

**ПРИМЕНЕНИЕ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАН МБ-2,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИДОМ ХРОМА (III),
ДЛЯ КОНВЕРСИИ СУЛЬФАТА НАТРИЯ**

О.А. Козадерова, С.И. Нифталиев, К.Б. Ким

Ольга Анатольевна Козадерова, Сабухи Ильич Нифталиев, Ксения Борисовна Ким*

Кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежского государственного университета инженерных технологий, просп. Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036

E-mail: kmkseniya@yandex.ru

Реализован процесс конверсии сульфата натрия методом электродиализа с применением bipolar мембран МБ-2, модифицированных гидроксидом хрома. Модифицирование приводит к заметному снижению напряжения разложения воды в bipolar области мембраны, а также позволяет получать более высокие концентрации кислоты и щелочи, сравнимые с концентрациями этих продуктов, полученных с использованием мембран МБ-3 и Fumaser FBM. Исследование модифицированных мембран, эксплуатируемых в режиме генерации H^+ и OH^- - ионов в электродиализаторе в течение 50 ч периодической работы показало увеличение на поверхности образцов содержания хрома и кислорода, что может быть связано с поверхностной сегрегацией гидроксида хрома. Однако это не приводит к заметным изменениям электрохимических свойств модифицированной мембраны, что подтверждается воспроизводимостью вольтамперных характеристик, неизменностью выхода по току кислоты и основания с течением времени эксплуатации, а также небольшими изменениями спектров электрохимического импеданса: МБ-2-М после конверсии сульфата натрия имеет более низкое электросопротивление как монополярных слоев, так и bipolar области, чем не модифицированная мембрана, что позволяет говорить об устойчивости модифицированного образца. Максимально возможные концентрации серной кислоты и гидроксида натрия, которые были получены с применением модифицированных мембран при конверсии сульфата натрия с исходной концентрацией 0,5 моль/дм³, составили 0,48 и 1,10 моль/дм³ соответственно при проведении процесса в режиме рецикла в условиях, когда солевой раствор и растворы кислоты и основания подаются в аппарат с разной скоростью.

Ключевые слова: электродиализ, bipolar мембрана, модифицирование, гидроксид хрома, сульфат натрия, кислота, щелочь

**APPLICATION OF BIPOLAR MEMBRANES MB-2 MODIFIED BY
CHROMIUM (III) HYDROXIDE FOR SODIUM SULFATE CONVERSION PROCESS**

O.A. Kozaderova, S. I. Niftaliyev, K.B. Kim

Olga A. Kozaderova, Sabukhi I. Niftaliyev, Kseniya B. Kim *

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

E-mail: kmkseniya@yandex.ru

The conversion process of sodium sulfate by electro dialysis with the application of bipolar membranes MB-2 modified with chromium (III) hydroxide has been realized. The modification leads to a noticeable decrease in the water decomposition voltage in the bipolar region of the membrane, and also allows obtaining higher concentrations of acid and alkali, comparable to the concentrations of these products obtained using MB-3 and Fumasep FBM membranes. The investigation of the modified membranes operated under H^+ and OH^- ions generation mode in an electro dialysis unit for 50 h of discontinuous operation has revealed the concentration increase in chromium and oxygen at the surface of the test samples, which can be ascribed to chromium (III) hydroxide surface segregation. However, it does not result in major changes of electrochemical properties of the modified membrane. This is confirmed by reproducibility of current-voltage characteristics, by stability of acid current efficiency during exploitation, as well as by minor changes in electrochemical impedance spectrum: after the conversion of sodium sulfate the MB-2-M membrane has a lower electrical resistance of both bipolar region and monopolar layers than the unmodified membrane, which suggests the stability of the modified sample. The maximum sulfuric acid and sodium hydroxide concentrations obtained in the recycling mode of the process of 0.5 mol/dm^3 sodium sulfate conversion with the modified membranes application are 0.48 and 1.10 mol/dm^3 when the salt solution and acid solutions are put into the unit with varied rate.

