

## 2. БИПОЛЯРНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ. ПОЛУЧЕНИЕ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

*Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий*

Кубанский государственный университет

### Введение

Биполярными ионообменными мембранами называют такие ионообменные мембраны, которые состоят из двух или более слоёв ионообменников (рис. 1), отличающихся знаком электрического заряда ионогенных групп (катионообменных, анионообменных). Как и другие ионообменные мембраны, биполярные мембраны применяются в набухшем состоянии, растворителем может быть как вода, так и органические растворители. Когда исследуются свойства мембраны, или она применяется в технологическом процессе, слои биполярной мембраны располагают перпендикулярно к направлению проходящего через мембрану электрического тока.

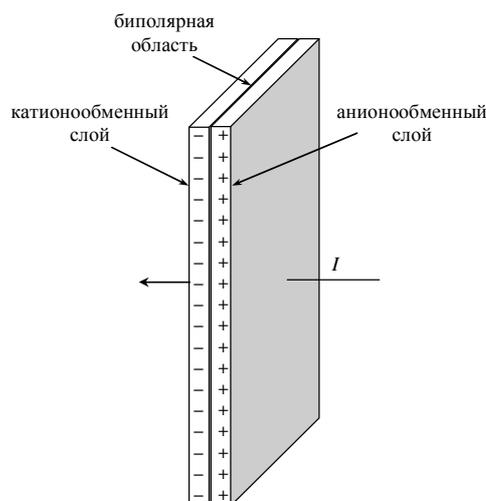


Рис. 1. Схема строения биполярной ионообменной мембраны и ориентация вектора электрического тока по отношению к ней. В слоях мембраны показан знак электрического заряда фиксированных ионогенных групп

Впервые такой тип ионообменных мембран упоминается в статьях Фриллита [1] и Литтлджона [2], которые были опубликованы в 1956 году. Главной особенностью биполярных мембран является высокая скорость диссоциации молекул воды в месте контакта катионообменника и анионообменника при прохождении через мембраны электрического тока, в результате чего они являются источниками ионов водорода и гидроксила. Публикации статей Фриллита и Литтлджона положили начало интенсивному исследованию свойств биполярных мембран в 1950-е – 1970-е годы: исследованию процессов получения

кислот и щелочей из солей [3 – 5], а также исследованию переноса ионов соли через мембрану [6 – 8]. Появление статьи Мауро [9], в которой теория, развитая для *p-n* перехода в полупроводниках, была перенесена на область пространственного заряда в биполярной мембране, положила начало современному теоретическому исследованию биполярных мембран. Так как в те же годы, когда появились биполярные мембраны, были созданы первый полупроводниковый диод и транзистор, исследователи предпринимали попытки создания ионных аналогов этих электронных устройств [10 – 27], поскольку из-за асимметрии строения биполярной мембраны и, как следствие, из-за разной природы ионов, находящихся в её слоях, в ней возникает выпрямляющий и транзисторный эффекты. Было обнаружено, что асимметрия биполярной мембраны позволяет разделять ионы, имеющие одинаковый по знаку, но разный по величине электрический заряд [28, 29], а также, что разность потенциалов на биполярной мембране зависит не только от плотности электрического тока [1, 2], но и от разности давлений на мембране [30], и от интенсивности потока света, падающего на мембрану [17]. Уже в этих ранних работах было обнаружено, что природа электролита, в растворе которого находится биполярная мембрана, влияет на ее свойства [31]. Появление первых биполярных мембран совпало по времени с усилением интереса к биофизическим исследованиям биологических мембран в 50–60-е годы. В это время было показано, что некоторые электрические свойства биологических мембран, в частности их вольт-амперные характеристики [32], могут быть объяснены существованием в них слоёв, имеющих разные по знаку электрического заряда фиксированные ионы, таких же, как и в ионообменных биполярных мембранах.

К началу 70-х годов в качестве основной области применения биполярных мембран стали рассматривать процессы, в которых используется их способность генерировать ионы водорода и гидроксиды при пропускании через мембрану электрического тока. Другие области применения биполярных мембран казались не столь перспективными. Так ионные аналоги диода и транзистора могли работать только в области низких частот (ниже 0,1 Гц) из-за примерно на три порядка меньшей подвижности ионов водорода и гидроксиды в катионообменном и анионообменном слое мембраны соответственно по сравнению с подвижностью электронов и дырок в кремнии и германии. Биологические мембраны, как показали исследования в последующие годы, имеют более сложное строение и более разнообразные механизмы переноса ионов, чем биполярные ионообменные мембраны, поэтому и в этом случае аналогия не является полной. В то же время способность биполярных мембран разделять одно-, двух- и трехзарядные ионы получила дальнейшее развитие при создании зарядселективных мембран [33]. Перспективным также оказалось использо-

вание биполярных мембран в качестве протон-проводящего электролита в метанольных топливных элементах [223 из статьи XU].

В 70-х годах появились первые промышленные биполярные мембраны [нужны ссылки]. В бывшем СССР на Производственном Объединении «АЗОТ» (г. Щекино Тульской области) был налажен выпуск гетерогенных биполярных мембран МБ-1, МБ-2 и МБ-3 [34]. В эти же годы аналогичные по свойствам гетерогенные биполярные мембраны и превосходящие их по свойствам гомогенные биполярные мембраны были разработаны в США и Японии [нужны ссылки]. С этого момента в СССР, затем в России, а также в США, Японии, Европе, Австралии, а в последние десятилетия в Китае и Южной Корее, ведётся разработка биполярных мембран, исследование их характеристик и разработка процессов, основанных на применении биполярных мембран.

Важнейшим достижением этого периода исследований, начавшегося в 70-е годы, является раскрытие механизма диссоциации молекул воды в биполярных мембранах (а также на границах "катионообменная мембрана — раствор" и "анионообменная мембрана — раствор"), обеспечивающего на много порядков большую скорость диссоциации, чем в чистой воде. Основная заслуга в этом принадлежит Гребню, Пивоварову и Коварскому [35 – 37], Саймону [38, 39], Тимашеву и Киргановой [40 – 44, с. 110], Мафе, Рамиресу и Алкаразу [45], Заболоцкому, Гнусину и Шельдешову [47 – 49] в разное время внесших свой вклад в раскрытие этого механизма и его экспериментальное подтверждение. К настоящему времени надежно установлено, что реакция диссоциации воды в биполярных мембранах протекает по каталитическому механизму с непосредственным участием в ней фиксированных ионогенных групп или специальных органических или/и неорганических добавок вводимых в биполярную область, где локализован объемный пространственный заряд (ОПЗ). Высокая напряженность электрического поля в биполярной области вызывает ионизацию ионогенных групп или каталитических добавок с образованием заряженных частиц или фрагментов полимерных цепей, обладающих максимальной каталитической активностью [ ]. Кроме этого электрическое поле способно само по себе ускорять реакцию диссоциации воды, вследствие проявления эффекта Вина [ , ], скорость диссоциации воды за пределами ОПЗ (реакционного слоя) оказалось пренебрежимо малой. Такой механизм реакции диссоциации воды позволяет рассматривать процесс диссоциации воды в биполярных мембранах как электрокаталитический, а сами БПМ как специфические нанореакторы. Современные гомогенные и гетерогенные БПМ, как правило, содержат в той или иной форме каталитические добавки в биполярной области.

В последние годы электродиализ с биполярными мембранами (BMED) широко применяется для получения деионизованной и сверхчистой воды [50] для получения и

глубокой очистки органических и неорганических веществ в химической и биохимической промышленности, для получения органических и неорганических кислот и оснований из соответствующих солей [ ], в пищевой промышленности для выделения органических кислот из растворов, образующихся при ферментативных процессах [16, 17, 21, 23, 32, 33, 35 из XU], коррекции pH фруктовых соков [51 – 57], молочной сыворотки [58, 59] и сыворотки, образующейся при переработке сыров, творога и сои [60 – 63] и других продуктов [18, 22, 213-218 из XU], а также коррекции pH технологических растворов химической промышленности [64, 65].

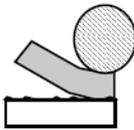
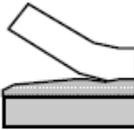
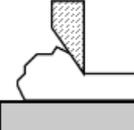
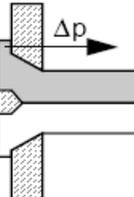
Перспективным является использование VMED для получения и очистки продуктов из неводных растворов [35, 219 из XU], для осуществления химических превращений таких как the Claisen condensation and the intramolecular Dieckmann condensation reactions [XU-обзор], использование биполярных мембран в гидрометаллургии в комбинации с электролизом (электро-электродиализные процессы) [222 из XU], а также в мембранных реакторах [224, 225 из XU]. Совместить процесс деминерализации и получение кислоты и щелочи позволяют ассиметричные биполярные мембраны, толщина катионообменного и анионообменного слоев которых существенно различается [ссылки на статьи Стаса].

Исследованию электрохимических свойств биполярных мембран и электромембранных процессов с их использованием посвящено несколько обзоров [2, 3, 21, 32, 33, 35, 206 из XU]. В нашей работе мы сосредоточили внимание на исследовании гетерогенных биполярных мембран, которые выпускаются в промышленном масштабе в России на ОАО «Щекиноазот» и на некоторых новых опытных гетерогенных БПМ. Вопросы строения БПМ, механизма диссоциации воды и транспорта ионов в этих мембранах будут рассмотрены в той мере, в которой этой необходимо для квалифицированного их применения на практике. В заключительном разделе нашей работы приводятся некоторые новые предложения российских гетерогенных биполярных мембран, развитые в Научно-Исследовательском Институте Мембран Кубанского государственного университета.

## 2.1 Получение биполярных мембран

В настоящее время известно более десяти способов получения биполярных мембран, основными из которых являются: совмещение слоев горячим прессованием [66], отливание [67 – 69], совместное экструдирование [70], склеивание [71 – 73], совмещение слоев холодным прессованием с добавлением полиэлектролита (получение адгезионной межфазной границы) [70, 73 – 75], модифицирование монополярных слоев [67] (таблица 1). Использование различных методов для получения БПМ обуславливается разнообразием ионообменных материалов и стремлением создать наиболее совершенную мембрану.

Таблица 1. Методы получения биполярных мембран [70, с. 46]

Тип мембраны	Метод получения	Схема метода получения
Гомогенная	Сжатие	
Гетерогенная	Горячее прессование	
Гомогенная	Склеивание	
Гетерогенная, гомогенная	Намазывание, отливка	
Гетерогенная, гомогенная	Экструзия	
Гомогенная	Двухстороннее модифицирование листа полимера	

Первую биполярную мембрану из катионообменной и анионообменной гетерогенных мембран изготовил Фриллит [1], но автор не привел метод ее изготовления, лишь сославшись на известный метод приготовления гетерогенных монополярных мембран: введение высокодисперсного ионообменника в непроводящее полимерное связующее.

Одним из наиболее простых методов изготовления биполярных мембран является горячее прессование исходных термопластичных катионообменной и анионообменной мембран [34, с. 15; 35, 76 – 78]. Этот метод, который требует применения нагреваемых валков и прессы, используется при получении гетерогенных биполярных мембран МБ-1, МБ-2 и МБ-3 на ОАО «Щекиноазот». Вначале из высокодисперсных композиций (состоящих из ионита и полимерного связующего) вальцеванием формируются заготовки монополярных мембран, затем заготовки катионитовой и анионитовой мембран накладывают друг на друга и подвергают горячему прессованию с получением двухслойного листа [79]. Получение гетерогенных БПМ таким методом приводит к образованию гетерогенной биполярной границы, на которой только часть поверхности занята контактами частиц катио-

нообменника и анионообменника. В этом случае напряжение на БПМ зависит от истинной площади контакта частиц [80].

Улучшенные электрохимические характеристики (низкое рабочее напряжение на мембране и высокие числа переноса ионов водорода и гидроксила через мембрану) по сравнению с промышленными биполярными мембранами МБ-1, МБ-2 и МБ-3 имеет мембрана, предложенная в [81]. Её особенность — тонкий слой (вальцовка толщиной примерно 0,2 мм), содержащий катионит КФ-1, или анионит АВ-23м, который снижает напряжение на биполярной области, расположенный между катионообменным слоем, содержащим сильнокислотный катионит КУ-2, в состав которого входят сульфокислотные группы, и анионообменный слой, содержащий сильноосновный катионит АВ-17, в состав которого входят четвертичные аммониевые группы.

Примерами подобных мембран, отличающихся тем, что каталитическая добавка вводится не в виде тонкой вальцовки, а в виде порошка катионообменника, содержащего фосфоновые ионогенные группы, являются мембраны, полученные методом прессования или вальцевания (рис. 2).



Рис. 2. Получение гетерогенной биполярной ионообменной мембраны, содержащей каталитическую добавку, из исходных катионообменной и анионообменной методом прессования и вальцевания

Преимуществом гетерогенных мембран является возможность их получения из любой ионообменной смолы. Недостатком — более высокая диффузионная проницаемость [82, 83], высокое электрическое сопротивление [84 – 87], низкая устойчивость в агрессивных средах [88], по сравнению с гомогенными биполярными мембранами.

Обе стороны биполярной мембраны – и катионообменная и анионообменная – могут быть изготовлены в одном и том же листе полимера на противоположных его сторонах [89]. При этом вначале исходный лист полиэтилена, полипропилена, хлор- или фторсодержащего полимера предварительно набухает в стироле или другом ароматическом мономере с добавками сшивающего агента (ДВБ), который далее подвергается полимери-

зации для перевода в нерастворимое состояние [90 – 93]. После этого заготовка с одной стороны обрабатывается хлорсульфоновой кислотой в течение определенного периода времени достаточного для хлорсульфирования на заданную глубину. Далее проводится гидролиз в разбавленном растворе серной кислоты и нейтрализация раствором КОН. С другой стороны заготовка хлорметируется и далее аминируется. Полученная таким образом мембрана имеет высокие числа переноса в растворах с концентрацией более 1 М, и стабильно работает при высоких плотностях тока более 1000 А/м<sup>2</sup>.

В других способах изготовления биполярных мембран между катионообменным и анионообменным слоями, содержащими сильнодиссоциирующие ионогенные группы, как и в [81] вводится прослойка (третий слой), которая может содержать: катионообменные группы и четвертичные аммониевые соединения [76]; порошок ионообменника, смешанный с диметилформамидом или метанолом [77], соединения с четвертичными аммониевыми группами и дисперсные частицы катионообменника [94, 95]. В патентах [96, 97] описывается приготовление биполярной мембраны, которая получается при ламинировании двух слоев, один из которых ионообменный, а другой – нет; затем во второй слой вводятся ионогенные группы противоположного типа, кроме того, мембрана может содержать третий промежуточный слой, который содержит области обоих типов (катионообменные и анионообменные). Третий слой может играть роль клеящего слоя [98]. Прослойка может содержать неорганический ионообменник, который наносится на поверхность одного из исходных слоев [78]. В качестве неорганического ионообменника предлагается использовать фосфат циркония, фосфат титана, фосфат олова, молибдат циркония, вольфрамат олова, антимонат титана и гидроксилпатит.

Совершенно иной способ изготовления биполярных мембран предложил Саймон [99]. В этом случае на поверхности исходных катионообменной и анионообменной мембран наносятся растворы вольфрамата натрия, нитрата хрома, метасиликата натрия, трихлорида рутения, сульфата индия. Наилучшие результаты достигаются при нанесении на сухую поверхность мембраны пар растворов: сульфата церия и хромата натрия, хлорида олова и дигидрофосфата натрия, нитрата тория и метасиликата натрия, хлорида циркония и метасиликата натрия. Любой из двух растворов может наноситься на сухую поверхность мембраны, а другой наносится на влажную поверхность и мембраны сдавливаются друг с другом. Напряжение на такой мембране составляет 1,4 В при плотности тока 1000 А/м<sup>2</sup> в системе 1 М HCl / 1 М NaOH. Без обработки растворами солей напряжение на мембране равно 4,8 В. Недостатком таких мембран является возрастание напряжения через несколько часов их использования в системе 1 М HCl / 1 М NaOH.

Этот недостаток Саймон устранил в патенте [100]: исходная катионообменная и анионообменная мембраны обрабатываются в горячем щелочном растворе, который содержит, по крайней мере, один подходящий двухвалентный или с большей степенью окисления катион. После этого мембраны промываются в дистиллированной воде и сдавливаются. В качестве таких катионов может быть выбран, по крайней мере, один из ряда:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$  [101]. Такие мембраны имеют напряжение около 1 В при плотности тока  $1000 \text{ A/m}^2$  в системе 1 М HCl / 1 М NaOH, устойчивы в растворах окислителей ( $\text{HClO}_4$ ) и могут эксплуатироваться несколько лет без ухудшения свойств.

Близкие характеристики имеют биполярные мембраны, в процессе изготовления которых обработке раствором соли поливалентного металла и раствором щелочи подвергается только одна (катионообменная) мембрана [102]; в этом случае процесс изготовления упрощается по сравнению с [101]. Ускорение реакции диссоциации за счет присутствия  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в области биполярной границы отмечено и в [103].

Гидроксиды *d*-элементов в биполярные мембраны могут быть введены и электрохимическим методом (рис. 3) [104 – 106]. Этот метод позволяет вводить вещества, ускоряющие реакцию диссоциации молекул воды, в биполярную область в дисперсном виде и не требует для своей реализации стадии диспергирования.

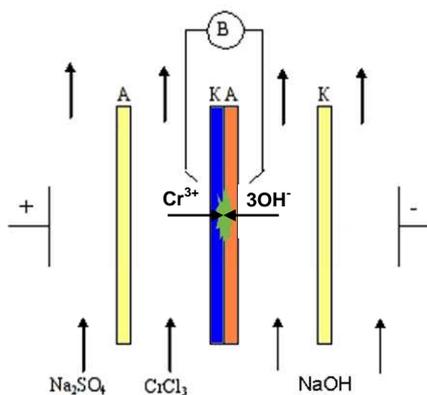


Рис. 3. Получение модифицированной биполярной ионообменной мембраны, электрохимическим введением гидроксида хрома (III) в биполярную область

Известен способ изготовления биполярных мембран с помощью намазывания слоя на другой слой без последующего прессования [107], а также нанесения второго слоя поливом, намазыванием или ламинированием на предварительно приготовленный слой катионообменника или анионообменника [108].

