electrolysis (at a current density of 62.5 mA/cm<sup>2</sup>)

Мембрана	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	η, %	W, кВт·ч/кг	P, моль/(м <sup>2</sup> ·ч)
МБ <sub>БГ</sub>	26,44	66,01	3,08
МБ <sub>СТ1</sub>	20,76	93,77	2,42
МБ <sub>СТ2</sub>	32,93	40,07	3,84
МБ <sub>СТ3</sub>	42,22	33,99	4,92
МБ-2	15,11	62,20	3,52
Мембрана	NaOH		
	η, %	W, кВт·ч/кг	P, моль/(м <sup>2</sup> ·ч)
МБ <sub>БГ</sub>	32,43	53,60	7,56
МБ <sub>СТ1</sub>	42,17	56,53	9,83
МБ <sub>СТ2</sub>	63,97	25,27	14,92
МБ <sub>СТ3</sub>	67,23	26,15	15,68
МБ-2	44,32	52,10	14,52

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о перспективности применения биполярных ионообменных мембран, содержащих частицы гидрофобного бентонита, для получения кислоты и щелочи при конверсии солевых растворов.

ВЫВОДЫ

Получены биполярные мембраны, содержащие в катионообменном слое бентонит, обработанный стеариновой кислотой.

Исследовано влияние гидрофобизатора – стеариновой кислоты – на физико-химические свойства мембран и их характеристики в процессе электролиза. Введение стеариновой кислоты (3% по мас.) приводит к уменьшению влагосодержания (в 2,56 раза), росту полной обменной емкости (в 1,5 раза) и плотности катионообменного слоя (в 3,8 раза) по сравнению с мембраной, содержащей бентонит в исходном виде. Добавление в катионообменный слой 1-3% по мас. бентонита, обработанного стеариновой кислотой, не изменяет прочностные характеристики экспериментальной мембраны по сравнению с мембраной, содержащей природный бентонит в исходном виде.

Оценку влияния бентонита, обработанного стеариновой кислотой, на процесс генерации биполярной мембраной Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> - ионов проводили при конверсии сульфата натрия в кислоту и щелочь. Добавление стеариновой кислоты (3% мас.) приводит к увеличению производительности процесса, выхода по току и уменьшению энергетических затрат по сравнению с биполярной мембраной, содержащей необработанный бентонит.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-685.2021.1.3).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the grant of the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists - candidates of science (MK-685.2021.1.3).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