Key words: electro dialysis, bipolar membrane, modification, chromium hydroxide, sodium sulfate, acid, alkali

Для цитирования:

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

For citation:

Kozaderova O.A., Niftaliyev S. I., Kim K.B. application of bipolar membranes MB-2 modified by chromium (III) hydroxide for sodium sulfate conversion process. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 3. P. 30–36

ВВЕДЕНИЕ

Сточные воды многих предприятий целлюлозно-бумажной, горно-обогатительной, металлургической, химической промышленности характеризуются высоким содержанием сульфатов (до 10 г/дм^3) [1-5]. Перспективным способом дополнительной переработки сульфатсодержащих растворов может служить электролиз с биполярными мембранами для конверсии сульфата натрия в кислоту и щелочь с целью повторного использования этих продуктов в том же технологическом цикле [6].

Основной недостаток отечественных промышленных биполярных мембран МБ-2, выпускаемых серийно [7], – высокое рабочее напряжение разложения воды, что ограничивает их применение [8]. Улучшение электрохимических характеристик мембраны возможно при введении в биполярную область веществ, ускоряющих реакцию диссоциации молекул воды. В качестве таких веществ могут выступать гидроксиды d-металлов [9-14]. Было показано, что гидроксид хрома (III) в большей степени, по сравнению с другими исследованными основаниями, увеличивает скорость диссоциации воды [12, 13]. Авторы [15, 16] объясняют изменение скорости диссоциации воды тем, что введенные в мембрану слабодиссоциирующие вещества участвуют непосредственно в реакции разложения

воды. Также гетеролитический распад воды ускоряется электрическим полем на межфазной границе осадок/мембрана, где локализован пространственный заряд [13]. Представляет интерес оценка критериев эффективности процесса конверсии соли с применением модифицированных образцов (максимально возможные концентрации получаемых кислот и оснований, выход по току, удельные затраты электроэнергии, производительность).

Задачи настоящей работы – модифицирование биполярной ионообменной мембраны МБ-2 гидроксидом хрома (III), сравнение электрохимического поведения модифицированной мембраны МБ-2-модифицированная (МБ-2-М) в электролизаторе при конверсии раствора сульфата натрия с биполярными мембранами промышленного производства МБ-2, МБ-3 и Fumasep FBM, оценка устойчивости модифицированной мембраны МБ-2-М.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

МБ-2 изготовлена из катионообменника с сульфогруппами и анионообменника с четвертичными аммониевыми группами. Это гетерогенная мембрана, которая содержит в качестве инертного связующего полиэтилен (табл. 1). Модифицирование МБ-2 проводили следующим образом. В биполярную мембрану, находившуюся в Na^+/OH^-

форме, вводили ионы металла, погружая ее в солевой раствор сульфата хрома (III). После отмывки мембраны водой следовала ее обработка раствором гидроксида натрия. Характер распределения хрома на поверхности для воздушно-сухих образцов мембран МБ-2-М исследовали методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6380 LV (Япония), оснащенного энергодисперсионным анализатором элементного состава INCA Energy. Для оценки электрохимических свойств биполярной мембраны, модифицированной гидроксидом хрома (III), изучали ее электрохимическое поведение (эффективность электродиализной конверсии Na_2SO_4 , спектры электрохимического импеданса и вольтамперные характеристики) в сравнении с немодифицированным образцом МБ-2, мембранами Fumasep FBM и МБ-3.

Таблица 1

Характеристики применяемых в работе ионообменных мембран [7, 17, 18]

Table 1. The characteristics of applied ion-exchange membranes [7, 17, 18]

Мембрана	Тип	Функциональные группы	Толщина, мм
гомополярные			
Ralex CMH-PP	гетерогенная	$-\text{SO}_3\text{H}$	< 0,45
Ralex AMH-PP		$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	< 0,45
биполярные			
МБ-2	гетерогенная	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	< 0,9
МБ-3		$-\text{PO}_3\text{H}_2$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	< 0,9
Fumasep FBM	гомогенная	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	0,13-0,16

В работе применялся электродиализный аппарат с трехкамерной элементарной ячейкой, которая содержала катионо- и анионообменные мембраны Ralex CMH-PP, Ralex AMH-PP и одну из изучаемых биполярных мембран (рис. 1). Эксперимент по конверсии сульфата натрия проводили в двух вариантах: в режиме однократного пропускания растворов через электродиализатор, т.е. без рецикла, а также по циркуляционной порционной системе, когда фиксированный объем раствора пропусклся многократно через секции 2-5 в течение определенного времени, для получения максимально возможных концентраций кислоты и щелочи. В последнем случае в эксперименте участвовали только модифицированные образцы – МБ-2-М.