В некоторых случаях для исследования используются составные биполярные мембраны (сложенные вместе и сжатые друг с другом катионообменная и анионообменная

мембрана) [109, 110]. Напряжение на них выше, чем на коммерческих биполярных мембранах, но в некоторых случаях такие БПМ более удобны для исследований. В [110] показано, что на биполярной границе такой мембраны при прохождении электрического тока протекает электролитическая диссоциация метанола.

Для увеличения выхода по току ионов водорода, гидроксила и повышения чистоты продуктов в [111] биполярная мембрана снабжена перфорированными ионообменными мембранами, установленными в рамке на расстоянии от биполярной мембраны, причем около катионообменной стороны биполярной мембраны расположена катионообменная мембрана, а около анионообменной – анионообменная.

Введение полиэлектролита, содержащего четвертичные аммониевые группы, в область биполярной границы снижает разность потенциалов на БПМ [112], такой же эффект достигается, когда в биполярной области находятся четвертичные аммониевые группы и полиэлектролиты с карбоксильными группами [113]. Увеличение гидрофильности полимера, использованного для соединения катионообменного и анионообменного слоев, приводит к увеличению активности молекул воды и ускорению их диссоциации [114].

Известны биполярные мембраны с применением ПАВ. Биполярная структура, образованная катионообменной мембраной (толщина 30 мкм) и катионным поверхностно-активным веществом (толщина катионообменного слоя 6 нм) [115] имеет, как и биполярная мембрана нелинейную вольт-амперную характеристику, но в отличие от БПМ в ней диссоциация молекул воды в области разностей потенциалов до 32 В [116] с заметной скоростью не протекает. Однако в ряде других работ ускорение диссоциации молекул воды в монополярных мембранах, на поверхности и в объеме которых адсорбированы ПАВ, происходит [117 – 119]. Очевидно, большую роль в появлении этих различий играет структура поверхности мембран, а также природа ПАВ. Свойства анионообменных мембран, на поверхности которых находится тонкий катионообменный слой, появившийся вследствие ее "отравления", в [120] обсуждается с точки зрения формирования биполярной области.

Для предотвращения отложения нерастворимых солей предложена [121] симметричная трехслойная биполярная мембрана.

Совместить процесс деминерализации и получения кислоты и щелочи позволяют так называемые "полубиполярные" мембраны [122 – 125, 106], которые получают осаждением антиполярного катионита или анионита на монополярную мембрану, а также соосаждением ионита и полиэлектролита.

## 2.2 Структура биполярных мембран

В зависимости от способа изготовления биполярной мембраны структура ее биполярной области может быть различной. Исторически первым было предположение о том, что в биполярной области существует непосредственный контакт катионообменного и анионообменного слоя и на этой границе возникает область пространственного заряда (ОПЗ, двойной электрический слой), которая аналогична *p-n* переходу в полупроводниках [9]. Эта аналогия следует из сходства между ионизацией донорных и акцепторных примесей в полупроводниках и диссоциацией слабых электролитов в растворах [126]. В случае непосредственного контакта катионообменника и анионообменника переход из одной области в другую происходит на расстояниях порядка размеров атомов (резкий переход). Ширина ОПЗ составляет несколько нанометров и в этой области локализуется скачок потенциала от десятых долей (без тока) до нескольких вольт (при наложении тока на мембрану). Напряженность в этой области велика и составляет величину порядка  $(10 \div 100) \cdot 10^6$  В/м. Такая модель биполярной области использовалась многими авторами [9, 127, 128, 36, 41, 129, 130, 37, 131, 80, 132], причем в варианте, предложенном для *p-n* перехода полупроводников – модель Шоттки (модель "истощенного" слоя). В соответствии с этой моделью в ОПЗ концентрация подвижных ионов очень мала по сравнению с концентрацией фиксированных ионов. В известных работах предполагалось, что фиксированные ионы однозарядны, однако известно, что, например, промышленные биполярные мембраны МБ-3 имеют в катионообменном слое двухзарядные фосфоновые группы. Правильность применения модели Шоттки к области пространственного заряда в биполярных мембранах, которые содержат многозарядные фиксированные ионы, ни в одной из работ не обсуждалась.

Пожалуй, единственной попыткой оценить правильность представлений о резкости биполярной области является работа [133]. В ней авторы использовали метод импеданса для того, чтобы оценить сверху толщину слоя, который предположительно разделяет катионообменный и анионообменный слои в двухслойной биполярной мембране UNSW (прежнее название WSI) и показали, что если такой слой и существует, то его ширина не превышает 1 нм.

В работе рассматривается [134] случай, когда концентрации фиксированных ионов в биполярной области изменяются не резко, а по линейному закону при переходе от одной области к другой, так что в любой точке биполярной области присутствуют фиксированные ионы обоих знаков (слои частично перемешиваются). В этом случае при наложении на биполярную мембрану тока скорость диссоциации молекул воды снижается по сравне-

нию со случаем, когда переход резкий, из-за уменьшения напряженности в биполярной области.

В том случае, когда катионообменный и анионообменный слои содержат инертное связующее и дисперсный ионообменник (гетерогенные мембраны), генерирующая площадь в биполярной области меньше геометрической площади [80]. Этот эффект возникает из-за того, что области генерации (участки с ОПЗ) на границе катионообменной и анионообменной частей БПМ образуются в тех местах, где перекрываются ионопроводящие каналы, образованные частицами ионообменника, разделенные инертным полимером, и расположенные в разных областях биполярной мембраны. Вследствие этого в гетерогенных БПМ разность потенциалов оказывается больше, чем в случае, когда оба слоя гомогенны (не содержат инертного связующего).

Возможность существования слоя, не содержащего ионогенные группы – "нейтрального" слоя, разделяющего слои катионообменника и анионообменника, рассмотрена в [135]. Не исключено, что такой слой может формироваться в некоторых биполярных мембранах, однако его в нет, по крайней мере, в промышленных биполярных гетерогенных мембранах МБ-1 [47]. Эта модель не использовалась другими авторами, кроме [135].

Последствия, к которым приводит существование слоя воды между катионообменным и анионообменным слоями, анализируются в [136]. Расчетом показано, что переходная зона (слой воды) между катионообменной и анионообменной областью БПМ, если она существует, значительно снижает скорость диссоциации молекул воды, однако для вероятных значений толщины такой зоны в БПМ разность потенциалов на ней невелика; снижение скорости диссоциации молекул воды слабо зависит от ее толщины.

Если предположить, что в месте контакта катионообменника и анионообменника переход резкий, то для описания строения такой биполярной области можно применить подход, развитый в работе [137], в которой учитывается изменение степени диссоциации ионогенных групп в области пространственного заряда (рис. 4), возникающего в биполярной области.

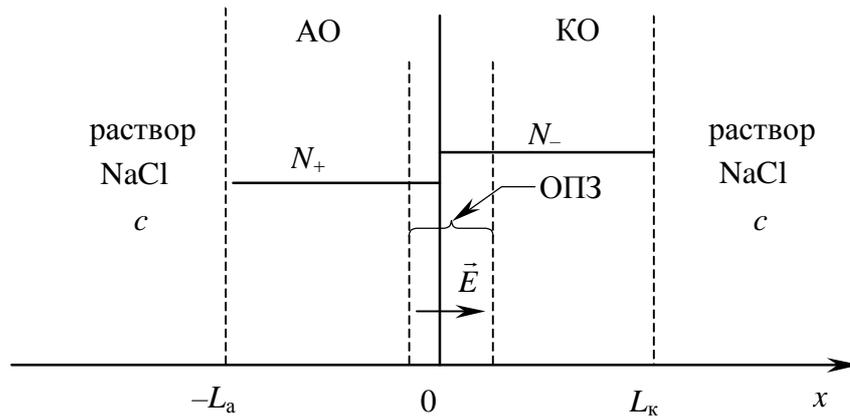


Рис. 4. Схема биполярной мембраны, находящейся в равновесии с раствором хлорида натрия.  $L_a$ ,  $L_k$  – толщина анионообменного и катионообменного слоя [137]

Расчеты по математической модели, включающей уравнения Пуассона, Больцмана и уравнения для реакций диссоциации ионогенных групп мембраны показывают, что в биполярной области формируется область пространственного заряда (рис. 5), в которой концентрации подвижных ионов малы по сравнению с концентрацией ионогенных групп (рис. 6). Это приводит к значительному росту напряженности электрического поля (рис. 7), а также увеличению степени диссоциации ионогенных групп мембраны (рис. 8) в области пространственного заряда.

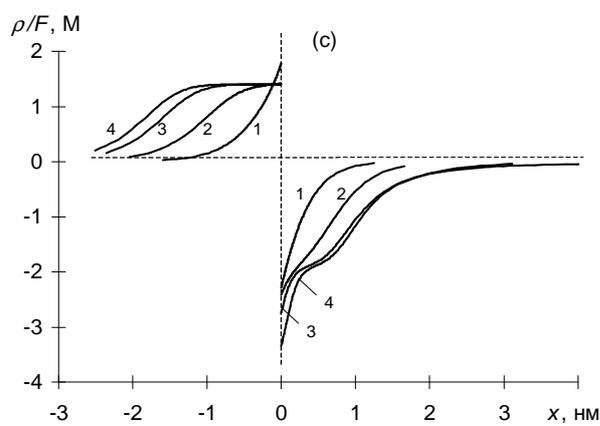
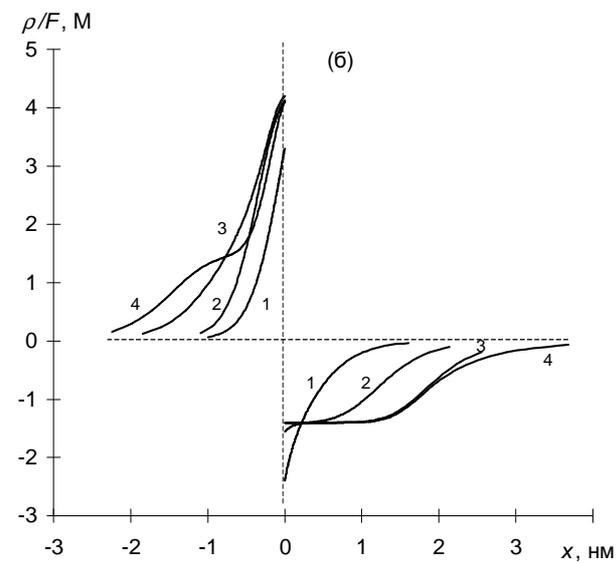
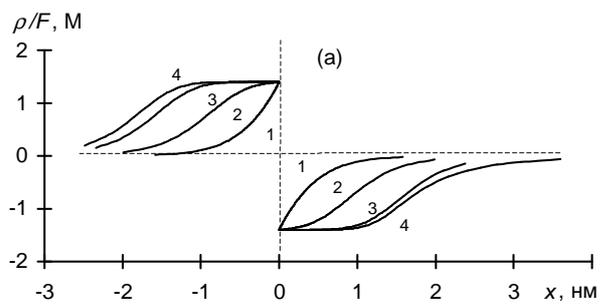


Рис. 5. Зависимость объемной плотности электрического заряда от пространственной координаты для мембран МБ-2 (а), МБ-1 (б) и МБ-3 (в). Концентрация раствора NaCl, М: 1 – 0,5; 2 – 0,01; 3 –  $10^{-5}$ ; 4 – 0 [137]

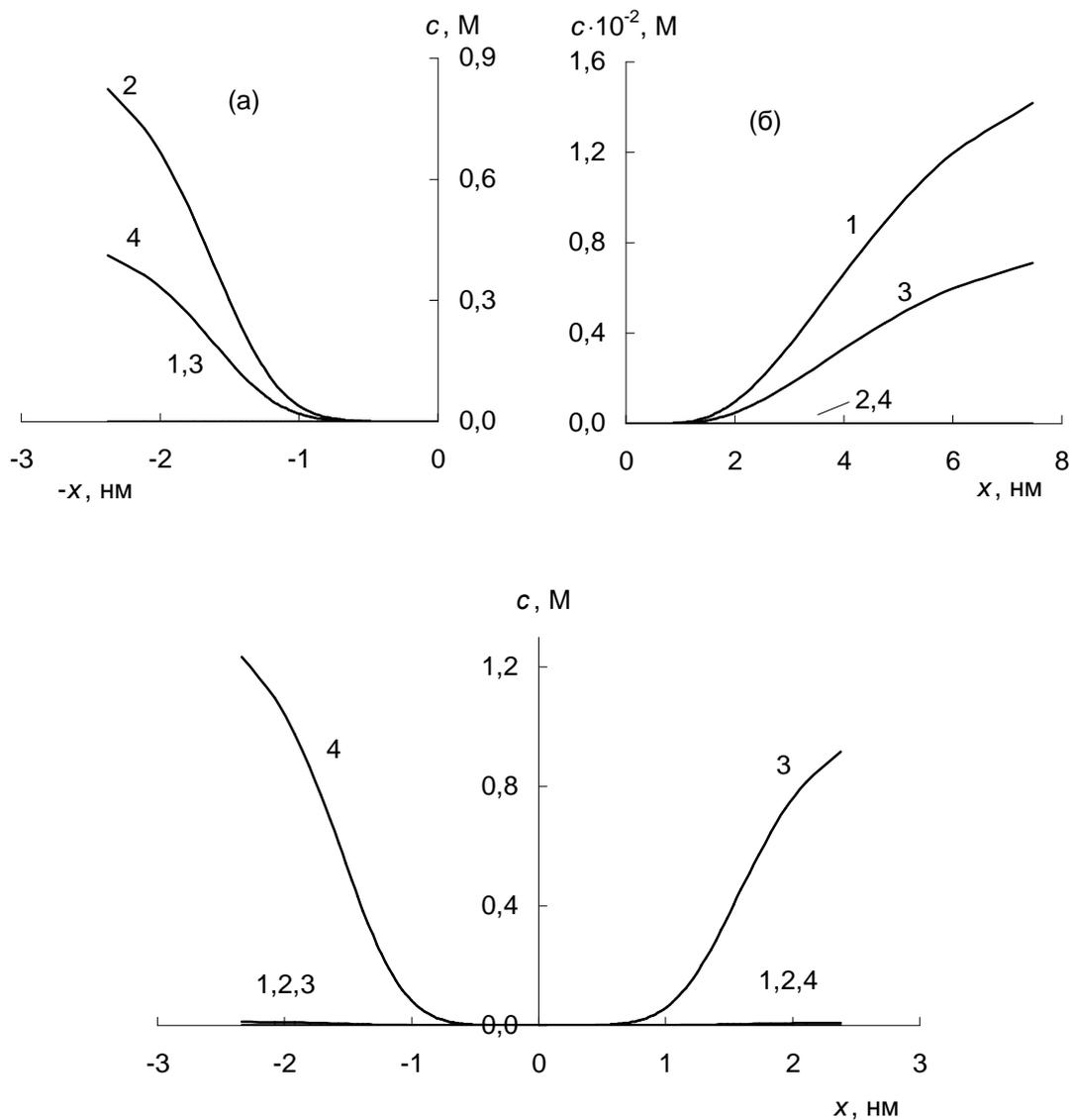


Рис. 6. Зависимость концентраций ионов от пространственной координаты для мембраны МБ-2. Концентрация раствора NaCl, М: а, б –  $5 \cdot 10^{-8}$ , в –  $1 \cdot 10^{-5}$ .  
 1 –  $H^+$ ; 2 –  $OH^-$ ; 3 –  $Na^+$ ; 4 –  $Cl^-$  [137]

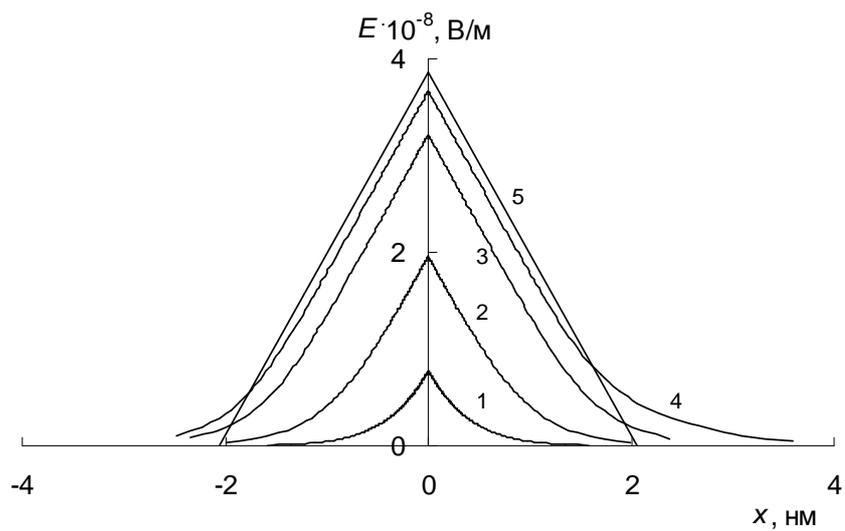


Рис. 7. Зависимость напряженности электрического поля от пространственной координаты для мембраны МБ-2. Концентрация раствора NaCl, М: 1 – 0,5; 2 – 0,01; 3 –  $10^{-5}$ ; 4 – 0; 5 – 0 (аппроксимация Шоттки) [137]

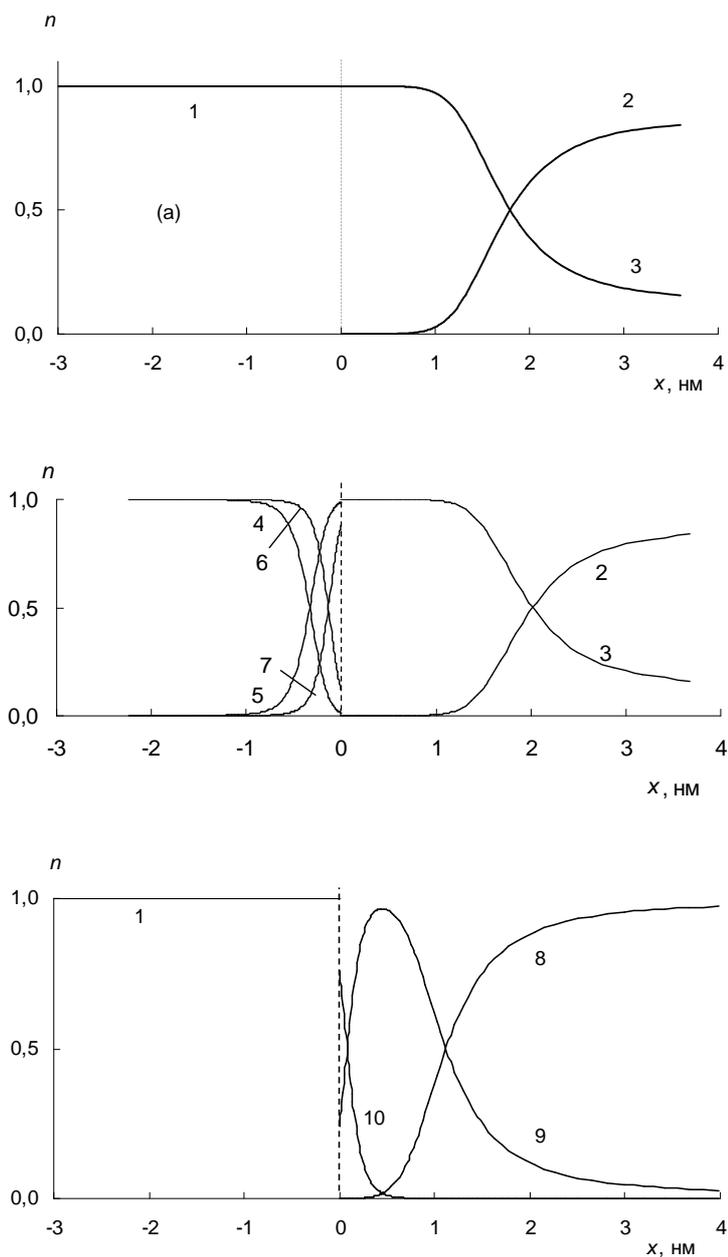


Рис. 8. Зависимость безразмерных концентраций всех форм ионогенных групп ( $n$  – концентрация, нормированная на концентрацию соответствующей группы) от пространственной координаты для мембран МБ-2 (а), МБ-1 (б) и МБ-3 (в). 1 –  $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ ; 2 –  $\text{-SO}_3\text{H}$ ; 3 –  $\text{-SO}_3^-$ ; 4 –  $\text{=NH}$ ; 5 –  $\text{=NH}_2^+$ ; 6 –  $\text{=N}$ ; 7 –  $\text{=NH}^+$ ; 8 –  $\text{-PO}_3\text{H}_2$ ; 9 –  $\text{-PO}_3\text{H}$ ; 10 –  $\text{-PO}_3^{2-}$  [137]

Особенностью этих зависимостей является то, что по мере уменьшения концентрации раствора электролита, находящегося по обе стороны биполярной мембраны, для их описания всё более справедливой становится аппроксимация Шоттки (рис. 7).