- Козадерова О.А., Нифталиев С.И., Ким К.Б.** Применение биполярных мембран МБ-2, модифицированных гидроксидом хрома (III), для конверсии сульфата натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 30-36. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5811.
- Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б.** Применение биполярного электролиза с модифицированными мембранами при очистке хромсодержащих сточных вод гальванического производства. *Экология и пром-сть России*. 2021. Т. 25. № 10. С. 4-9. DOI: 10.18412/1816-0395-2021-10-4-9.
- Eswaraswamy B., Mandal P., Goel P., Chandra A., Chattopadhyay S.** Intricacies of caustic production from industrial green liquor using bipolar membrane electrodialysis. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 3. P. 107628–107839. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107628.
- Sun Y., Wang Y., Peng Z., Liu Y.** Treatment of high salinity sulfanilic acid wastewater by bipolar membrane electrodialysis. *Separat. Purificat. Technol.* 2022. V. 281. N 15. P. 119842. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119842.
- Xia C., Xinyu R., Kentish S., Li G., Tongwen X., George C.** Production of Lithium Hydroxide by Electrodialysis with Bipolar Membranes. *Separat. Purificat. Technol.* 2021. V. 274. P. 119026. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119026.
- Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Ганыч В.В.** Влияние нерастворимых гидроксидов металлов на скорость реакции диссоциации воды на катионообменной мембране. *Электрохимия*. 1994. Т. 30. № 12. С. 1458–1461.
- Мельников С.С., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.** Влияние гидроксидов d-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах. *Мембраны и мембран. технол.* 2011. Т. 1. № 2. С. 149-156.
- Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Алпатова Н.В.** Влияние гидроксидов тяжелых металлов на диссоциацию воды в биполярной мембране. *Науч. журн. КубГАУ*. 2015. Т. 114. № 10. С. 275- 287.
- Xue Y.H., Fu R.Q., Fu Y., Xun, Xu T.W.** Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. V. Effect of silver halide and its dope in gelatin on water dissociation at the interface of a bipolar membrane. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 298. P. 313-320. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.11.049.
- Simons R.** Water splitting in ion exchange membranes. *Electrochim. Acta.* 1985. V. 30. N 3. P. 275-282. DOI: 10.1016/0013-4686(85)80184-5.
- Peng F., Peng Sh., Huang Ch, Xu T.** Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl<sub>3</sub>. *J. Membrane Sci.* 2008. V. 322. P. 122–127. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.027.
- Liu Y., Chen J., Chen R., Zhou T., Ke C., Chen X.** Effects of multi-walled carbon nanotubes on bipolar membrane properties. *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 203. P. 259-265. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.068.
- Kozaderova O.A., Niftaliev S.I., Kim K.B.** Application of bipolar membranes mb-2 modified by chromium (III) hydroxide for sodium sulfate conversion process. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 3. P. 30-36 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5811.
- Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B.** Application of Bipolar Electrodialysis with Modified Membranes for the Purification of Chromic Wastewater from Galvanic Production. *Ekologiya Prom. Rossii*. 2021. V. 25. N 10. P. 4-9 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2021-10-4-9.
- Eswaraswamy B., Mandal P., Goel P., Chandra A., Chattopadhyay S.** Intricacies of caustic production from industrial green liquor using bipolar membrane electrodialysis. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 3. P. 107628–107839. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107628.
- Sun Y., Wang Y., Peng Z., Liu Y.** Treatment of high salinity sulfanilic acid wastewater by bipolar membrane electrodialysis. *Separat. Purificat. Technol.* 2022. V. 281. N 15. P. 119842. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119842.
- Xia C., Xinyu R., Kentish S., Li G., Tongwen X., George C.** Production of Lithium Hydroxide by Electrodialysis with Bipolar Membranes. *Separat. Purificat. Technol.* 2021. V. 274. P. 119026. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119026.
- Shel'deshov N.V., Zabolotskiy V.I., Ganych V.V.** The effect of insoluble metal hydroxides on the rate of water dissociation reaction on the cation-exchange membrane. *Elektrokhimiya*. 1994. V. 30. N 12. P. 1458–1461 (in Russian)
- Mel'nikov S.S., Shapovalova O.V., Shel'deshov N.V., Zabolotskiy V.I.** The influence of hydroxides of d-metals on the dissociation of water in bipolar membranes. *Membrany Membrane. Tekhnol.* 2011. V. 1. N 2. P. 149-156 (in Russian).
- Shel'deshov N.V., Zabolotskiy V.I., Alpatova N.V.** The influence of heavy metal hydroxides on the dissociation of water in a bipolar membrane. *Nauch. Zhurn. KubGAU*. 2015. V. 114. N 10. P. 1-13 (in Russian).
- Xue Y.H., Fu R.Q., Fu Y., Xun, Xu T.W.** Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. V. Effect of silver halide and its dope in gelatin on water dissociation at the interface of a bipolar membrane. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 298. P. 313-320. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.11.049.
- Simons R.** Water splitting in ion exchange membranes. *Electrochim. Acta.* 1985. V. 30. N 3. P. 275-282. DOI: 10.1016/0013-4686(85)80184-5.
- Peng F., Peng Sh., Huang Ch, Xu T.** Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl<sub>3</sub>. *J. Membrane Sci.* 2008. V. 322. P. 122–127. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.027.
- Liu Y., Chen J., Chen R., Zhou T., Ke C., Chen X.** Effects of multi-walled carbon nanotubes on bipolar membrane properties. *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 203. P. 259-265. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.068.