По результатам экспериментов были рассчитаны характеристики процесса – выход по току (η), производительность (P), удельные затраты электроэнергии (W).

Молярные концентрации растворов сульфата натрия, серной кислоты и гидроксида натрия, подаваемых в электродиализатор, составили соответственно 0,5, 0,005 и 0,01 моль/дм³. Эксперимент без рецикла проводили в гальваностатическом режиме, который обеспечивался источником постоянного тока АКПП-1137-200-1. Диапазон плотности тока выбирали таким образом, чтобы на мембранах секции обессоливания не достигалась предельная плотность тока. С обеих сторон биполярной мембраны были расположены зондовые серебряные электроды, позволяющие получить вольтамперную характеристику, измерение которой проводили статическим методом – последовательно задавали фиксированное значение плотности тока, и после установления стационарного состояния в мембранной системе измеряли разность потенциалов на мембране.

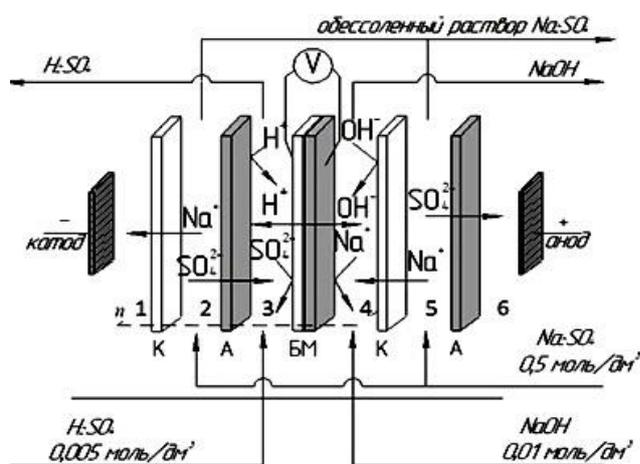


Рис. 1. Схема конверсии сульфата натрия электродиализом с биполярными мембранами: К – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана, БМ – биполярная мембрана. Для эксперимента без рецикла $n = 1$, для эксперимента с рециклом $n = 3$

Fig. 1. The diagram of the conversion process of sodium sulfate by electrodiolysis with the application of bipolar membranes: К – cation-exchange membrane, А – anion-exchange membrane, БМ – bipolar membrane. The parameter $n = 1$ for an experiment without recycle, and $n = 3$ for an experiment with recycle

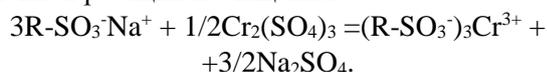
Эксперимент с рециклом проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 40 В. Критерием необходимости прекращения процесса служила неизменность во времени концентрации

кислоты и щелочи. После завершения процесса конверсии соли, концентрацию получаемых серной кислоты и гидроксида натрия определяли методом кислотно-основного титрования [19].

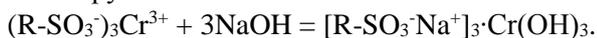
Устойчивость модифицированных биполярных мембран была исследована методом импедансной спектроскопии, заключающемся в измерении в переменном электрическом поле частотных зависимостей действительной (Z') и мнимой (Z'') компонент комплексного импеданса (Z). Импеданс мембраны измеряли контактным способом. Подробное описание установки и методика определения приведены в работах [20, 21]. Измерительную ячейку подключали к импедансметру Tesla BM 507. Измерения действительной и мнимой части импеданса проводили в диапазоне частот $1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^5$ Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