### 2.3 Процессы, протекающие в биполярных мембранах при прохождении через них электрического тока

Если биполярная мембрана расположена в электрическом поле так, что катионообменный слой обращен к катоду, а анионообменный к аноду и через нее протекает электрический ток, плотность которого превышает предельную плотность тока, определяющуюся электродиффузией электролитов из окружающих растворов к биполярной границе, то концентрация электролита в области контакта слоев уменьшается и с некоторого момента в процесс переноса включаются ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , образующиеся в этой области при диссоциации воды.

Основными процессами переноса в биполярной мембране в таком режиме её использования (в режиме генерации) являются полезный с точки зрения практики электромиграционный перенос ионов водорода и гидроксила из биполярной области в прилегающие к мембране растворы, полезный перенос молекул воды в обратном направлении и нежелательный электромиграционный и диффузионный перенос ионов соли через мембрану (рис. 9).

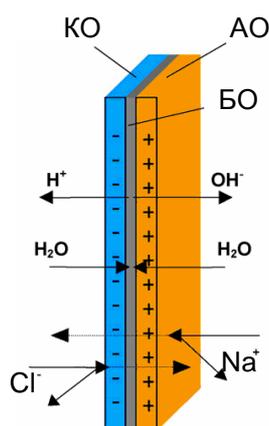


Схема биполярной мембраны:  
АО – анионообменная область;  
КО – катионообменная область;  
БО – биполярная область

Рис. 9. Основные процессы, протекающие в биполярной мембране при протекании через нее электрического тока

Высокая скорость диссоциации молекул воды в биполярных мембранах и, как следствие, высокие плотности тока по ионам  $H^+$  и  $OH^-$ , достигающие  $10^3 \text{ A/m}^2$  [139], являются уникальной особенностью биполярных мембран. Это на много порядков превышает предельный кинетический ток для реакции диссоциации воды [35]. Долгое время на этот парадокс не обращали внимания и рассматривали реакцию диссоциации воды как быструю [127] без каких-либо доказательств и анализа.

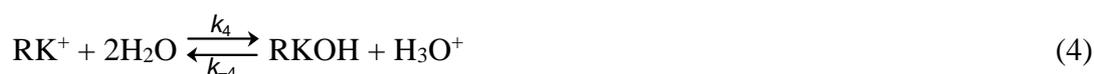
Первыми на важную роль ионогенных групп в диссоциации воды в биполярных мембранах указали Гребень и сотр. [35]. Эта статья опередила на несколько месяцев статью Саймона [38], в которой он объяснил ускорение диссоциации воды на поверхности анионообменных мембран участием третичных аминогрупп мембран и предложен механизм аналогичный [35], но более корректный с точки зрения химической кинетики. Гребень и сотр. [35] предположили, что ионогенные группы могут непосредственно участвовать в реакции диссоциации воды, ускоряя ее. Они исследовали методом вольтамперометрии биполярные мембраны, содержащие сульфоновые, карбоксильные и фосфоновые группы, и сделали вывод, что уменьшение разности потенциалов на мембранах в ряду

	– SO <sub>3</sub> H	>	– COOH	>	– PO(OH) <sub>2</sub>
$pK_a$	1 ÷ 2		4 ÷ 6		3,5; 7
$\Delta\phi$ (4 A/дм <sup>2</sup> ), В	4 ÷ 18		2,0 ÷ 3,2		1,1 ÷ 1,7

можно объяснить снижением энергетического барьера взаимодействия ионогенных групп с молекулами воды при увеличении в том же ряду значений  $pK_a$  катионообменных групп за счет протекания реакций в катионообменном слое



и в анионообменном слое



где  $RA^-$  и  $RK^+$  – заряженные формы ионогенных групп соответственно в катионообменном и анионообменном слоях. С точки зрения современных представлений уравнения (3) и (4) записаны неверно для реакций с участием аминогрупп, но правильно для реакций с четвертичными аммониевыми группами. Кроме того, авторы [35], правильно указав стадии, лимитирующие скорость реакций в целом, не подкрепили свои выводы соответствующим расчетом с точки зрения химической кинетики.

Саймоном в работах [140, 38] было показано, что диссоциацию воды могут ускорять аминогруппы, содержащиеся в монополярных мембранах, а также некоторые органические основания В и кислоты АН, содержащиеся в растворе:



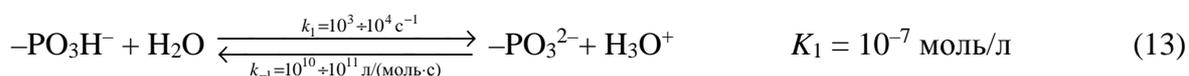
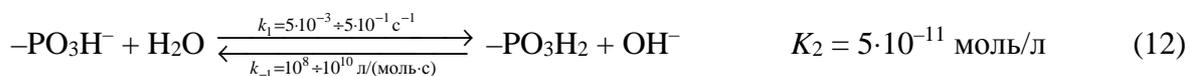
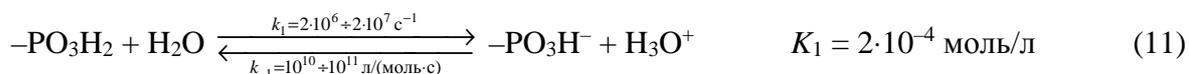


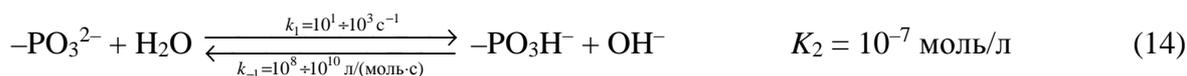
Сопоставив константы скорости диссоциации воды по каталитическим реакциям (уравнения (5) – (8)) [39] и обычной



Саймон показал, что ускорение реакции за счет катализа ионогенными группами может быть весьма значительным. Так, например, для реакции с участием третичных аминогрупп в фазе мембраны лимитирующей стадией является реакция (8), константа скорости которой  $k_4 > 2,5 \text{ с}^{-1}$  [38]. Это значение на 5 порядков больше константы скорости диссоциации в отсутствие ионогенных групп (реакция (9)). Константа скорости  $k_4$  прямой реакции (8) рассчитана в этой работе по константе равновесия ( $pK_a = 9,9$ ) и константе скорости обратной реакции (8) которая принята такой же или меньше, чем в водных растворах, содержащих такие же ионогенные группы ( $k_{-4} < 2,1 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ ). Более детальный анализ, включающий расчет всех констант скоростей прямых реакций (5) – (8), с участием органических соединений, содержащих фенольный гидроксил, сульфоновую, карбоксильную группу, первичную и третичную аминогруппу, и обоснование выбора лимитирующей стадии дан в [39]. Для кислотных групп (АН) стадией, лимитирующей скорость диссоциации, является прямая реакция (6). В случае основных групп – прямая реакция (8). Наибольшим каталитическим эффектом из исследованных в этой работе соединений обладает первичная аминогруппа таурина ( $k_4 < 32 \text{ с}^{-1}$ ).

Особенно сильный каталитический эффект в реакции диссоциации молекул воды в биполярных мембранах оказывают фосфонные ионогенные группы [141, 142]. Как показывает расчет, из всех возможных реакций диссоциации воды в этих мембранах

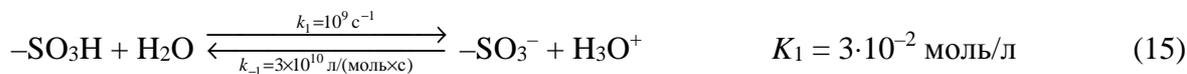




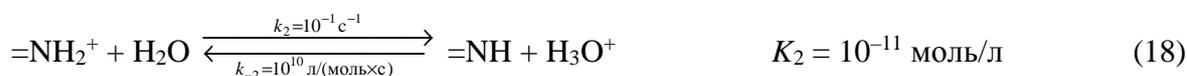
(после реакций приведены их константы равновесия) основной вклад вносят две последние [141]. Для того, чтобы обеспечить диссоциацию воды, последовательно в прямом направлении должны протекать реакции (11), (12) или (13), (14) (или одновременно обе пары). В каждой паре реакций скорость диссоциации лимитируется стадией, имеющей наименьшую константу скорости (стадии (12) и (14)). Так как обе пары реакций могут осуществляться одновременно, а константа скорости стадии (14) в прямом направлении примерно в  $2 \cdot 10^3$  раз больше константы скорости стадии (12), то наибольший вклад в диссоциацию вносят реакции (13) и (14) и константа скорости лимитирующей стадии (14) равна  $k_L = 10^1 - 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

Константы скорости обратных реакций ( $k_{-1}$  и  $k_{-2}$ ) взяты из [143];  $K_2$  для первичных, вторичных и третичных аминогрупп приняты равными константам метил-, диметил- и триметиламина [144, с. 95–96];  $K_1$  и  $K_2$  остальных ионогенных групп взяты из [145, 146] для соответствующих ионообменников;  $k_1$  и  $k_2$  – константы псевдомономолекулярных реакций (принято  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,5 \text{ М}$ ) – рассчитаны по  $K_1, K_2, k_{-1}, k_{-2}$  [147, 141, 148].

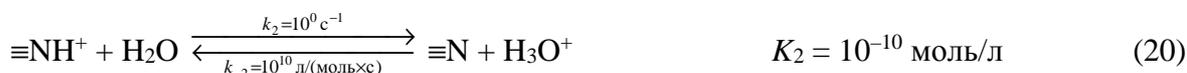
Каталитический эффект фосфоновых групп ( $k_L = 10^1 - 10^3 \text{ с}^{-1}$ ) значительно превосходит эффект сульфогрупп (лимитирующая стадия (16),  $k_L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ )



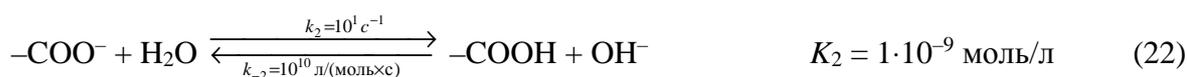
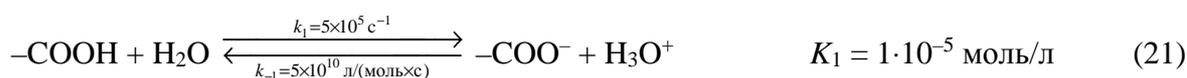
эффект первичных (вторичных) аминогрупп (лимитирующая стадия (18),  $k_L = 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ )



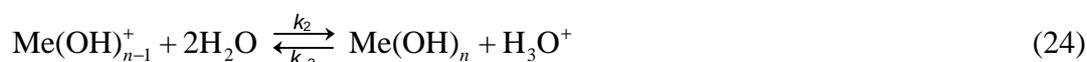
эффект третичных аминогрупп (лимитирующая стадия (20),  $k_L = 10^0 \text{ с}^{-1}$ )



и даже эффект карбоксильных групп (лимитирующая стадия (22),  $k_L = 10^1 \text{ с}^{-1}$ )



Аналогичный механизм ускорения диссоциации молекул воды, но с участием ионов гидроксила [149], позволяет объяснить высокие скорости диссоциации воды в биполярных мембранах в присутствии гидроксидов *d*-элементов в их биполярной области [150]:

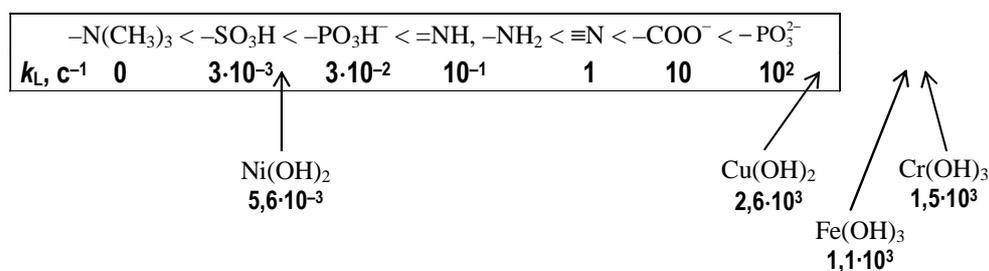


В этом случае роль основания и сопряженной кислоты, которые участвуют в реакциях переноса гидроксильного иона, выполняют частицы  $\text{Me}(\text{OH})_n$  и  $\text{Me}(\text{OH})_{n-1}^+$ , находящиеся на поверхности осадка малорастворимого гидроксида и около его поверхности. Как и в случае ионогенных групп мембраны гидроксиды металлов значительно увеличивают константу скорости диссоциации молекул воды (таблица 2)

Таблица 2. Константа скорости прямой реакции  $k_2$ , псевдомономолекулярная константа скорости прямой реакции  $k_2 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}$ , эффективная константа скорости реакции диссоциации  $k_\Sigma$  и параметр  $\beta$  для реакции диссоциации молекул воды на биполярной границе исходных биполярных и асимметричных биполярных мембран, а также мембран, модифицированных гидроксидами металлов, рассчитанные по модели [151, уравнение (12)]

Гидроксид	$k_2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 55,6$ , 1/с	$k_\Sigma$ , 1/с		$\beta$ , м/В	
			БПМ	аБПМ	БПМ	аБПМ
Исходная мембрана	–	–	0,40	3,56	7,17	5,21
Cr(OH) <sub>3</sub>	27,4	$1,52 \cdot 10^3$	39,0	38,3	8,62	6,55
Fe(OH) <sub>3</sub>	20,0	$1,11 \cdot 10^3$	9,10	9,72	6,32	5,89
Cu(OH) <sub>2</sub>	4,6	$2,55 \cdot 10^2$	–	4,56	–	11,2
Ni(OH) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,35	–	7,62	–

С учётом данных, полученных в [150], ряд каталитической активности ионогенных групп, предложенный в работах [148, 152], может быть дополнен соединениями переходных металлов:



Каталитическая активность гидроксидов, обнаруженная в работах [150, 149], согласуется с их активностью, найденной в [100, 105, 153].

Веским доводом в пользу каталитического механизма диссоциации воды в биполярных мембранах является зависимость энергии активации диссоциации воды от природы ионогенных групп (рис. 10). Энергия активации для мембран с фосфоновыми группами, которые обладают сильным каталитическим эффектом, (мембрана МБ-3,  $25,9 \pm 2,1$  кДж/моль) значительно ниже, чем энергия активации в чистой воде ( $56,5$  кДж/моль) [35]. Понижено значение энергии активации и в мембране МБ-2, ионогенные группы (сульфоновые и четвертичные аммониевые) которой не обладают заметным каталитическим эффектом ( $32,6 \pm 2,1$  кДж/моль [35]), однако таким эффектом обладают аминогруппы, которые появляются в анионообменном слое этой мембраны из-за деструкции четвертичных аммониевых групп при хранении и эксплуатации мембран – это и приводит к понижению энергии активации.

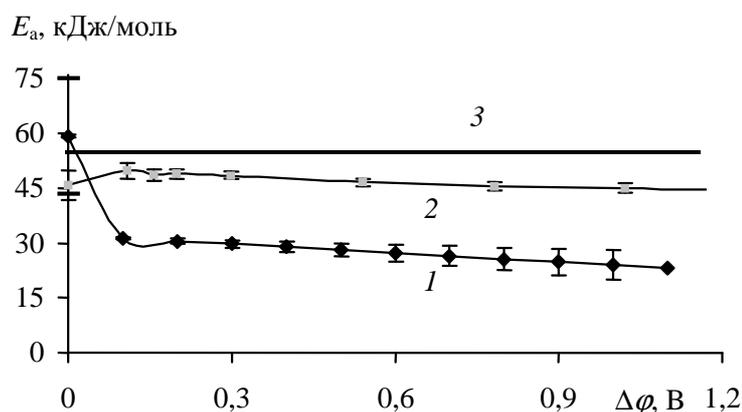


Рис. 10. Зависимость энергии активации реакции диссоциации молекул воды от перенапряжения биполярной области (1 – МБ-23-э, 2 – МБ-1; 3 – чистая вода)

Сам по себе каталитический эффект ионогенных групп, органических или неорганических соединений, введенных в биполярную мембрану, не может объяснить вид её вольтамперной характеристики. Диссоциация воды в биполярной области протекает в иных условиях, чем в чистой воде или в водных растворах. Это связано не только с при-

сутствием полимерной матрицы, фиксированных ионогенных групп и противоионов, но и с наличием области пространственного заряда в месте контакта катионообменника и анионообменника [9]. В пределах этого слоя концентрация и противоионов, и коионов мала по сравнению с концентрацией фиксированных ионов.