13. **Martínez R.J., Farrell J.** Water splitting activity of oxygen-containing groups in graphene oxide catalyst in bipolar membranes. *Comput. Theor. Chem.* 2019. V. 1164. P. 112556. DOI: 10.1016/j.comptc.2019.112556.
14. **Manohar M., Das A.K., Shahi V.K.** Efficient bipolar membrane with functionalized graphene oxide interfacial layer for water splitting and converting salt into acid/base by electro dialysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 1129-1136. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03885.
15. **Kozaderova O.A.** Electrochemical characterization of an MB-2 bipolar membrane modified by nanosized chromium(III) hydroxide. *Nanotechnol. Russia.* 2018. V. 13. P. 508-515. DOI: 10.1134/S1995078018050075.
16. **Kang M. S., Choi Y., Lee H., Moon S.** Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes; I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 273. N 2. P. 523-532. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.01.050.
17. **Kang M. S., Choi Y., Moon S.** Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. II. Optimal contents of inorganic substances in preparing bipolar membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 273. P. 533-539. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.01.051.
18. **Abd El-Hakim A.A., Badran A.S., Essawy H.A.** The Effect of Surface Treatment of Bentonite on the Mechanical Properties of Polypropylene-Bentonite Composites. *Polymer-Plastics Technol. Eng.* 2004. V. 43. P. 555-569. DOI: 10.1081/PPT-120029980.
19. **Othman N., Ismail H., Mariatti M.** Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. *Polym. Degrad. Stabil.* 2006. V. 91. N 8. P. 1761-1774. DOI: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2005.11.022.
20. **Mihajlović Slavica R., Vučinić Dušica R., Sekulić Živko T., Milićević Sonja Z., Kolonja Božo M.** Mechanism of stearic acid adsorption to calcite. *Powder Technol.* 2013. V. 245. P. 208-216. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.04.041.
21. **Patti A., Hubert L., Anatoli S., Domenico A., Cassagnau P.** The universal usefulness of stearic acid as surface modifier: applications to the polymer formulations and composite processing. *J. Indust. Eng. Chem.* 2021. V. 96. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.01.024.
22. **Rothon R.N.** Particulate fillers for polymers. Rapra Technology Ltd. 2008. 560 p.
23. **Gonzalez L., Lozano-Ramirez T., Morales-Cepeda A.B.** Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Using Stearic Acid as Both an Interface and a Clay Surface Modifier. *Polym. Compos.* 2014. V. 35 (1). DOI: 10.1002/pc.22627.
24. **Morales-Cepeda A.B., Lozano-Ramirez T., Navarro-Pardo F., Lafleur P.G.** Mechanical and rheological properties of polypropylene/bentonite composites with stearic acid as an interface modifier. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. DOI: 10.1002/app.42264.
25. **Перегудов Ю.С., Нифталиев С.И., Корчагин В.И., Лыгина Л.В., Богунов С.И., Малявина Ю.М.** Энтальпия взаимодействия гидрофобного мела с водой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 42-44.
13. **Martínez R.J., Farrell J.** Water splitting activity of oxygen-containing groups in graphene oxide catalyst in bipolar membranes. *Comput. Theor. Chem.* 2019. V. 1164. P. 112556. DOI: 10.1016/j.comptc.2019.112556.
14. **Manohar M., Das A.K., Shahi V.K.** Efficient bipolar membrane with functionalized graphene oxide interfacial layer for water splitting and converting salt into acid/base by electro dialysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 1129-1136. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03885.
15. **Kozaderova O.A.** Electrochemical characterization of an MB-2 bipolar membrane modified by nanosized chromium(III) hydroxide. *Nanotechnol. Russia.* 2018. V. 13. P. 508-515. DOI: 10.1134/S1995078018050075.
16. **Kang M. S., Choi Y., Lee H., Moon S.** Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes; I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 273. N 2. P. 523-532. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.01.050.
17. **Kang M. S., Choi Y., Moon S.** Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. II. Optimal contents of inorganic substances in preparing bipolar membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 273. P. 533-539. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.01.051.
18. **Abd El-Hakim A.A., Badran A.S., Essawy H.A.** The Effect of Surface Treatment of Bentonite on the Mechanical Properties of Polypropylene-Bentonite Composites. *Polymer-Plastics Technol. Eng.* 2004. V. 43. P. 555-569. DOI: 10.1081/PPT-120029980.
19. **Othman N., Ismail H., Mariatti M.** Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. *Polym. Degrad. Stabil.* 2006. V. 91. N 8. P. 1761-1774. DOI: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2005.11.022.
20. **Mihajlović Slavica R., Vučinić Dušica R., Sekulić Živko T., Milićević Sonja Z., Kolonja Božo M.** Mechanism of stearic acid adsorption to calcite. *Powder Technol.* 2013. V. 245. P. 208-216. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.04.041.
21. **Patti A., Hubert L., Anatoli S., Domenico A., Cassagnau P.** The universal usefulness of stearic acid as surface modifier: applications to the polymer formulations and composite processing. *J. Indust. Eng. Chem.* 2021. V. 96. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.01.024.
22. **Rothon R.N.** Particulate fillers for polymers. Rapra Technology Ltd. 2008. 560 p.
23. **Gonzalez L., Lozano-Ramirez T., Morales-Cepeda A.B.** Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Using Stearic Acid as Both an Interface and a Clay Surface Modifier. *Polym. Compos.* 2014. V. 35 (1). DOI: 10.1002/pc.22627.
24. **Morales-Cepeda A.B., Lozano-Ramirez T., Navarro-Pardo F., Lafleur P.G.** Mechanical and rheological properties of polypropylene/bentonite composites with stearic acid as an interface modifier. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. DOI: 10.1002/app.42264.
25. **Peregudov Yu.S., Niftaliev S.I., Korchagin V.I., Lygina L.V., Bogunov S.I., Malyavina Yu.M.** Enthalpy of interaction of hydrophobic chalk with water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2012. V. 55. N 5. P. 42-44 (in Russian).