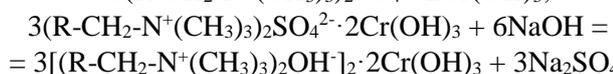
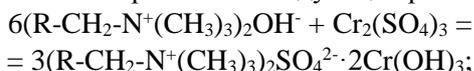
Рассмотрим возможный механизм введения гидроксида хрома в мембрану [16, 22]. В результате взаимодействия катионообменного слоя мембраны МБ-2, находящегося в Na^+ -форме, с раствором соли металла ионы хрома поступают в катионообменник и локализуются вблизи ионогенных центров как противоионы. Происходит ионообменная реакция насыщения:



Затем, после обработки мембраны раствором гидроксида натрия, происходит образование труднорастворимого $Cr(OH)_3$ в полимере возле ионогенных групп:



При такой обработке мембраны в анионообменном слое протекают следующие реакции:



В табл. 2 представлены результаты элементного анализа поверхности модифицированных мембран. После процесса электролиза доля хрома и кислорода, находящихся на поверхности МБ-2-М, увеличивается как со стороны катионообменного, так и со стороны анионообменного слоя, что может быть связано с выходом на поверхность образцов гидроксида хрома из объема модифицированной мембраны.

Таблица 2

Элементный анализ поверхности МБ-2-М до и после конверсии сульфата натрия

Table 2. MB-2-M surface elemental analysis before and after the conversion process of sodium sulfate

Элемент	Катионообменный слой			
	до электролиза		после электролиза	
	Масс. доля, %	Атомная доля, %	Масс. доля, %	Атомная доля, %
C	83,71	89,83	79,9	87,07
O	9,89	7,97	13,19	10,78
Na	1,05	0,59	0,42	0,24
S	1,89	0,76	1,86	0,76
Cr	3,47	0,86	4,61	1,16
Элемент	Анионообменный слой			
	до электролиза		после электролиза	
	Масс. доля, %	Атомная доля, %	Масс. доля, %	Атомная доля, %
C	92,92	95,06	88,46	90,50
O	6,15	4,72	11,89	9,12
Cr	0,93	0,22	1,57	0,37

Для проверки устойчивости модифицированных образцов было проведено сравнение спектров электрохимического импеданса для МБ-2, МБ-2-М и МБ-2-М, проработавших в режиме регенерации H^+ и OH^- -ионов в течение 50 ч. Экстраполяция частотного спектра импеданса биполярной мембраны на нулевую частоту дает общее сопротивление образца (R_1+R_2) [23]. Пределом спектра импеданса при высокой частоте переменного тока является сопротивление монополярных областей - катионо- и анионообменного слоев в составе биполярной мембраны (R_1). Сопротивление биполярной области - R_2 . Модифицированные гидроксидом хрома образцы мембран МБ-2 имеют более высокое электрическое сопротивление монополярных слоев, чем не модифицированный образец (табл. 3), что связано с замещением более подвижных ионов Na^+ в катионообменном слое ионами Cr^{3+} . Сопротивление и емкость биполярной области мембран, модифицированных гидроксидом хрома, заметно меньше, чем для исходных образцов. Модифицированный образец после конверсии сульфата натрия имеет более низкое электросопротивление монополярных слоев, что связано с их насыщением водородными и гидроксильными ионами, образующимися в результате диссоциации молекул воды внутри мембраны во время проведения процесса. Биполярная область модифицированных образцов после проведения процесса электролиза сохра-

няет более низкие, чем не модифицированная мембрана, значения емкости и сопротивления, что позволяет говорить об устойчивости модифицированного образца.