Имеются, по крайней мере, три причины увеличения скорости диссоциации воды в истощенном слое.

Первая причина связана с увеличением концентраций активных в каталитических реакциях заряженных форм ионогенных групп. Понижение концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в истощенном слое приводит к увеличению степени диссоциации ионогенных групп, а, следовательно, и концентраций их заряженных форм [147, с. 151; 154], которые участвуют в лимитирующих стадиях реакции диссоциации воды (уравнение (6) и (8)); это увеличивает скорости лимитирующих стадий реакций [147, с. 144].

Вторая причина связана с увеличением константы скорости диссоциации воды в полях большой напряженности, существующих в ОПЗ. Существует три подхода для объяснения этого увеличения.

Во-первых, в соответствии с моделью Тимашева и сотр., связь  $H - OH$  в молекуле воды, находящейся в электрическом поле ионогенной группы, ослаблена вследствие ее поляризации; кроме этого, в ОПЗ происходит дополнительная поляризация и ослабление этой связи под действием внешнего электрического поля, приложенного к истощенному слою, что приводит к увеличению константы скорости при увеличении напряженности электрического поля [40 – 44, с. 110]

$$k_d = k_d(0) \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \quad (25)$$

или

$$k_d = k_d(0) \exp(\beta E) \quad (26)$$

где  $k_d$  – константа скорости реакции гетеролитической диссоциации молекул воды в электрическом поле с напряженностью  $E$ ;  $k_d(0)$  – то же в отсутствие поля;  $\alpha$  – параметр, имеющий размерность длины;  $\beta$  – параметр, учитывающий энтропийные эффекты;  $F$  – число Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Во-вторых, (на эту возможность впервые обратил Саймон [38], а теоретически описал Мафе, Рамирес и Алкараз [45]) перенос ионов водорода от ионогенной группы под действием электрического поля происходит по цепочке благоприятно ориентированных молекул воды (кооперативный перенос протона). Благоприятной ориентации способствует электрическое поле в реакционном слое, а препятствует разупорядывающее тепловое

движение молекул воды. По этой модели непосредственное снижение энергетического барьера для протона невелико и не влияет на скорость переноса. Коэффициент ускорения константы скорости диссоциации молекул воды по [45] в полях с напряженностью до  $5 \cdot 10^8$  В/м с хорошей точностью экспоненциально зависит от напряженности электрического поля, что полностью согласуется с подходом, предложенным Тимашевым в [40 – 42]. Влияние типа ионогенных групп с точки зрения [45] объясняется тем, что те ионогенные группы, которые сильно взаимодействуют с молекулами воды (сульфогруппы), упорядочивают молекулы воды в первичной гидратной сфере и препятствуют формированию цепочек воды, по которым происходит перенос протона.

В-третьих, в ряде работ [14, 36, 155, 130] для описания процессов в ОПЗ биполярных мембран используют зависимость константы скорости диссоциации воды от напряженности электрического поля, предсказанную теорией Онзагера для второго эффекта Вина [156]

$$k_d = k_d(0) \frac{I_1(4\sqrt{\beta^* q})}{2\sqrt{\beta^* q}} \quad (27)$$

$$\beta^* = \frac{FE}{2RT} \quad (28)$$

$$q = \frac{F^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 N_A RT} \quad (29)$$

где  $k_2, k_2(0)$  – константы скорости диссоциации воды в поле и без поля;  $I_1$  – модифицированная функция Бесселя первого порядка;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая постоянная среды;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума;  $F$  – число Фарадея;  $N_A$  – число Авогадро;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Значение константы скорости обратной реакции – рекомбинации ионов – полагают не зависящим от напряженности поля. С точки зрения этого подхода трудно объяснить сильную зависимость свойств мембран от природы ионогенных групп. Кроме того, применение уравнения (27) к процессам в БПМ является спорным, так как в ОПЗ БПМ существуют поля большей напряженности, чем те поля, для которых применимо уравнение теории Онзагера [39].

Третья причина увеличения скорости диссоциации воды в истощенном слое связана с расширением области пространственного заряда, в котором происходит диссоциация воды при увеличении приложенного к мембране напряжения [41].

Впервые уравнение для вольт-амперной характеристики области пространственного заряда биполярной мембраны (уравнение (30)) было предложено в работах Тимашева [40 – 43] в предположении, что в месте контакта катионообменного и анионообменного

слоя возникает слой, обедненный по подвижным ионам — истощенный слой аналогичный слою Шоттки в полупроводниковом  $p-n$  переходе.

$$\begin{aligned}
 i &= eNk_0 \int_{-\lambda_A}^{\lambda_K} \exp\left(\frac{e\alpha F(x)}{k_B T}\right) dx = \\
 &= Nk_0 \frac{k_B T \varepsilon \varepsilon_0 (N_- + N_+)}{\alpha e N_+ N_-} \exp\left[\frac{e\alpha}{k_B T} \sqrt{\frac{2eN_+ N_-}{\varepsilon \varepsilon_0 (N_- + N_+)}} (E_0 + \Delta E_S)\right]
 \end{aligned} \tag{30}$$

где  $e$  – элементарный электрический заряд;  $N$  – концентрация каталитически активных групп в области пространственного заряда;  $k_0$  – константа скорости диссоциации воды в отсутствие элетрического поля;  $\lambda_K$  и  $\lambda_A$  – ширина области пространственного заряда в катионообнобменной и анионообменной частях биполярной мембраны;  $F(x)$  – напряжённость электрического поля в области пространственного заряда;  $k_B$  – константа Больцмана;  $x$  – пространственная координата, перпендикулярная границе раздела катионообменник – анионообменник;  $N_-$ ,  $N_+$  – концентрации ионогенных групп в катионообменном и анионообменном слоях;  $E_0$  – разность электрических потенциалов на области пространственного заряда в отсутствие электрического тока;  $\Delta E_S$  – перенапряжение на области пространственного заряда при протекании через мембрану электрического тока.

В дальнейшем уравнение Тимашева (уравнение (30)) было уточнено в работе [151], в которой был учтен вклад реакции рекомбинации в общий ток по ионам водорода и гидроксила, протекающий через биполярную мембрану. В этом случае уравнение вольтамперной характеристики биполярной области мембраны для случая экспоненциальной зависимости констант скоростей реакций диссоциации от напряженности поля имеет вид:

$$i_{\text{H}^+, \text{OH}^-} = k_\Sigma \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\beta} [\exp(\beta E_m(\eta_6)) - \exp(\beta E_m(0))] \tag{31}$$

$$E_m(\eta_6) = \sqrt{\frac{2FN_+ N_- (\Delta\varphi_0 + \eta_6)}{\varepsilon \varepsilon_0 (N_+ + N_-)}} \tag{32}$$

где  $i_{\text{H}^+, \text{OH}^-}$  – плотность электрического тока по ионам водорода и гидроксила;  $k_\Sigma$  – эффективная константа скорости диссоциации молекул воды в области пространственного заряда;  $E_m$  – максимальная напряжённость электрического поля в области пространственного заряда;  $\eta_6$  – перенапряжение на области пространственного заряда при протекании через мембрану электрического тока;  $\Delta\varphi_0$  – разность электрических потенциалов на области пространственного заряда в отсутствие электрического тока.

Значение  $\Delta\varphi_0$  можно вычислить на основании равенства электрохимических потенциалов иона  $H^+$  в глубине анионо- и катионообменных слоев мембраны, находящейся в  $H^+$  и  $OH^-$  форме, по формуле:

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

где  $c_1^k$  и  $c_1^a$  – равновесные концентрации иона водорода в анионо- и катионообменных слоях мембраны;  $T$  – абсолютная температура.

Если для ОПЗ известны значения констант:  $\varepsilon$ ,  $N_{+(-)}$  и  $\Delta\varphi_0$ , то параметры  $k_\Sigma$  и  $\beta$  в уравнении (31) определяются аппроксимацией последовательности экспериментальных точек  $i^*(\eta_6^*)$  методом минимизации остаточной дисперсии. Уравнение (31), выведенное в работе [151], хорошо описывает вольтамперные характеристики области пространственного заряда биполярных мембран (рис. 11 и 12).

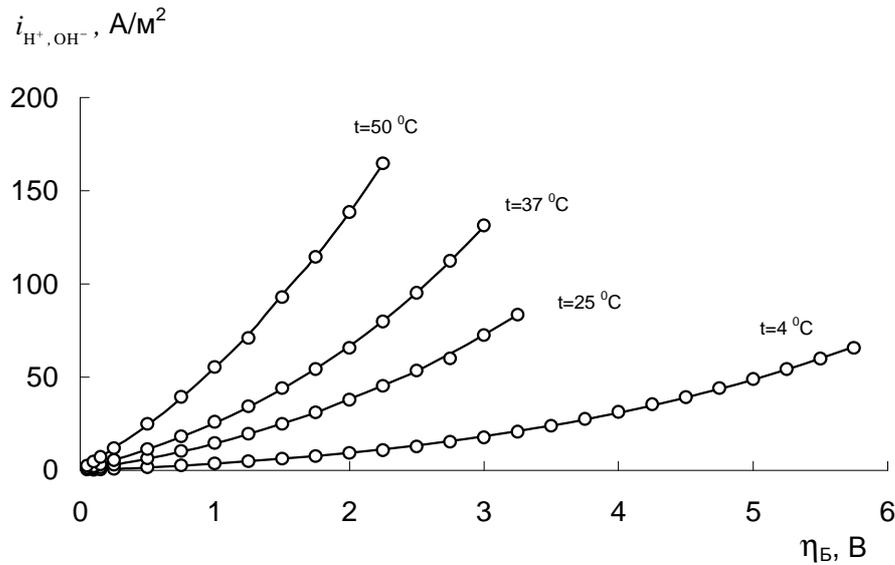


Рис. 11. Зависимость плотности тока по  $H^+$  и  $OH^-$  ионам ( $i_{H^+, OH^-}$ ) от перенапряжения биполярной области ( $\eta_6$ ) для биполярной мембраны МБ-1. Точки – эксперимент, линии – расчет по (31), [151]

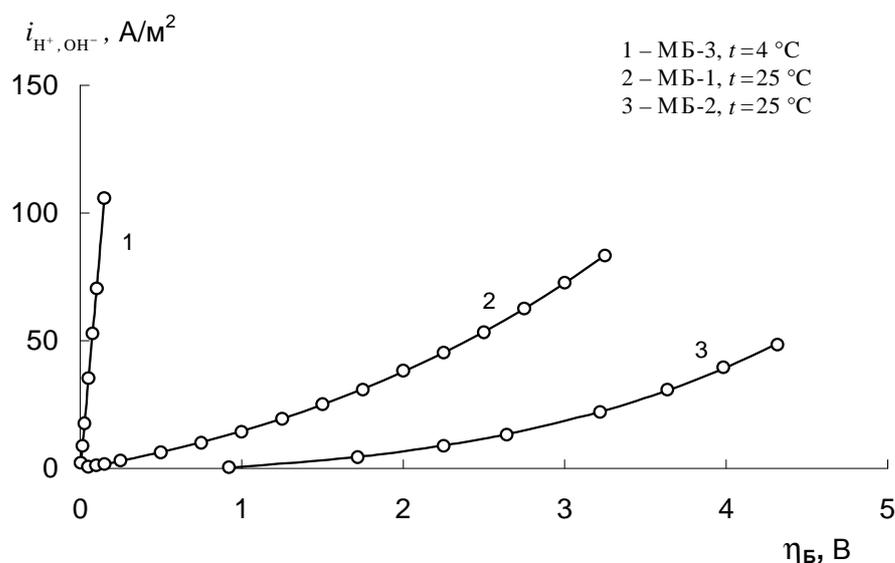


Рис. 12. Зависимость плотности тока по  $H^+$  и  $OH^-$  ионам ( $i_{H^+, OH^-}$ ) от перенапряжения биполярной области ( $\eta_6$ ) для различных биполярных мембран. Точки – эксперимент, линии – расчет по (31), [151]

Процессом, который непосредственно связан с диссоциацией молекул воды, является диффузионный перенос молекул воды к биполярной границе, который восполняет убыль воды в реакционном слое. Если мембрана имеет достаточно плотную структуру, то при высоких плотностях тока диффузия воды может быть лимитирующей стадией [157] процесса в целом. Таким образом, процесс диссоциации воды в биполярной области при высоких плотностях электрического тока протекает в условиях далеких от состояния равновесия.

В ряде работ авторы при описании вольтамперных характеристик мембранных систем делают допущение о локальном равновесии реакции диссоциации воды во всех точках системы [127, 158 – 160], что эквивалентно рассмотрению реакции как "бесконечно быстрой". Несмотря на спорность этого предположения, авторам удалось качественно описать вид вольтамперных характеристик мембранных систем. В этом случае авторы пренебрегают перенапряжением биполярной области мембраны, причиной возникновения которого является нарушение в ней состояния равновесия в реакции диссоциации молекул воды. Такое допущение правомерно только в случае мембран, содержащих ионогенные с высокой каталитической активностью (например, фосфоновые – мембрана МБ-3) и только при не слишком высоких плотностях тока.

Для некоторых мембран, обладающих повышенным электрическим сопротивлением биполярной области (например, МБ-2), необходимо учитывать увеличение констант

скорости диссоциации воды из-за разогрева таких мембран при больших плотностях тока [85].

Перенос ионов соли через биполярные мембраны при получении кислот и щелочей [87, 161, 162, 47] является нежелательным процессом, который вызывает загрязнение кислот и щелочей солью и снижает выход по току ионов водорода и гидроксидов на биполярной мембране, что, кроме того, вызывает рост удельных энергозатрат процесса. Основным методом борьбы с этим нежелательным процессом является использование катионообменного и анионообменного слоев с сильнокислотными (сульфоновыми) и сильноосновными (четвертичными аммониевыми) группами. Диссоциация этих групп подавляется в меньшей степени, чем слабокислотных (фосфоновых) и слабоосновных (первичные, вторичные, третичные аминогруппы), когда биполярная мембрана находится в контакте с раствором кислоты (находится около катионообменной стороны биполярной мембраны) и щелочи (находится около анионообменной стороны биполярной мембраны) [161].

Использование сильнокислотных и сильноосновных групп в катионо- и анионообменном слоях биполярной мембраны, увеличивая числа переноса ионов водорода и гидроксидов, приводит, однако, к высоким рабочим напряжениям биполярной мембраны [35, 87], что делает ее непригодной для использования из-за ее разогрева и повышенных энергозатрат процесса в целом. С другой стороны, рабочее напряжение на биполярной мембране мало в случае применения в катионообменном слое фосфоновых (слабокислотных) ионогенных групп или третичных аминогрупп (слабоосновных) в анионообменном слое [35, 87, 163], но в этом случае возрастают числа переноса ионов соли через мембрану и понижаются числа переноса ионов водорода и гидроксидов.

Таким образом, требования к составу катионообменного и анионообменного слоев биполярной мембраны с точки зрения чисел переноса ионов и рабочего напряжения на мембране являются взаимно противоположными.

Диссоциация молекул воды не является основным процессом, хотя и может проявлять себя, в биполярных мембранах, применяемых в качестве химотронных приборов: диодов и транзисторов [10 – 17, 6, 18, 19, 7, 8, 21, 20, 164, 22, 23, 165, 24 – 26, 31, 27, 166 – 169].

## 2.4 Электрохимические характеристики биполярных мембран и методы их исследования

Знание электрохимических характеристик биполярных мембран необходимо как при разработке технологических процессов с их использованием, так и при их контроле после получения, или синтеза.

Для обоснованного выбора области применения биполярной мембраны (в первую очередь области концентраций растворов и плотности электрического тока), а также прогнозирования концентрации получаемых кислоты и щелочи (основания) и степени загрязнения их исходной солью необходимо знать вольт-амперную характеристику мембраны в этих растворах и числа переноса ионов через мембрану в зависимости от концентрации растворов по обе стороны мембраны и плотности тока.

Если разрабатывается процесс получения биполярных мембран, то для контроля их электрохимических характеристик в дополнение к вольт-амперной характеристике всей мембраны и числам переноса ионов через неё необходимо знать вольт-амперную характеристику её биполярной области и суммарную вольт-амперную характеристику катионообменного и анионообменного слоёв. Такая информация позволяет оценить эффективность используемой каталитической добавки и правильность выбора типа катионообменного и анионообменного слоя.

### *Вольт-амперная характеристика (общая)*

Вид вольт-амперной характеристики биполярной мембраны (зависимость плотности тока через мембрану от напряжения на ней) (рис. 13) при больших концентрациях электролитов по обе стороны мембраны принципиально не отличается от вида вольт-амперной характеристики катионо- или анионообменной мембраны, а при малых на ней практически не обнаруживается область предельного электродиффузионного тока и при нулевом токе на мембране разность потенциалов на ней не равна нулю. Разность потенциалов на мембране при каждой плотности тока является суммой вкладов области пространственного мембраны, катионо- и анионообменного слоёв, скачков мембранного потенциала на границах "мембрана — раствор щелочи", "мембрана — раствор кислоты" и диффузионных слоёв в растворах, прилегающих к этим границам.

Статическим методом измеряют вольт-амперные характеристики биполярных мембран (точнее системы "биполярная мембрана — раствор"), последовательно задавая фиксированные плотности тока через мембрану и измеряя через некоторое время разность потенциалов на ней. Измерение проводят цифровым вольтметром с достаточно большим входным сопротивлением после установления стационарного состояния в мембранной си-

стеме с помощью капилляров, подведенных на небольшое расстояние к краям мембраны и соединённых с помощью жидкостного соединения с обратимыми электродами, чаще всего, хлорид-серебряными.

Динамические вольт-амперные характеристики биполярных мембран измеряют в режиме развертки тока, достаточно медленной для того, чтобы мембранная система не слишком отклонялась от стационарного состояния. Критерием, которым пользуются, выбирая скорость развертки, является не слишком большое различие в вольт-амперной характеристике при прямом и обратном ходе развертки. Для развертки тока и измерения разности потенциалов на мембране используют либо потенциостаты, либо виртуальные приборы.

Измерение вольт-амперных характеристик проводят в условиях протекания растворов через термостатируемую измерительную ячейку для исключения их существенного разогрева в ячейке и изменения концентраций и состава растворов.