26. **Gou J., Zhang L., Li C.** A new method combining modification of montmorillonite and crystal regulation to enhance the mechanical properties of polypropylene. *Polymer Testing*. 2020. V. 82. P. 106236. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106236.
27. **Demirbas A., Sari A., Isildak O.** Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. *J. Hazard. Mat.* 2006. V. 135. P. 226-331. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.056.
28. **Hernandez Y., Lozano T., Morales A. B., Navarro-Pardo F., Lafleur P.G., Sanchez-Valdes S., Martinez-Colunga G., Morales-Zamudio L., Lira-Gomez P.** Improvement of toughness properties of polypropylene filled with nanobentonite using stearic acid as interface modifier. *J. Compos. Mater.* 2016. V. 51 (3). P. 373 – 380. DOI: 10.1177/0021998316644852.
29. **Nguyen T.T., Nguyen V.K., Pham T.T.H., Pham T.T., Nguyen T.D.** Effects of Surface Modification with Stearic Acid on the Dispersion of Some Inorganic Fillers in PE Matrix. *J. Compos. Sci.* 2021. V. 5. N 270. DOI: 10.3390/jcs5100270.
30. **Eteläaho P., Haveri S., Järvelä P.** Comparison of the morphology and mechanical properties of unmodified and surface-modified nanosized calcium carbonate in a polypropylene matrix. *Polym. Compos.* 2011. V. 32. P. 464-471. DOI: 10.1002/pc.21065.
31. **Конonenко Н.А., Демина О.А., Лоза Н.В.** Мембранная электрохимия. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та. 2017. 290 с.
32. АО «МЕГА», <http://www.mpline.ru/oborudovanie/membrany/>.
26. **Gou J., Zhang L., Li C.** A new method combining modification of montmorillonite and crystal regulation to enhance the mechanical properties of polypropylene. *Polymer Testing*. 2020. V. 82. P. 106236. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106236.
27. **Demirbas A., Sari A., Isildak O.** Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. *J. Hazard. Mat.* 2006. V. 135. P. 226-331. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.056.
28. **Hernandez Y., Lozano T., Morales A. B., Navarro-Pardo F., Lafleur P.G., Sanchez-Valdes S., Martinez-Colunga G., Morales-Zamudio L., Lira-Gomez P.** Improvement of toughness properties of polypropylene filled with nanobentonite using stearic acid as interface modifier. *J. Compos. Mater.* 2016. V. 51 (3). P. 373 – 380. DOI: 10.1177/0021998316644852.
29. **Nguyen T.T., Nguyen V.K., Pham T.T.H., Pham T.T., Nguyen T.D.** Effects of Surface Modification with Stearic Acid on the Dispersion of Some Inorganic Fillers in PE Matrix. *J. Compos. Sci.* 2021. V. 5. N 270. DOI: 10.3390/jcs5100270.
30. **Eteläaho P., Haveri S., Järvelä P.** Comparison of the morphology and mechanical properties of unmodified and surface-modified nanosized calcium carbonate in a polypropylene matrix. *Polym. Compos.* 2011. V. 32. P. 464-471. DOI: 10.1002/pc.21065.
31. **Kononenko N.A., Demina O.A., Loza N.V.** Membrane electrochemistry. Krasnodar: Izd. Kuban. gos. univ. 2017. 290 p. (in Russian).
32. АО «МЕГА», <http://www.mpline.ru/oborudovanie/membrany/> (in Russian).

Поступила в редакцию 06.06.2022  
Принята к опубликованию 28.06.2022

Received 06.06.2022  
Accepted 28.06.2022