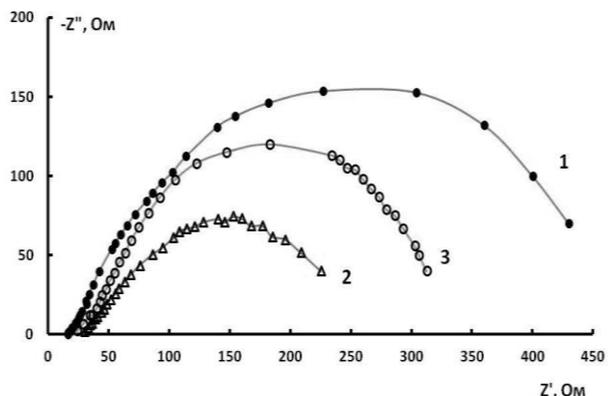


Рис. 2. Спектр электрохимического импеданса биполярных мембран МБ-2 (1), МБ-2-М (2) и МБ-2-М, эксплуатируемой в режиме генерации Н⁺ и ОН⁻ - ионов в течение 50 ч периодической работы (3).

Fig. 2. The electrochemical impedance spectrum of the bipolar membranes MB-2 (1), MB-2-M (2) and MB-2-M, operated under H⁺ and OH⁻ - ions generating process for 50 h of discontinuous operation (3)

Таблица 3

Результаты анализа спектра электрохимического импеданса биполярных мембран МБ-2 и МБ-2-М
Table 3. The analysis results of the electrochemical impedance spectrum of the bipolar membranes MB-2, MB-2-M

Мембрана	R ₁ , Ом	R ₂ , Ом
МБ-2	15	432
МБ-2-М до электродиализа	30	220
МБ-2-М после электродиализа	20	305

На рис. 3 приведены вольтамперные характеристики мембран МБ-2 и МБ-2-М в сравнении с МБ-3 и Fumasep FBM. Вид вольтамперных характеристик изучаемых биполярных мембран, находящихся в кислотно-основной среде, характеризуется тем, что на них не обнаруживается область предельного электродиффузионного тока, а при нулевом токе на мембране разность потенциалов на ней не равна нулю, что согласуется с примерами, описанными в [8, 24]. Разность потенциалов на биполярной мембране при каждой плотности тока является суммой вкладов области пространственного заряда мембраны, катионо- и анионообменного слоев, скачков мембранного потенциала на границах «мембрана – раствор щелочи», «мембрана – раствор кислоты» и диффузионных слоев в растворах, прилегающих к этим границам.

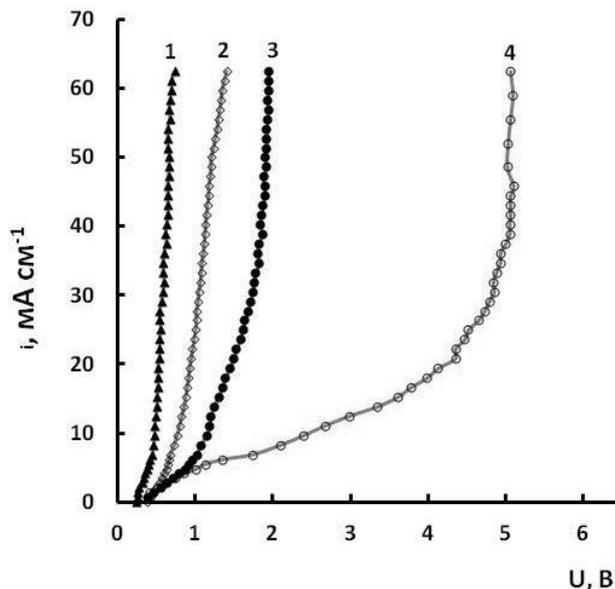


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики изучаемых биполярных мембран: 1 - Fumasep FBM, 2 – МБ-2-М, 3 – МБ-3, 4 – МБ-2
Fig. 3. Current-voltage characteristics of the examined bipolar membranes: 1 - Fumasep FBM, 2 – МБ-2-М, 3 – МБ-3, 4 – МБ-2