Вид вольт-амперной характеристики определяется типом процессов, протекающих в мембране, которые в свою очередь зависят от концентрации растворов по обе стороны мембраны и плотности электрического тока. Так при больших концентрациях и малых плотностях тока через мембрану в основном переносятся катион и анион соли, если мембрана находится в растворе соли, или катион щелочи и анион кислоты, если мембрана находится в кислотно-щелочной системе. При увеличении тока при некотором его значении в биполярной области мембраны наступает предельное состояние и концентрация этих катионов и анионов становится малой. Этому состоянию на вольт-амперной характеристике соответствует более или менее выраженное плато (рис. 13). При дальнейшем возрастании тока в перенос через биполярную мембрану вовлекаются ионы водорода и гидроксиды, образующиеся в области пространственного заряда на биполярной границе мембраны.

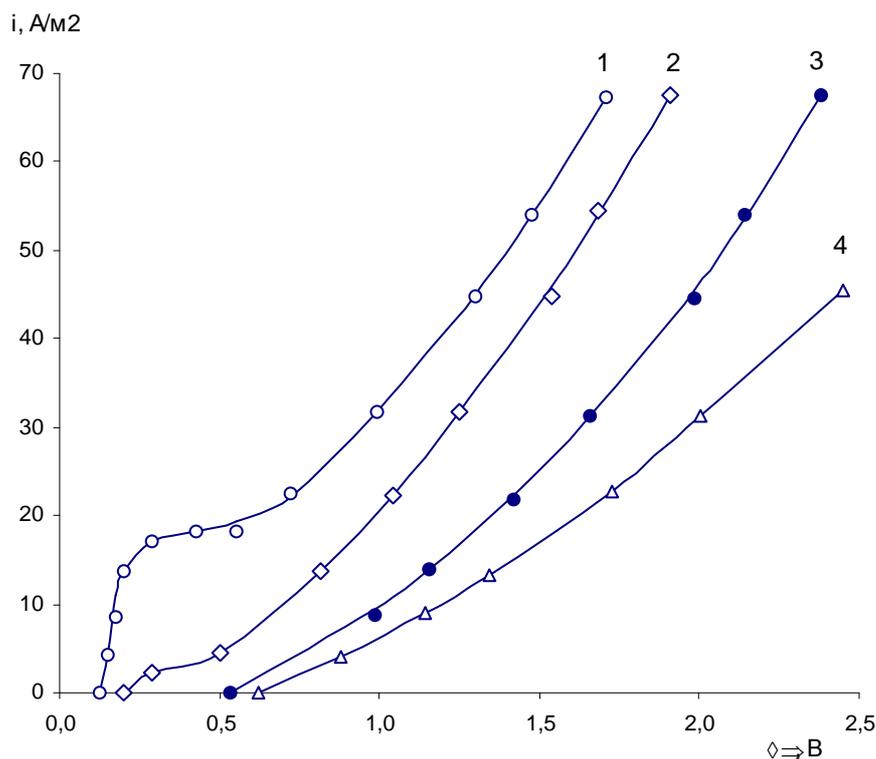


Рис. 13. Вольт-амперные характеристики биполярной мембраны МБ-1 в зависимости от концентрации серной кислоты и гидроксида натрия  $c$ , М: 1 – 1,0; 2 – 0,5; 3 – 0,1; 4 – 0,01 [87]

Вольт-амперная характеристика биполярной мембраны в целом не позволяет судить о вкладах биполярной области и катионо- и анионообменного слоёв в общую разность потенциалов на мембране. Такая информация может представлять интерес при контроле процесса получения биполярных мембран, а также при исследовании причин изменения свойств мембран после их эксплуатации.

#### *Частотный спектр электрохимического импеданса*

Разделить вклады отдельных областей в разность потенциалов на биполярной мембране позволяет метод частотного спектра электрохимического импеданса. Применение этого метода для исследования биполярных мембран возможно вследствие того, что в режиме генерации ионов водорода и гидроксила на биполярной границе формируется область пространственного заряда, в первом приближении проявляющая себя как параллельно включенный электрический конденсатор и сопротивление и вследствие этого обнаруживающая частотную дисперсию (рис. 14). Частотный спектр импеданса биполярной мембраны при каждой плотности тока имеет вид искаженного полукруга, левая (высоко-частотная) часть которого на оси абсцисс отсекает сопротивление равное сумме сопротив-

лений катионо-, анионообменного слоёв и сопротивлений диффузионных слоёв в растворах около мембраны. Правая (низкочастотная) часть спектра отсекает сопротивление всей мембраны, в которое вносят вклад все слои мембранной системы.

Частотные спектры электрохимического импеданса биполярных мембран измеряют специализированными измерительными приборами – импедансметрами, приставками к потенциостатам-гальваностатам, виртуальными измерителями импеданса. В предыдущие десятилетия такие измерения проводились с помощью импедансных мостов.

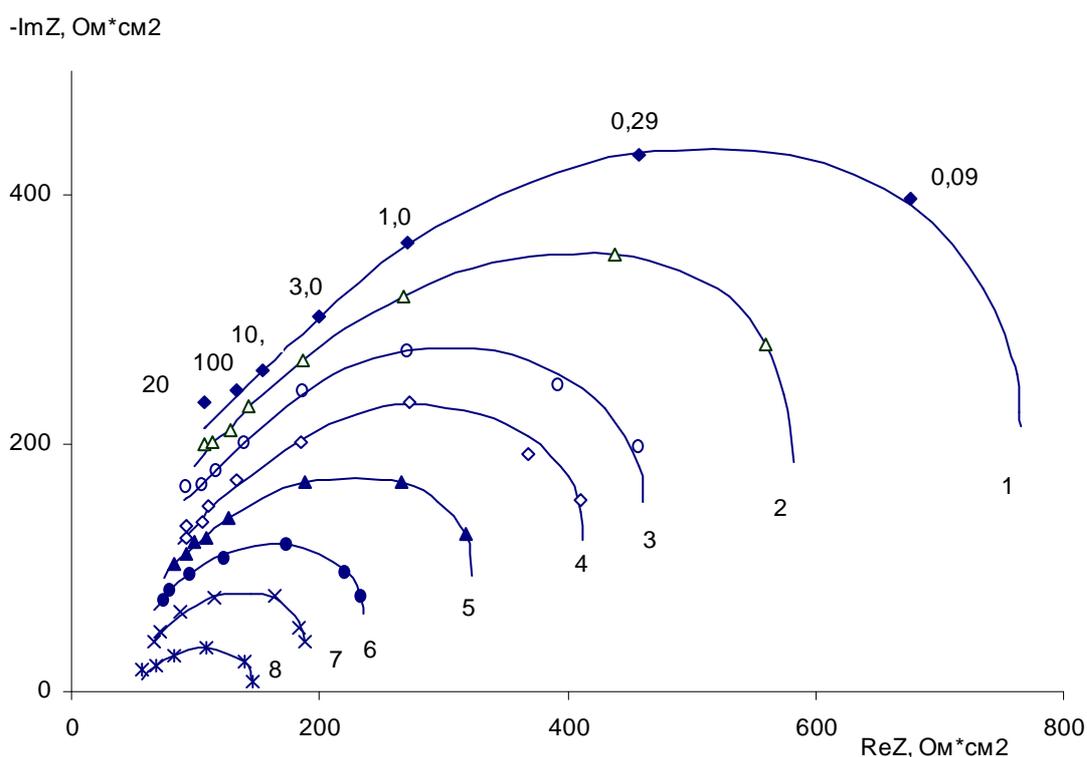


Рис. 14. Частотный спектр импеданса биполярной мембраны МБ-1 в 0,01 моль-экв/л растворах серной кислоты и гидроксида натрия при различных плотностях постоянного тока  $i$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 1 – 0; 2 – 0,44; 3 – 0,89; 4 – 1,33; 5 – 2,22; 6 – 4,44; 7 – 6,66; 8 – 11,1. Числа над точками — частота в кГц. Масштаб по оси ординат соответствует нижней кривой, все последующие сдвинуты вдоль оси ординат относительно другой на  $30 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$  [170]

В настоящее время частотный метод электрохимического импеданса — единственный метод, который позволяет выделить вклад области пространственного заряда, расположенной на биполярной границе, в которой происходит реакция диссоциации молекул воды при работе биполярной мембраны в режиме генерации ионов водорода и гидроксила.

*Вольтамперная характеристика (парциальная по перенапряжению)*

Используя зависимость частотного спектра биполярной мембраны от плотности электрического тока можно рассчитать вольтамперную характеристику (по перенапряжению) биполярной области и вольтамперную характеристику (по перенапряжению) монополярных слоёв в сумме с диффузионными слоями, расположенными около мембраны (рис. 15) — парциальные вольт-амперные характеристики биполярной мембраны. Для этого используют формулы

$$\eta_{\text{м}} = \int_0^{i^*} R_{\infty} di \quad (34)$$

$$\eta_{\text{б}} = \int_0^{i^*} (R_0 - R_{\infty}) di \quad (35)$$

где  $\eta_{\text{м}}$  и  $\eta_{\text{б}}$  – перенапряжения на монополярных областях и биполярной области соответственно;  $R_{\infty}$  – поверхностное сопротивление монополярных областей, которое находят по точке экстраполяции высокочастотной части спектра на ось абсцисс;  $R_0$  – поверхностное сопротивление всей биполярной мембраны;  $R_0 - R_{\infty}$  – поверхностное сопротивление биполярной области мембраны;  $i^*$  – плотность постоянного электрического тока, протекающего через мембрану.

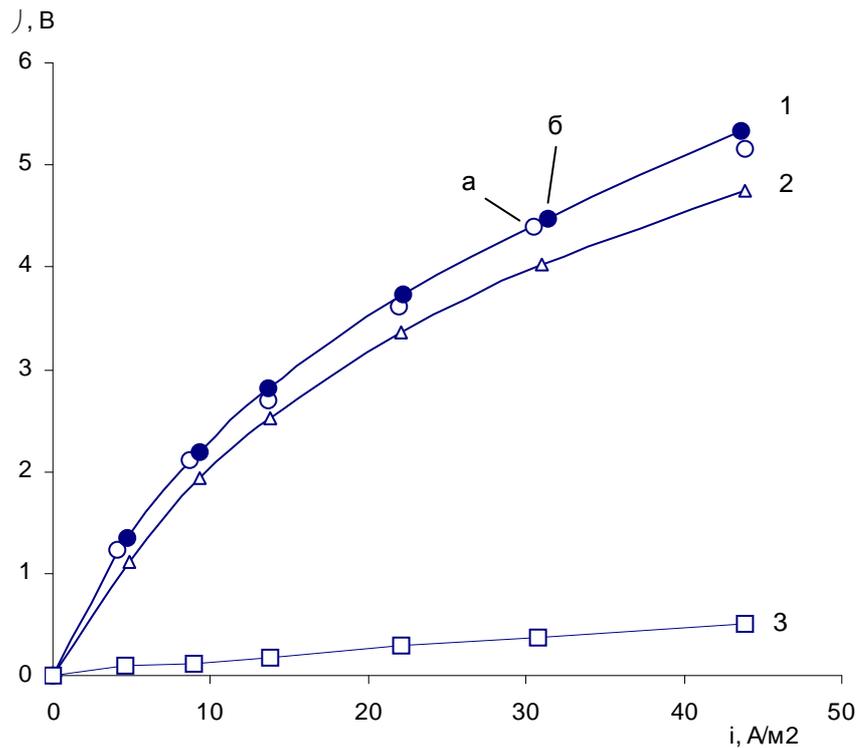


Рис. 15. Парциальная по перенапряжению вольт-амперная характеристика МБ-1 при температуре 4°C. 1 – общее перенапряжение, 2 – перенапряжение на биполярной области, 3 – перенапряжение на монополярной области; а – измерения по постоянному току; б – расчет по зависимости частотного спектра от плотности тока [47]

Парциальные по перенапряжению вольт-амперные характеристики биполярной мембраны, как и частотные спектры импеданса дают наглядное представление о вкладах отдельных областей мембраны в общее напряжение на ней.

#### Числа переноса ионов через биполярную мембрану

Информацию о переносе ионов через биполярную мембрану даёт другая её характеристика — эффективное число переноса иона через мембрану  $T_i$

$$T_i = \frac{j_i}{i/z_i F} \quad (36)$$

где  $j_i$  – суммарный поток  $i$ -того иона через мембрану;  $i$  – плотность электрического тока;  $z_i$  – электрический заряд  $i$ -того иона;  $F$  – число Фарадея.

В отличие от электромиграционного числа переноса иона в растворе число переноса иона через биполярную мембрану сильно зависит от плотности электрического тока тока и концентраций электролитов в растворах около мембраны [16].

Эффективные числа переноса ионов через биполярную мембрану измеряют модифицированным методом Гиттрофа, определяя изменение концентрации ионов на выходе

из камеры ячейки по сравнению со входом в камеру. Более удобным является представление такой зависимости от обратного значения плотности тока (рис. 17).

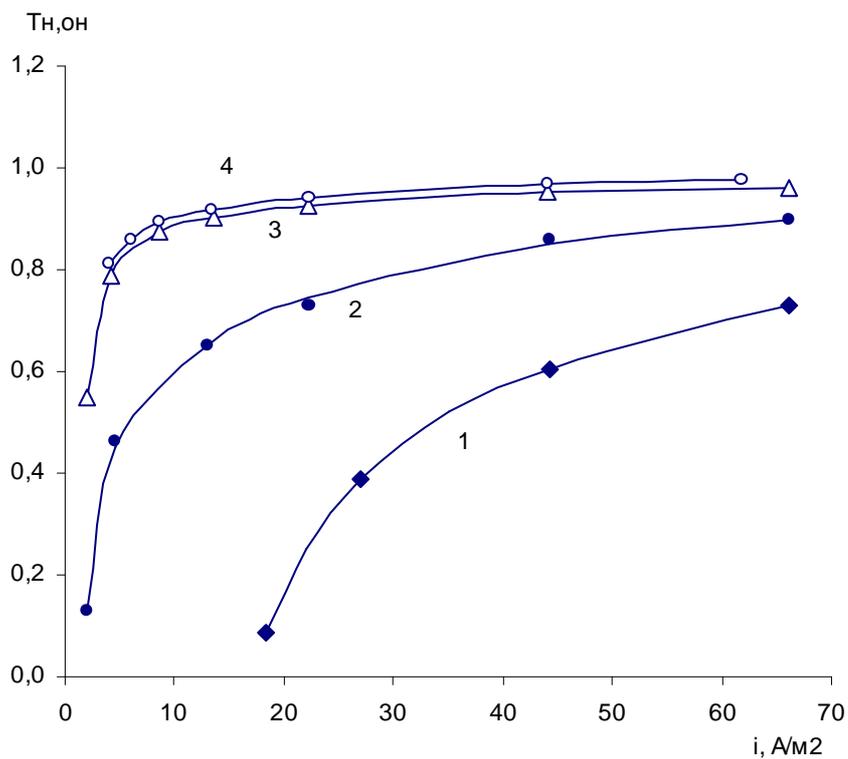


Рис. 16. Зависимость чисел переноса ионов водорода и гидроксила через биполярную мембрану МБ-1 в зависимости от плотности тока при концентрации серной кислоты и гидроксида натрия  $c, M$ : 1 – 1,0; 2 – 0,5; 3 – 0,1; 4 – 0,01 [87]

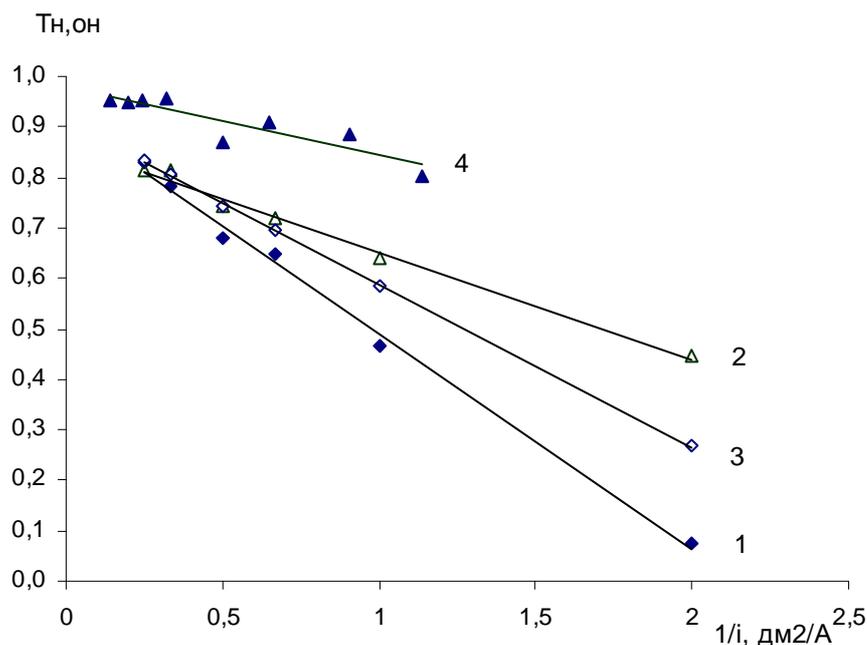


Рис. 17. Зависимость чисел переноса ионов  $H^+$  и  $OH^-$  через гетерогенные биполярные мембраны: 1 – МБ-1, 2 – МБ-2, 3 – МБ-3 (ОАО Щекиноазот) и 4 – биполярную мембрану, полученную из катионообменной СМ-РЕS и анионообменной АМН-РЕS, с каталитической добавкой от обратного значения плотности тока при 0,5 М концентрации растворов NaOH и HCl

## 2.5 Технологические применения биполярных мембран

Появление биполярных ионообменных мембран, выпускаемых в промышленных масштабах, позволило создать электродиализные процессы, способные конкурировать с мембранным электролизом. Электромембранные способы получения кислот, щелочей и оснований с применением биполярных мембран из соответствующих солей и воды по реакции



имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими электрохимическими. Типичная последовательность мембран в электродиализных аппаратах, реализующих эти способы [3, 4, 171 – 174], показана на рис. 18, а. При наложении электрического поля на такой аппарат биполярная мембрана генерирует ионы водорода и гидроксила



Анионы соли, мигрирующие из камеры 3 через анионообменную мембрану, и ионы водорода, мигрирующие через катионообменную область биполярной мембраны, в камере

4 образуют кислоту. Аналогичный процесс, но с участием ионов гидроксила и катионов соли приводит к образованию щёлочи в камерах 5 и 7.

Отвод образующихся растворов кислоты и щёлочи из аппарата осуществляется промывкой камер 4, 5, 7 дистиллятом или разбавленным раствором кислоты и щёлочи. Через камеры 2, 3, 6 циркулирует раствор исходной соли. В процессе работы электродиализного аппарата концентрация соли и объём воды в камерах 2, 3, 6 уменьшается и для поддержания стационарного режима работы в эти растворы необходимо добавлять новые порции соли и воды. Вода из камеры 3 и 6 удаляется в виде гидратной воды вместе с ионами, уходящими через катионообменную и анионообменную мембрану, и электроосмотически.

Главное преимущество электродиализного способа получения кислот и щелочей заключается в том, что в элементарной ячейке (3 – 6) нет металлических электродов, а значит, растворы не загрязняются продуктами их разрушения. Газовыделение, которое особенно опасно в случае образования на аноде таких окислителей, как хлор и кислород, также отсутствует. В растворах 3, 4, 5, 6 сохраняются ионы, которые могли бы окислиться или восстановиться на электродах. Элементарная ячейка 3 – 6 может повторяться в пакете электродиализатора неограниченное число раз, при этом пакет содержит только один катод и анод, поэтому требования к стоимости анода, изготавливаемого часто из платины или платинированного титана, резко снижаются. Применение буферных камер 1 и 8 позволяет отказаться от платины и использовать аноды из неблагородных металлов [172, 86].

Элементарная ячейка, показанная на рис. 18 а, используется для получения сильных кислот и оснований (щелочей). Для получения слабых кислот (слабых оснований) она не пригодна, так как электропроводность раствора слабой кислоты (слабого основания) мала и вследствие этого велико сопротивление кислотной камеры и напряжение на ней. Это приводит к повышенному разогреву мембранного пакета электродиализного аппарата и большим энергозатратам процесса.

В работах [3, 4, 175, 176, 174, 177, 178] изучен процесс получения соляной кислоты и гидроксида натрия из хлорида натрия, в [171, 172, 179] – азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия, в [180] – азотной кислоты и гидроксида аммония из нитрата аммония, образующегося при получении оксида урана из уранилнитрата, в [181] серной кислоты и гидроксида натрия, в [173] – смеси соляной и серной кислот, толуолсульфокислоты [182].

Такие процессы могут использоваться для утилизации солей, образующихся в стоках после регенерации ионообменных смол с одновременным получением кислоты и щёлочи, которые вновь используются для регенерации ионообменных колонн [86, 172, 183 –

185]. Кислоту и щелочь, получаемые электродиализом с биполярными мембранами из концентрата после обратного осмоса, также можно использовать в процессе предподготовки перед обратным осмосом [186].

Примерами других применений этого процесса является получение гидроксида лития высокой чистоты из природных рассолов [187], получение тампонажных рассолов из природных минерализованных вод [188]. Получаемые с помощью БПМ кислоты и щелочи могут применяться для регенерации ионообменных смол [189 – 192, 123, 193], в строительстве при затворении бетонных смесей [194, 195]. Биполярные мембраны используются для очистки кислот и оснований [196], для регенерации травильных растворов (HF, HNO<sub>3</sub>) (травление нержавеющей стали) [197], с целью извлечения кислоты из кислотносолевых растворов [198] и для извлечения кислоты из растворов гальванических ванн [199, 200].

Для получения слабых кислот применяется мембранный пакет с двухкамерной элементарной ячейкой, содержащей биполярные и катионообменные мембраны (рис. 18, б). В этой ячейке кислотная и солевая камеры совмещены в одной камере, поэтому ее сопротивление невелико, так как в ней находится смесь соли и слабой кислоты. Процесс проводят таким образом, чтобы в его конце в растворе кислоты оставалась соль, обеспечивающая достаточную электропроводность раствора. Таким образом, слабые кислоты в двухкамерной ячейке невозможно получить в чистом виде без дополнительных операций.

При работе такой ячейки ионы водорода, поступающие в камеру 2, связываются в слабодиссоциирующую кислоту и не проникают в камеру 1. Выход по току и концентрация слабодиссоциирующей кислоты в этом случае значительно выше, чем сильнодиссоциирующей кислоты, получаемой в аппарате, изображённом на рис. 18, а. Концентрация слабодиссоциирующей кислоты ограничена только её растворимостью. В этих способах синтеза кислот и оснований предъявляются повышенные требования к числам переноса органических ионов через мембраны, так как их утечка через мембраны приводит к потере продукта.

Для получения слабых оснований применяется мембранный пакет с двухкамерной элементарной ячейкой, содержащей биполярные и анионообменные мембраны (рис. 18, в). В этой ячейке в одной камере совмещены основная и солевая камеры, поэтому ее сопротивление невелико, из-за того, что соль обеспечивает достаточную электропроводность раствора, в котором образуется слабое основание. Без дополнительных операций слабые основания в двухкамерной ячейке также невозможно получить в чистом виде.

В некоторых случаях применение двухкамерных ячеек (рис. 18 б и в) позволяет получить чистые слабые кислоты и основания. Так, если растворимость слабой кислоты рас-

тет с повышением температуры, электродиализный процесс получения кислоты из соли (рис. 18 б) проводят при повышенной температуре. После выхода горячего раствора из мембранного пакета этот раствор охлаждают и удаляют из него выпавшую кристаллическую кислоту. Чистое основание можно получить, в том случае, когда его растворимость в воде мала, и оно выделяется в виде несмешивающейся фазы из водного раствора соли, циркулирующего через камеру, в которой идет превращение соли в основание (рис. 18 в).

Исследованы процессы получения слабодиссоциирующих кислот: уксусной кислоты из ацетата натрия [5, 201 – 204, 208], муравьиной кислоты из формиата натрия [205 – 207], щавелевой кислоты из оксалата натрия [209], борной кислоты из тетрабората калия [210 – 213] (перенос бора через монополярные и биполярные мембраны при электродиализе исследован в [214]), лимонной [215 – 218], салициловой [219], глюконовой [220], глутаминовой [221], галактуроновой [222], молочной [223 – 227], фосфорной [228], аскорбиновой [229], винной [230, 231], глицериновой [232], получения гидроксида натрия и диоксида углерода из загрязненных растворов карбоната натрия, гидрокарбоната натрия или троны [233].

Ряд оснований, полученных с помощью электродиализа с биполярными мембранами несколько уже, чем ряд кислот: исследованы процессы получения пиридина и триэтиламина [234], этилендиамина [235, 236] и полиэтиленполиаминов [237, 238] из их солей. Основание, если оно при обычных условиях жидкость и не смешивается с водой как триэтиламин, может быть сразу выделено в чистом виде [234]. В последние годы появились исследования, посвященные применению биполярного электродиализа в процессах получения хитозана [239 – 242].

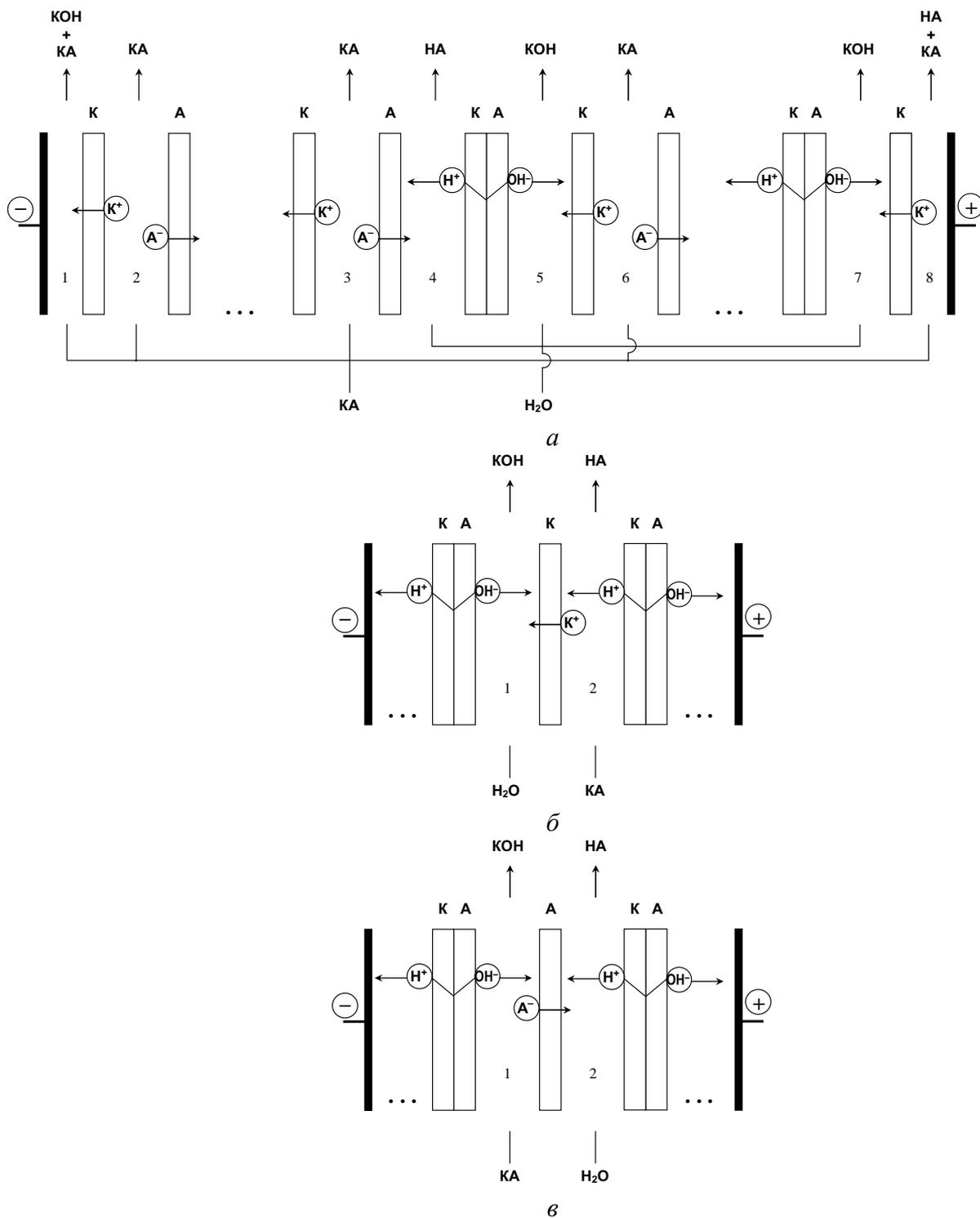


Рис. 18. Схема мембранного пакета электродиализного аппарата для получения сильнодиссоциирующих кислот и щелочей (а), слабодиссоциирующих кислот (б) и слабодиссоциирующих оснований (в) из солей

Недостатком гетерогенных биполярных мембран МБ-3, является сравнительно невысокий выход по току генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов, обусловленный высокой диффузионной проницаемостью исходных мембран, из которых приготовлены биполярные мембраны. Это ограничивает применение мембран в процессах, где требуется получение высокочистых концентрированных кислот и щелочей, свободных от примесей исходных солей. В

тех случаях, когда концентрация перерабатываемого раствора невысока, диффузионная проницаемость мембран становится несущественной, и мембраны МБ-3 могут быть успешно применены для получения кислотных и щелочных растворов в электродиализных аппаратах с двух- и трехкамерной элементарной ячейкой. Таким примером может служить процесс получения из терефталата натрия малорастворимой в воде терефталевой кислоты (рис. 19) [243], причем твердая фаза терефталевой кислоты получается непосредственно в камере мембранного пакета на поверхности катионообменной мембраны. Процесс проводится таким образом, что кристаллы терефталевой кислоты не проникают в катионообменную мембрану и она не ухудшает свои электрохимические свойства.

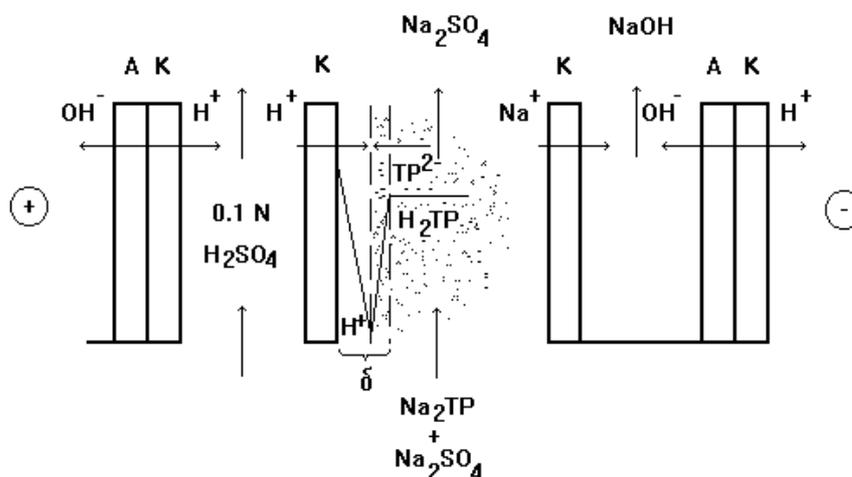


Рис. 19. Схема процессов в мембранном пакете электромембранного синтезатора для конверсии терефталата натрия в терефталевую кислоту

Другим примером может служить использование биполярных мембран для регенерации сорбентов углекислого газа, используемых для его поглощения из воздуха (рис. 20, 21). Так для частичной регенерации растворов моноэтаноламина, насыщенных по углекислому газу, достаточно использовать в мембранном пакете электродиализного аппарата двухкамерную элементарную ячейку (рис. 20), а для глубокой декарбонизации растворов моноэтаноламина — двухкамерную элементарную ячейку с мозаичной мембраной (рис. 21).

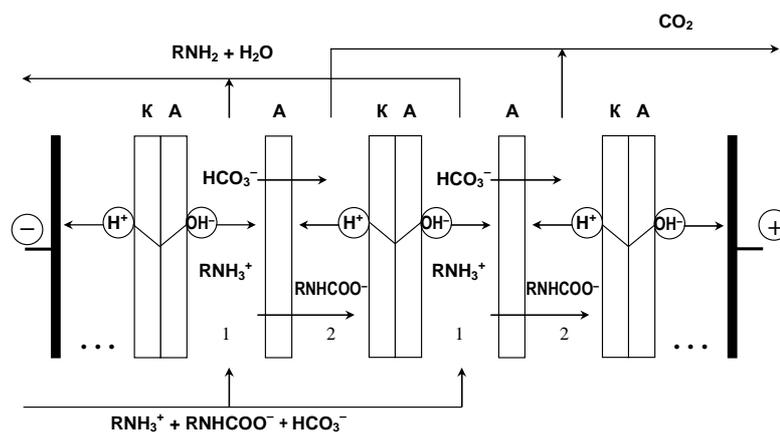


Рис. 20. Схема мембранного пакета электродиализатора для регенерации водных растворов моноэтаноламина. 1 – камера обессоливания, 2 – камера концентрирования

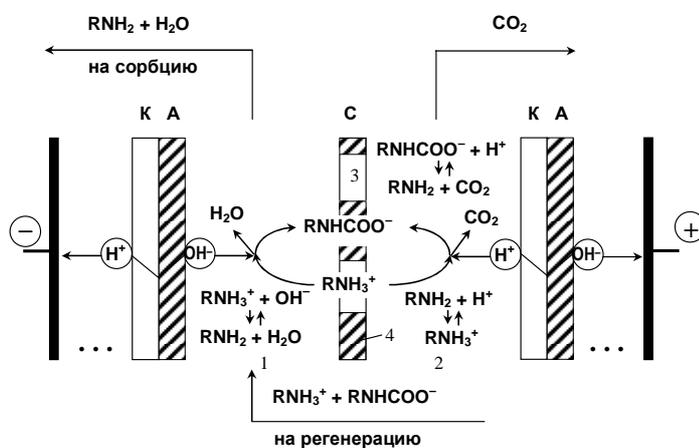


Рис. 21. Схема мембранного пакета электродиализатора для регенерации слабокарбонизированных водных растворов моноэтаноламина. С – смешанная (или мозаичная) мембрана, 1 – камера обессоливания, 2 – камера концентрирования, 3 – участки с катионной проводимостью, 4 – участки с анионной проводимостью

Воздух может очищаться от углекислого газа и непосредственно в мембранном пакете электродиализного аппарата с биполярными мембранами (рис. 22). В этом случае стадия сорбции углекислого газа с образованием гидрокарбонатных ионов происходит в камерах, заполненных сильноосновным анионообменником, непрерывно переводимым в гидроксильную форму. Далее гидрокарбонатные ионы мигрируют через анионообменную мембрану в кислотную камеру, где происходит образование углекислого газа в результате их реакции с ионами водорода, мигрирующими через сильнокислотный катионообменник [244].

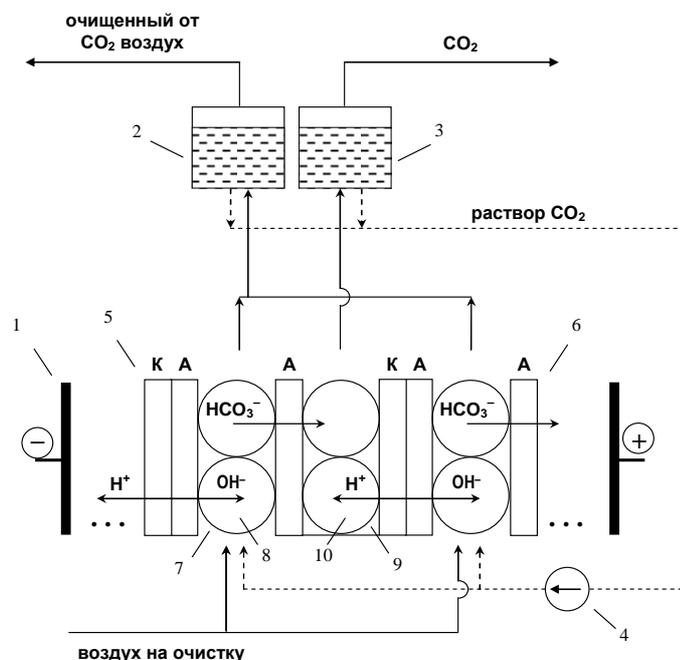


Рис. 22. Схема электродиализной технологии очистки воздуха от углекислого газа [244]. 1 – электродиализный аппарат; 2 – емкость с раствором карбонатного буфера; 3 – разделительная емкость; 4 – насос; 5 – биполярная мембрана МБ-3; 6 – анионообменная мембрана МА-41; 7 – поглощающие камеры концентратора; 8 – анионообменная насадка АВ-17-4/1,0; 9 – камеры концентрирования; 10 – катионообменная насадка КУ-2

Еще одним примером процесса, в котором применение гетерогенных биполярных мембран эффективно, являются процессы коррекции рН растворов (рис. 23, 24) [64, 65], позволяющие отказаться от применения химических реактивов. Такие процессы необходимы, например, для получения воды, применяемой для подпитки пароводяного контура паровых котлов (рис. 25).