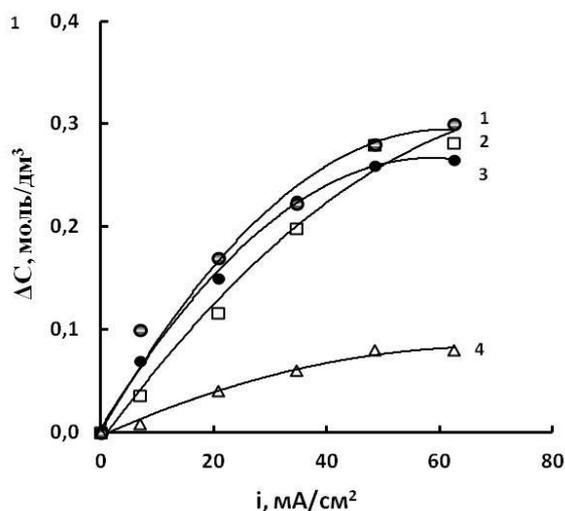


Рис. 4. Изменение концентрации кислоты в камере 3 с ростом плотности тока при конверсии сульфата натрия в режиме однократного пропускания растворов через электродиализный аппарат: 1 – МБ-3, 2 – МБ-2-М, 3 – Fumasep FBM, 4 – МБ-2
Fig. 4. The change in the concentration of acid in chamber 3 with increasing current density during the conversion of sodium sulfate in the mode of single passage of solutions through an electrodiagnosis unit: 1 – МБ-3, 2 – МБ-2-М, 3 – Fumasep FBM, 4 – МБ-2

Гомогенная биполярная мембрана Fumasep FBM демонстрирует самое низкое напряжение в области рабочих токов. Мембрана МБ-2 имеет электрический потенциал около 5 В при плотности тока 60 МА/СМ², что намного превышает напряжение на других мембранах. Однако модифицирование МБ-2 гидроксидом хрома (III) позволяет существенно снизить напряжение на ней и получить хорошие

рабочие характеристики. Следует отметить воспроизводимость вольтамперной кривой, полученной для свежеприготовленного модифицированного образца МБ-2-М и модифицированной мембраны МБ-2-М, проработавшей в аппарате в режиме генерации H^+/OH^- ионов.

Таблица 4

Результаты экспериментов по конверсии сульфата натрия

Table 4. The analysis results of the sodium sulfate conversion process

Показатели процесса	Мембраны			
	МБ-2		МБ-2-М	
Процесс без рецикла при 60 мА/см ²	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄
C, моль/дм ³	0,25	0,08	0,41	0,14
η, %	44,32	15,11	71,66	25,89
P, моль/(м ² ·ч)	14,5	3,6	17,1	6,2
W, кВт·ч/кг	52,1	62,2	24,2	27,3
Процесс без рецикла при 60 мА/см ²	МБ-3		Fumasep FBM	
	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄
C, моль/дм ³	0,37	0,15	0,44	0,13
η, %	77,1	59,2	79,3	47,8
P, моль/(м ² ·ч)	18,1	6,9	18,3	5,5
W, кВт·ч/кг	15,4	16,5	15,1	16,5
Процесс с рециклом при 40 В	МБ-2-М			
	NaOH		H ₂ SO ₄	
C _{max} , моль/дм ³	1,10		0,48	
η, %	78,2		44,3	
P, моль/(м ² ·ч)	25,2		11,1	
W, кВт·ч/кг	15,4		17,3	

На рис. 4 показано изменение концентрации кислоты в зависимости от плотности тока при

конверсии сульфата натрия. Модифицированные образцы МБ-2-М позволяют получить кислоту с концентрацией, близкой к значениям, полученным с применением Fumasep FBM и МБ-3. Кроме того, модифицирование позволяет снизить энергозатраты на получение единицы целевого продукта (табл. 4).