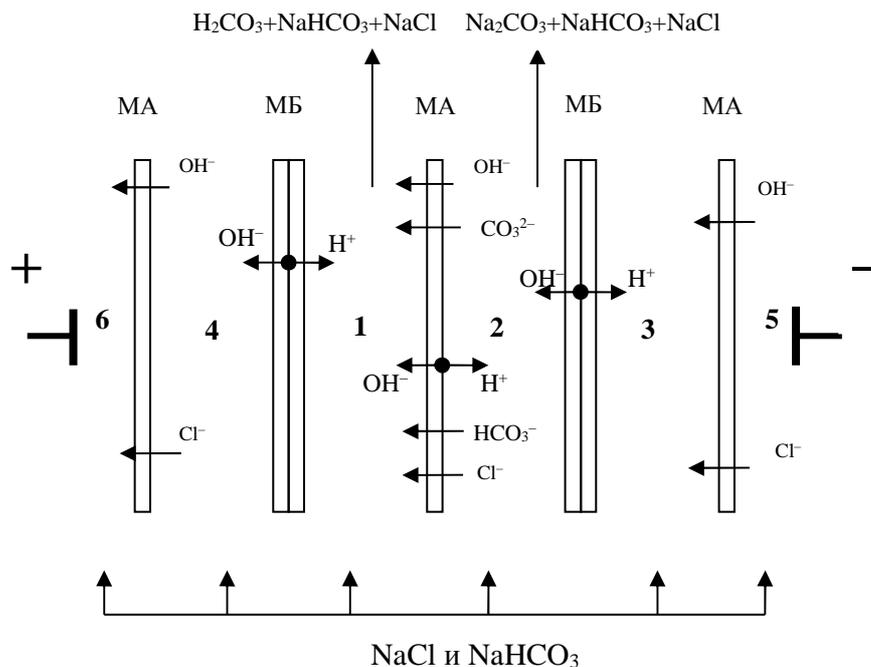


Рис. 23. Схема электродиализной ячейки для исследования процесса коррекции pH хлоридно-гидрокарбонатного раствора: 1 – кислотная камера, 2 – щелочная камера; 3 и 4 – буферные камеры; 5 и 6 – электродные камеры

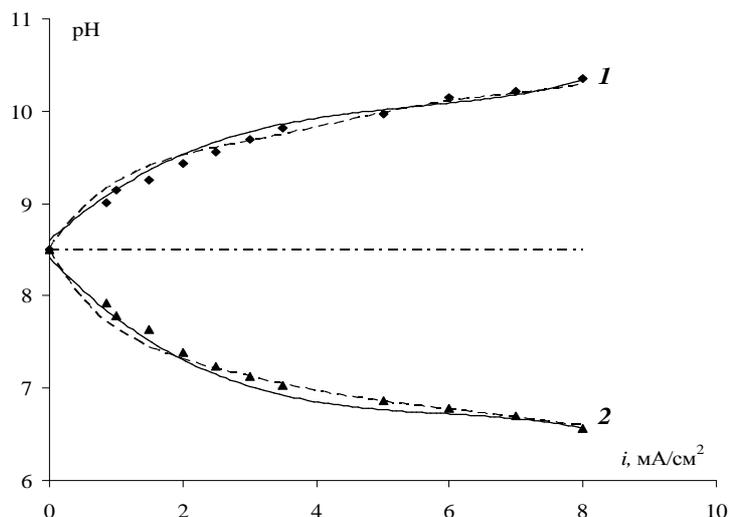


Рис. 24. Зависимость pH на выходе из щелочной и кислотной камер, образованных биполярной мембраной МБ-3 и анионообменной мембраной МА-40, от плотности тока в смеси 0,005 М раствора хлорида натрия и 0,005 М раствора гидрокарбоната натрия. Штрихпунктирная линия – исходное значение pH раствора, 1 – значения pH на выходе из щелочной камеры, 2 – значения pH на выходе из кислотной камеры. Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – значения, рассчитанные по модели без учета чисел переноса ионов гидроксила через анионообменную мембрану ( $T_3^A = 0$ ), пунктирные линии – значения, рассчитанные по модели с учетом чисел переноса ионов гидроксила через анионообменную мембрану



Рис. 25. Гибридная бароэлектромембранная установка с применением биполярного электродиализа производительностью 0,8 м<sup>3</sup>/ч, предназначенная для получения воды, применяемой для подпитки пароводяного контура паровых котлов

Эффективно применение гетерогенных биполярных мембран и для коррекции рН технологических растворов. Так одной из стадий переработки технологических растворов, содержащих N,N-диметилацетамид (ДМАА) и изобутиловый спирт (ИБС), образующихся при производстве ароматических полиамидных волокон, является нейтрализация содержащейся в них соляной кислоты. Электродиализаторы-синтезаторы с биполярными мембранами позволяют провести этот процесс [245] за счет использования хлорида лития, являющегося компонентом технологического раствора, без потребления дорогостоящего гидроксида лития (рис. 26 – 28).

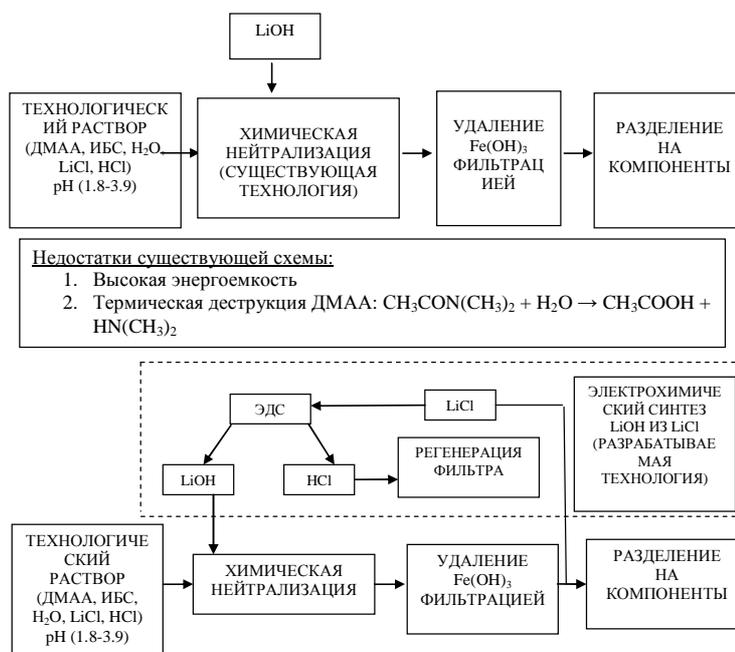


Рис. 26. Существующая и разрабатываемая технология нейтрализации технологического раствора с применением электродиализа с биполярными мембранами

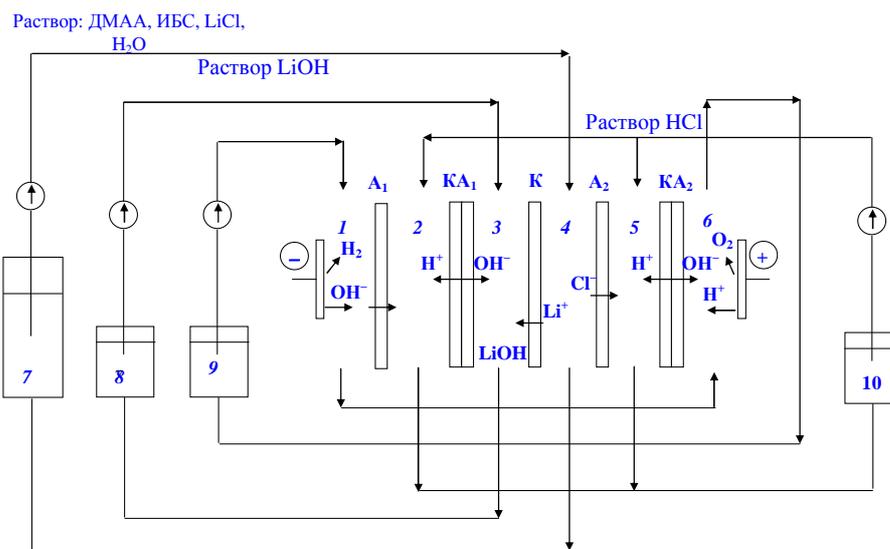
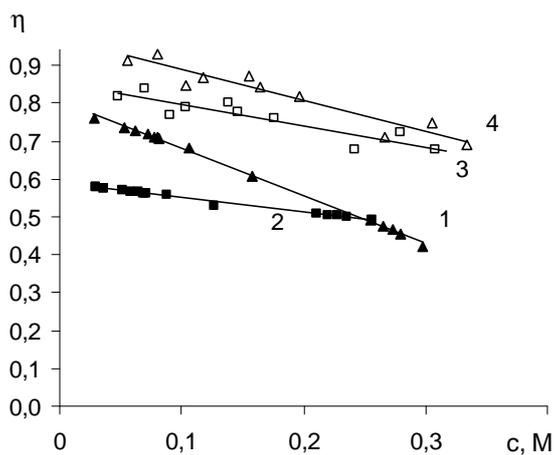
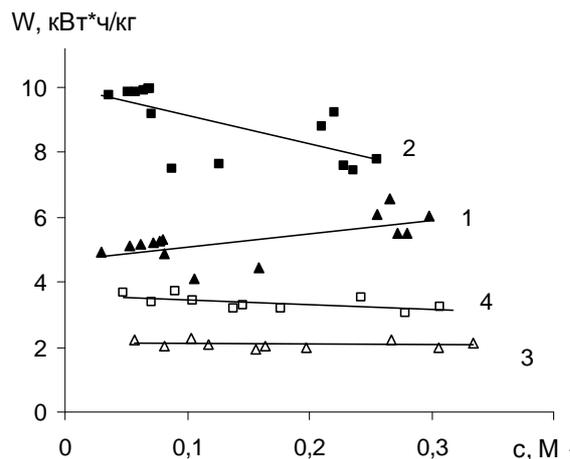


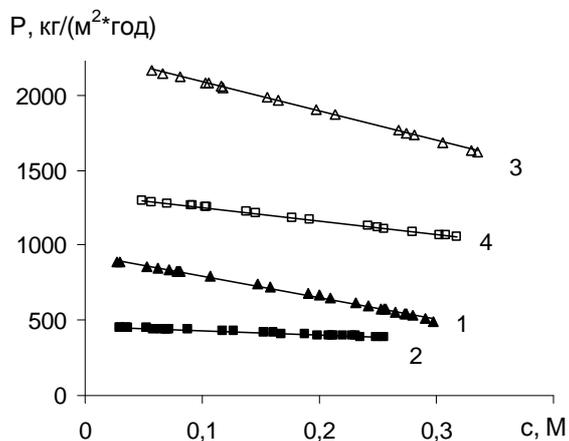
Рис. 27. Схема электромембранной установки для испытания электродиализатора-синтезатора с биполярными мембранами, предназначенного для безреагентного получения из хлорида лития, содержащегося в растворе, гидроксида лития, используемого для нейтрализации технологического раствора. 1 – катодная камера; 2 – кислотная камера; 3 – щелочная камера; 4 – солевая камера; 5 – кислотная камера; 6 – анодная камера; 7 – емкость с отработанным нейтрализованным технологическим раствором, прошедшим микрофильтрацию; 8 – емкость с таким же раствором, в котором накапливается гидроксид лития; 9 – емкость с раствором гидроксида лития, который циркулирует через электродные камеры; 10 – емкость с раствором, в котором накапливается соляная кислота



*a*



*б*



*в*

Рис. 28. Зависимость дифференциального выхода по току соляной кислоты (1, 3) и гидроксида лития (2, 4) (а), удельных энергозатрат на получение щёлочи и кислоты (б) и удельной производительности мембранного пакета по щёлочи и кислоте (с) от концентрации гидроксида лития и соляной кислоты, полученных из предварительно нейтрализованного технологического раствора: 1, 2 – содержащего хлорид лития (0,25 М), N,N-диметилацетамид (28,0 % по массе), изобутиловый спирт (21,0 %) и воду (50 %) и 3,4 – концентрированного раствора, полученного в электродиализаторе-концентраторе, который состоял из хлорида лития (0,75 М), N,N-диметилацетамида (1,49%), изобутилового спирта (0,31%) и воды (95%)

В тех случаях, когда требуется получение кислот и щелочей повышенных (2 – 4 М) концентраций, применяют четырех-, пяти- и шестикамерные элементарные ячейки [246 – 248] (рис. 29 а, б, в). В четырех- (рис. 29 а) и шестикамерной (рис. 29 в) ячейках применяется дополнительная анионообменная мембрана для того, чтобы уменьшить больший поток в солевую камеру кислоты из кислотной камеры, чем щелочи из щелочной камеры. Эта разница вызвана большим коэффициентом диффузии кислоты в анионообменной мембране, чем щелочи в катинообменной. Пяти- (рис. 29 б) и шестикамерная (рис. 29 в) ячейки отличаются от двух- (рис. 18 б и в), трех- (рис. 18 а) и четырехкамерных (рис. 29 а) тем, что в их кислотные и щелочные камеры не подается вода. Высокая концентрация кислоты и щелочи в пяти- и шестикамерной ячейках достигается за счет малого электро-

осмотического переноса воды в эти камеры вместе с мигрирующими катионами и анионами соли.

Применение пяти- и шестикамерной ячеек в мембранных пакетах не всегда возможно, из-за повышенных энергозатрат, большего разогрева растворов и повышенных требований к электрохимическим характеристикам, химической и термической стойкости ионообменных мембран и конструктивным элементам мембранного пакета.

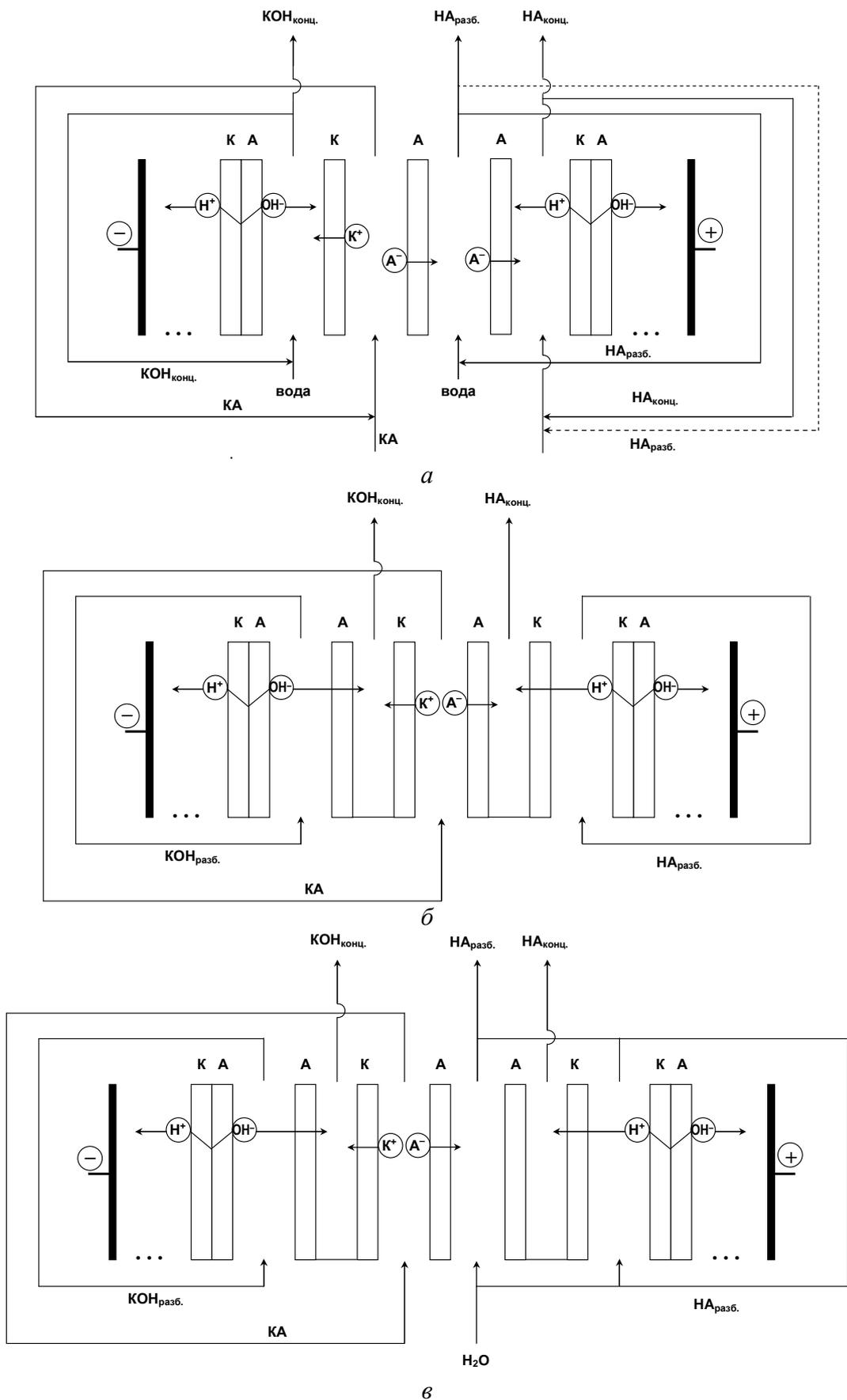


Рис. 29. Схемы электродиализных аппаратов с биполярными мембранами с четырехкамерной (а), пятикамерной (б) и шестикамерной (в) элементарными ячейками для получения кислот и щелочей повышенных концентраций

На способности БПМ генерировать ионы водорода и гидроксила основана технология удаления диоксида серы из газовых смесей [249 – 197], диоксида углерода [253], получение нитрата гидроксилamina из гидрохлорида гидроксилamina [254], регенерация растворов кислот, используемых при получении белкового гидролизата [255], коррекция катионного состава для повышения выхода кислоты в процессе подкисления растворов белков сои [256], обезжиренного молока [257] (явление "отравления" мембран в этих процессах исследовано в [258]), очистка аминокислот от минеральных солей [259], разделение аминокислот и сахаров [260].