Эффективность электродиализной переработки раствора сульфата натрия, проведенной в режиме рецикла с биполярной мембраной МБ-2-М, приведена в табл. 4. Время эксперимента составило 4 ч. Эти результаты имеют преимущества при сравнении с аналогичными характеристиками процесса, приведенного в работе [25], где из раствора сульфата натрия с концентрацией 0,75 моль/дм³ при проведении электродиализа с МБ-3 в режиме рецикла была получена щелочь с концентрацией 0,95 моль/дм³ при выходе по току 48 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено модифицирование биполярной мембраны МБ-2 гидроксидом хрома. Выявлена устойчивость модифицированных образцов мембран в течение 50 ч периодической работы в электродиализаторе в режиме генерации H^+/OH^- -ионов. Модифицирование позволяет существенно снизить напряжение на биполярной мембране, получить более высокие концентрации кислоты и щелочи, сопоставимые с концентрациями этих целевых продуктов, которые могут быть получены при использовании мембран МБ-3 и Fumasep FBM, увеличить выход по току и производительность по кислоте и основанию в ходе конверсии сульфата натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях. ИТС 8-2015. М.: Бюро НДТ. 2015. С.129.
2. **Тимонин А.С.** Инженерно-экологический справочник В 3-х томах. Калуга: Изд-во Н.Бочкаревой. 2003. 2825 с.
3. **Ferella F., Michelis I.De., Vegliò F.** Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. *J. Power Sources*. 2008. N 1. P. 78-82. DOI: 10.1155/2010/659434.
4. **Michelis I.De., Ferella F., Karakaya E., Beolchini F., Vegliò F.** Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *J. Power Sources*. 2007. N 1. P. 65-69. DOI: 10.1155/2010/659434.
5. **Кумар Р.В., Котзева В.П., Сонмез С.** Патент РФ №2486266. 2013.
6. **Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б., Вельо Ф.** Применение электродиализа для получения кислоты и щелочи из концентрированного раствора сульфата натрия. *Вестн. ВГУИТ*. 2014. № 4. С. 175-178.

REFERENCES

1. Wastewater treatment for the production of goods (goods), the performance of work and the provision of services in large enterprises. ITS 8-2015. M.: Byuro NDT. 2015. P. 129 (in Russian).
2. **Timonin A.S.** Environmental Engineering Handbook. In 3 volumes. Kaluga: Izd-vo N.Bochkarevoiy. 2003. 2825 p. (in Russian).
3. **Ferella F., Michelis I.De., Vegliò F.** Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. *J. Power Sources*. 2008. N 1. P. 78-82. DOI: 10.1155/2010/659434.
4. **Michelis I.De., Ferella F., Karakaya E., Beolchini F., Vegliò F.** Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *J. Power Sources*. 2007. N 1. P. 65-69. DOI: 10.1155/2010/659434.
5. **Kumar R.V., Kotzeva V.P., Sonmez S.** RF Patent N 2486266. 2013 (in Russian).
6. **Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B., Vel'of F.** The use of electrodialysis to produce acid and alkali from a concentrated solution of sodium sulfate. *Vestn. VGUIT*. 2014. N 4. P. 175-178 (in Russian).

7. ООО "Инновационное Предприятие Шекиноазот" <http://n-azot.ru/product/geterogennye-ionoobmennye-membrany/?lang=RU> <http://www.azotom.ru/bipolyarnye-membrany/>.
8. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. В кн. Мембраны и мембранные технологии. М.: Научн. мир. 2013. 612 с.
9. Шаповалова О.В. Исследование влияния гидроксидов тяжёлых металлов на электрохимические характеристики биполярных гетерогенных мембран. *Наука Кубани*. 2013. № 4. С. 26-31.
10. Tanaka Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. *J. Membr. Sci.* 2002. V. 203. P. 227-244. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00011-X.
11. Kang M.S., Chloi Y.-J., Lee H.-J., Moon S.-H. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *J. Colloid Interf. Sci.* 2003. V. 273. P. 523-532. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.01.050.
12. 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.
13. 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.
14. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами. *Усп. химии*. 1988. Т. 57. № 8. С. 1403.
15. Xue Y., Wang N., Huang C. Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltom® H₃O. *J. Membr. Sci.* 2009. V. 344. P. 129-135.
16. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Алпатова Н.В. Влияние гидроксидов тяжелых металлов на диссоциацию воды в биполярной мембране. *Научн. журн. КубГАУ*. 2015. № 114(10). С. 1-13.
17. АО «МЕГА», <http://www.mpline.ru/oborudovanie/membrany/>.
18. FUMATECH BWT GmbH <http://www.fumatech.com/EN/Membranes/>.
19. Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А. Аналитическая химия. М.: Изд. центр «Академия». 2011. 448 с.
20. Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. Явления переноса в ионообменных мембранах. М.: МФТИ. 2001. 200 с.
21. Niftaliyev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B. Electroconductance of heterogeneous ion-exchange membranes in aqueous salt solutions. *J. Electroanalyt. Chem.* 2017. V. 794. P. 58-63. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.03.046.
22. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калинин А.И., Конев Д.В. Наноконпозиты металл-ионообменник. М.: Наука. 2009. 391 с.
23. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Импеданс биполярной мембраны МВ-1. *Электрохимия*. 1979. Т. 15. № 10. С. 1488-1493.
24. Wilhelm F.G., Pünt I., Vegt N.F.A., Wessling M., Strathmann H. Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion leakage in acid-base electro dialysis. *J. Membr. Sci.* 2001. V. 182. P. 13-28.
25. Бобринская Г.А., Зародин Г.С., Киселев Ю.И., Образцов А.А., Селеменев В.Ф., Борисова Л.В., Корнеева Р.Н. Патент РФ № 2304627. 2007.
7. ООО "Innovacionnoe Predpriyatie Shhekinoazot" <http://www.azotom.ru/bipolyarnye-membrany/> (in Russian).
8. Shel'deshov N.V., Zabolotskiy V.I. Bipolar ion exchange membranes. Receipt. Properties. Application. In the book. Membranes and membrane technologies. M.: Nauchniy Mir. 2013. 612 p. (in Russian).
9. Shapovalova O.V. Investigation of the influence of heavy metal hydroxides on the electrochemical characteristics of bipolar heterogeneous membranes. *Nauka Kubani*. 2013. N 4. P. 26-31 (in Russian).
10. Tanaka Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. *J. Membr. Sci.* 2002. V. 203. P. 227-244. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00011-X.
11. Kang M.S., Chloi Y.-J., Lee H.-J., Moon S.-H. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *J. Colloid Interf. Sci.* 2003. V. 273. P. 523-532. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.01.050.
12. Shel'deshov N.V., Zabolockiy 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).
13. 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).
14. Zabolotskiy V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. Dissociation of water molecules in systems with ion exchange membranes. *Usp. Khimii*. 1988. V. 57. N 8. P. 1403 (in Russian).
15. Xue Y., Wang N., Huang C. Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltom® H₃O. *J. Membr. Sci.* 2009. V. 344. P. 129-135.
16. 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. N 114(10). P. 1-13 (in Russian).
17. АО «МЕГА», <http://www.mpline.ru/oborudovanie/membrany/> (in Russian).
18. FUMATECH BWT GmbH <http://www.fumatech.com/EN/Membranes/>.
19. Vershinin V.I., Vlasova I.V., Nikiforova I.A. Analytical chemistry. M.: Izd. Tsentr «Akademiya». 2011. 448 p. (in Russian).
20. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V. Transport phenomena in ion exchange membranes. M.: MFTI. 2001. 200 p. (in Russian).
21. Niftaliyev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B. Electroconductance of heterogeneous ion-exchange membranes in aqueous salt solutions. *J. Electroanalyt. Chem.* 2017. V. 794. P. 58-63. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.03.046.
22. Kravchenko T.A., Poljanskiy L.N., Kalinichev A.I., Konev D.V. Nanocomposites metal-ion exchanger. M.: Nauka. 2009. 391 p.
23. Zabolotskiy V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. Impedans of bipolar membrane MB-1. *Elektrokhimiya*. 1979. V. 15. N 10. P. 1488-1493 (in Russian).
24. Wilhelm F.G., Pünt I., Vegt N.F.A., Wessling M., Strathmann H. Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion leakage in acid-base electro dialysis. *J. Membr. Sci.* 2001. V. 182. P. 13-28.
25. Bobrinskaya G.A., Zarin G.S., Kiselev Yu.I., Obraztsov A.A., Selemenev V.F., Borisova L.V., Korneeva R.N. RF Patent N 2304627. 2007 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 11.05.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 16.01.2019