Применение биполярных мембран позволяет обессоливать растворы [261] и получать деионизованную воду [262, 50], а также одновременно с обессоливанием раствора корректировать pH обрабатываемых растворов [263 – 265], причём в электродиализных аппаратах, собранных исключительно на биполярных мембранах, возможно реверсирование электрического тока без изменения функций отдельных камер: например, камера является камерой обессоливания и подщелачивается, а соседняя – камерой концентрирования и подкисляется. На применении этих мембран основаны процессы конверсии соли в соль в гидрометаллургии [266], конверсии более дешевой соли в более дорогую соль [254], а также процесс очистки почв от тяжелых металлов (восстановление почв) [267].

Важной областью применения биполярных мембран в последние десятилетия является получение деионизованной воды методом непрерывной деионизации [262, 50]. Этот метод позволяет исключить применение смешанного слоя ионообменников, применение химических реагентов, которые ранее использовались для регенерации ионообменных смол, и загрязнение окружающей среды солями.

Биполярные мембраны позволяют создавать вторичные источники тока [268 – 272] с большей удельной энергией, чем при использовании монополярных ионообменных мембран в режиме обратного электродиализа [273]. Один из возможных путей улучшения их разрядных характеристик – добавки низкомолекулярных электролитов и полиэлектролитов – рассматривается в работе [274]. На основе БПМ возможно создание хемомеханических устройств [275] и разделение молекул с использованием эластичных биполярных мембран в качестве молекулярных сит [276, 277], селективность которых к молекулам различных размеров изменяется при изменении электрического поля, приложенного к мембране.

Известно применение БПМ в качестве полимерного покрытия на электродах для иммобилизации на них электроактивных частиц [278, 279] и подавления фона в ионной хроматографии [280].

Различным аспектам применения биполярных мембран посвящены обзоры, статьи и рекламные материалы [281 – 294].

В электромембранных процессах получения сильных кислот и оснований с применением биполярных мембран основной проблемой является снижение загрязнения получающейся кислоты и щелочи ионами исходной соли и уменьшение удельных энергозатрат электромембранного процесса. Решением и первой и второй проблемы является, в основном, применение биполярных мембран с улучшенными электрохимическими характеристиками: высокими числами переноса ионов водорода и гидроксила и низким рабочим напряжением. Немаловажным является и стоимость используемых в процессе биполярных мембран, так как удорожание биполярных мембран сужает область их применения, делая экономически оправданным только получение дорогих продуктов.

При использовании биполярных мембран для получения слабых кислот и оснований из их солей возникает проблема другого рода: большинство таких кислот и оснований являются малорастворимыми соединениями, поэтому в известных процессах (за исключением [234], где основание является малорастворимой жидкостью, не смешивающейся при обычных условиях с водой) вначале получают их ненасыщенные растворы, не достигая пересыщения, так как при этом осадкообразование происходит не только в растворе, но и в мембранах, приводя к необратимым изменениям их свойств. Далее для последующего выделения малорастворимых кислот и оснований требуется дополнительная технологическая стадия, связанная с их выделением из полученного ненасыщенного раствора. Появление второй стадии вызывает удорожание целевого продукта.

В тех случаях, когда необходимо изменить рН технологического раствора, например при подкислении белкового экстракта, полученного из сои, к нему для увеличения электропроводности и снижения энергозатрат процесса добавляют электролит KCl, который после подкисления экстракта удаляют, как и образовавшуюся кислоту HCl, ультрафильтрацией и диафильтрацией [295]. Процесс проводят в электродиализном аппарате с двухкамерной элементарной ячейкой, содержащей биполярные и анионообменные мембраны.

В период с 1986 по 2002 годы во всем мире были введены в эксплуатацию 12 фабрик, основным процессом на которых является электродиализ с биполярными мембранами [296]. Общая площадь биполярных мембран 2400 м<sup>2</sup>, установленных на этих фабриках в США, Японии и Европе составляла соответственно 1300 м<sup>2</sup>, 400 м<sup>2</sup> и 500 м<sup>2</sup>. Если в начале этого периода процесс с биполярными мембранами использовался преимущественно для получения неорганических кислот, то сейчас его основным применением является полу-

чение органических кислот для применения в пищевой промышленности, получения биоразлагаемых полимеров, а также аминокислот для фармацевтической промышленности.

Характерной особенностью электродиализных процессов с применением биполярных мембран является возможность полностью исключить потребление концентрированных минеральных кислот и щелочей, если в обрабатываемых технологических растворах в достаточной концентрации есть соответствующие соли. Концентрированные минеральные кислоты и щелочи являются агрессивными химическими реагентами, требуют особых мер предосторожности при получении из них разбавленных растворов и приводят к получению в стоках солей, что приводит к увеличению загрязнения окружающей среды. В некоторых случаях эффект от использования электродиализа с биполярными мембранами заключается в замене потребления концентрированных кислот и щелочей на потребление солей, из которых электродиализом с биполярными мембранами получают соответствующие кислоты и щелочи. В этом случае не удастся избежать дополнительного загрязнения окружающей среды, так как потребляемые соли в конце концов оказываются в сточных водах.

## Литература

1. Frilette V.J. *J. Phys. Chem.*, 1956, V. 60, № 4, P. 435.
2. Littlejohn A.C. *A.E.R.E. C/R*, 1956, P. 1850.
3. Ishibashi N., Hirano K. *J. Electrochem. Soc. Japan (Overseas Suppl. Ed.)*, 1958, V. 26, № 1–3, P. E8.
4. Tomizawa T., Saito T., Oda K. *J. Electrochem. Soc. Jap.*, 1965, V. 33, № 2, P. 83.
5. Tomizawa T., Oda K. *J. Electrochem. Soc. Jap.*, 1965, V. 33, № 2, P. 92.
6. Lauger P. *Ber. Bunsenges. phys. Chemistry*, 1964, Bd. 68, № 6, S. 534.
7. Bahr G. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1967, V. 71, P. 873.
8. Kolf G. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1967, V. 71, P. 877.
9. Mauro A. *Biophys. J.*, 1962, V. 2, P. 179.
10. Lovreek B., Despic A., Bockris J. O'M. *J. Phys. Chemistry*, 1959, V. 63, № 5, P. 750.
11. Маслов В.Н., Оводова А.В. *Журн. физич. химии*, 1960, Т. 34, № 2, С. 413.
12. Lovreek B., Kunst B. *Nature*, 1961, V. 189, P. 804.
13. Lovreek B., Kunst B. *Croat. Chem. Acta*, 1962, V. 34, P. 137.
14. Kunst B., Lovreek B. *Croat. Chem. Acta*, 1962, V. 34, P. 219.
15. Lovreek B., Kunst B. *Croat. Chem. Acta*, 1963, V. 35, P. 7.
16. Friedlander H.Z. *J. Polimer Sci.: Pt. C*, 1963, V. 1, № 4, P. 1447.
17. Oshida I., Yoshida M. *Japan J. Appl. Phys.*, 1963, V. 2, P. 439.
18. Seno M., Yamabe T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1964, V. 37, № 5, P. 668.
19. Ohki S. *J. Phys. Soc. Japan*, 1965, V. 20, № 9, P. 1674.
20. Lovreek B., Kunst B. *Electrochim. Acta*, 1967, V. 12, P. 687.
21. Lovreek B., Srb V., Kunst B. *Electrochim. Acta*, 1967, V. 12, P. 905.
22. Маслов В.Н., Зотов Ю.А., Чернова А.И., Мельчук И.А., Нуралова М.И. *Докл. АН СССР*, 1968, Т. 183, № 6, С. 1371.

23. Маслов В.Н., Лиходед В.Н. Физика и техника полупроводников, 1970, Т. 4, № 12, С. 2285.
24. Лиходед В.Н., Маслов В.Н., Зотов Ю.А. Журн. физ. химии, 1970, Т. 44, № 9, С. 1118.
25. Rădulescu Gh., Liteanu C., Steinbrecher G. J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol., 1971, V. 68, P. 1412.
26. Лидоренко Н.С., Бартенев В.Я., Дамешек Г.А. Докл. АН СССР, 1972, Т. 205, № 1, С. 113.
27. Маслов В.Н., Гуляева А.С., Лиходед В.Н., Шевцова Н.Ф. Тр. МИТХТ, 1974, Т. 4, № 1, С. 16.
28. Glueckauf E., Kitt G.P. J. Appl. Chem., 1956, V. 6, P. 511.
29. Каплан Г.Е., Моисеев С.Д., Маланичев А.К. Ионообменные сорбенты в промышленности. М., Изд-во АН СССР, 1963, С. 183.
30. Ishibashi N., Hirano K. J. Electrochem. Soc. Japan, 1959, V. 27, № 7–9, P. E193.
31. Kunst V., Lovreček V., Hergula O. J. Electroanal. Chem., 1973, V. 43, № 2, P. 287.
32. Coster H.G.L. Biophys. J., 1965, V. 5, P. 669.
33. Sata T. Kolloid Z. u. Z. Polymer, 1972, V. 250, P. 980.
34. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки (Каталог). М., НИИТЭХИМ, 1977, 31 с.
35. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я. Нефедова Г.З. Журн. физ. химии, 1978, Т. 52, № 10, С. 2641.
36. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я. Журн. физ. химии, 1981, Т. 55, № 2, С. 388.
37. Пивоваров Н.Я., Гребень В.П., Пономаренко С.А. Электрохимия, 1994, Т. 30, № 10, С. 1223.
38. Simons R. Nature, 1979, V. 280, P. 824.
39. Simons R. Electrochim. Acta, 1984, V. 29, P. 151.
40. Тимашев С.Ф. Матер. 4-го Всесоюз. школы-семинара по физике поверхностей полупроводников. Л., Изд-во ЛГУ, 1979, С. 139.
41. Тимашев С.Ф., Кирганова Е.В. Электрохимия, 1981, Т. 17, № 3, С. 440.
42. Кирганова Е.В., Тимашев С.Ф., Попков Ю.М. Электрохимия, 1983, Т. 19, № 7, С. 978.
43. Тимашев С.Ф. Докл. АН СССР, 1985, Т. 285, С. 1419.
44. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М., Химия, 1988, 240 с.
45. Mafe S., Ramirez P., Alcaraz A. Chem. Phys. Lett., 1998, V. 294, № 4–5, P. 406.
46. Holdik H., Alcaraz A., Ramirez P., Mafe S. J. Electroanal. Chem., 1998, V. 442, P. 13.
47. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шельдешов Н.В. Электрохимия, 1984, Т. 20, № 10, С. 1340.
48. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шельдешов Н.В. Электрохимия, 1986, Т. 22, № 12, С. 1676.
49. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Письменская Н.Д., Гнусин Н.П. Электрохимия, 1986, Т. 22, № 6, С. 791.
50. Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G. Sep. Purif. Techn., 2008, V. 60, P. 86.
51. Vera E., Ruales J., Dornier M., Sandeaux J., Persin F., Pourcelly G., Vaillant F., Reynes M. J. Food Eng., 2003, V. 59, P. 361.
52. Mondor M., Quoc A. L., Lamarche F., Ippersiel D., Makhoulouf J. J. Membr. Sci., 2005, V. 246, P. 217.
53. Quoc A.L., Mondor M., Lamarche F., Ippersiel D., Bazinet L., Makhoulouf J. Food Research Int., 2006, V. 39, P. 755.
54. Vera E., Sandeaux J., Persin F., Pourcelly G., Dornier M., Ruales J. J. Food Eng., 2007, V. 78, P. 1427.
55. Vera E., Sandeaux J., Persin F., Pourcelly G., Dornier M., Ruales J. J. Membr. Sci., 2009, V. 326, P. 472.

56. Vera E., Sandeaux J., Persin F., Pourcelly G., Dornier M., Ruales J. J. *Food Eng.*, 2009, V. 90, P. 67.
57. Quoc A.L., Mondor M., Lamarche F., Makhoulouf J. *Inn. Food Sci. Emerg. Techn.*, 2011, V. 12, P. 45.
58. Balster J., Pünt I., Stamatialis D.F., Lammers H., Verver A.B., Wessling M. *J. Membr. Sci.*, 2007, V. 303, P. 213.
59. Mier M.P., Ibañez R., Ortiz I. *Biochem. Eng. J.*, 2008, V. 40, P. 304.
60. Mondor M., Ippersiel D., Lamarche F., Boye J.I. *J. Membr. Sci.*, 2004, V. 231, P. 169.
61. Shee F.L.T., Angers P., Bazinet L. *J. Membr. Sci.*, 2005, V. 262, P. 100.
62. Ben Ounis W., Champagne C.P., Makhoulouf J., Bazinet L. *Desalination*, 2008, V. 229, P. 192.
63. Mondor M., Ali F., Ippersiel D., Lamarche F. *Inn. Food Sci. Emerg. Techn.*, 2010, V. 11, P. 491.
64. Заболоцкий В. И., Утин С. В., Шельдешов Н. В., Лебедев К. А., Василенко П. А. *Электрохимия*, 2011, Т. 47, № 3, С. 343.
65. Заболоцкий В. И., Утин С. В., Лебедев К. А., Василенко П. А., Шельдешов Н. В. *Электрохимия*, 2012, Т. 48, № 7, С. 842.
66. Ласкорин Б.Н., Смирнова Н.М., Гантман М.Н. *Ионообменные мембраны и их применение*. М., «Госатомиздат», 1961, 287 с.
67. Пат. 4116889 (US) Chlanda F.P., Lee L.T.S. and etc. Allied Chemical Corporation.
68. Пат. 4140815 (US) Dege G.J., Liu K.J. and etc. Allied Chemical Corporation Sept. Feb. 1979.
69. Пат. 4673454 (US) Liu K-J., Lee H-L. Chinese Petroleum Corp June.
70. Wilhelm F.G. *Bipolar membrane electro dialysis: Ph. D. thesis*. Twente, University of Twente, 2001, 235 p.
71. Пат. 4670125 (US) Mueller H., Puetter H. BASF Aktien-gesellschaft June.
72. Пат. 5352345 (US) Byszewski F.
73. Кестинг Р.Е. *Синтетические полимерные мембраны*. М., Химия, 1991, 336 с.
74. Krol J.J. *Monopolar and bipolar ion exchange membranes. Mass transport limitations*. The Netherlands, Enschede Inc., 1997, 173 p.
75. Strathmann H., Rapp H.J., Bauer B. and Bell C.M. *Desalination*, 1993, V. 90, P. 303.
76. Пат. 4165248 США, W.B.Darlington, J.D.Driskill, D.W.Du Bois (США); PPG Industries, Inc. (США).
77. Пат. 4253900 США, G.J.Dege, F.P.Chlanda, L.T.C.Lee, K.-J.Liu (США); Allied Chemical Corporation (США).
78. Пат. 5401408 США, K.Umemura, T.Naganuma, H.Miyake (Япония); Asahi Glass Company Ltd. (Япония).
79. Фрейдлин Ю.Г., Брауде К.П., Скакальская Л.И., Демин В.П., Файдель Г.И. *Пластические массы*, 1993, № 2, С. 7.
80. Пивоваров Н.Я., Голиков А.П., Гребень В.П. *Электрохимия*, 1997, Т. 33, № 5, С. 582.
81. Пат. 745193. Россия. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Косякова И.Г., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Нефедова Г.З., Фрейдлин Ю.Г.
82. Певницкая М.В., Козина А.А. *Журн. прикл. химии*, 1974, Т. 47, № 3, С. 583.
83. Перепечкин Л.П. *Успехи химии*, 1988, Т. 57, Вып. 8, С. 959.
84. Гребень В.П., Коварский Н.Я. *Журн. физ. химии*, 1978, Т. 52, № 12, С. 3160.
85. Гребень В.П., Коварский Н.Я. *Журн. физ. химии*, 1978, Т. 52, № 9, С. 2304.
86. Ушаков Л.Д. *Комплексные проблемы опреснения солёных и очистки сточных вод*. Респ. конф. Тезисы докл. Одесса, 1973, С. 88.
87. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Илларионова В.М., Нефедова Г.З., Фрейдлин Ю.Г. *Журн. прикл. химии*, 1980, Т. 53, № 5, С. 1069.
88. Перепечкин П.Е. *Стойкость ионообменных материалов*. М., «Химия», 1984, 232 с.
89. De Korosy F., Zeigerson E. *Isr. J. Chem.*, 1971, V. 9, P. 483.

90. Пат. 4024043 США, G.J.Dege, K.-J.Liu (США); Allied Chemical Corporation (США).
91. Пат. 4057481 США, L.T.C.Lee, G.J.Dege, K.-J.Liu (США); Allied Chemical Corporation (США).
92. Пат. 4140815 США, G.J.Dege, K.-J.Liu (США); Allied Chemical Corporation (США).
93. Пат. 4355116 США, L.T.C.Lee (Тайвань), K.-J.Liu (США); Allied Corporation (США).
94. Пат. 4766161 США, F.P.Chlanda, M.J.Lan (США); Allied Corporation (США).
95. Hao J.H., Chen C.X., Li L., Yu L.X., Jiang W.J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, V. 80, № 10, P. 1658.
96. Пат. 4584246 США, K.-J.Liu (США), Ho-Lun.Lee (США); Chinese Petroleum Corp. (Тайвань).
97. Пат. 4673454 США, В32В 031/00. K.-J.Liu (США), Ho-Lun.Lee (США); Chinese Petroleum Corp. (Taiwan).
98. Пат. 4670125 США, С25В 013/08; С09J 005/02. H.Mueller, H.Puetter (Германия); BASF Aktiengesellschaft (Германия).
99. Simons R. *Electrochim. Acta*, 1986, V. 31, № 9, P. 1175.
100. Simons R. *J. Membr. Sci.*, 1993, V. 78, P. 13.
101. Пат. 5227040 США, R.G.Simons (Австралия); Unisearch Limited (Австралия).
102. Пат. 5380413 США, F.Posar, M.Ricciardi (Италия); Solvay (Societe Anonyme) (Бельгия).
103. Iwamoto K., Tuji G., Yoshida S., Seno M. *Nippon Kagaku kaishi.* = *J. Chem. Soc. Jap.*, 1997, № 8, P. 553.
104. Balster J. Membrane module and process development for monopolar and bipolar membrane electro dialysis. PhD Thesis, University of Twente, The Netherlands, 2006, 213 p.
105. Kang M.-S., Choi Y.-J., Lee H.-J., Moon S.-H. *J. Colloid and Interf. Sci.*, 2004, V. 273, P. 523.
106. Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. Конденсированные среды и межфазные границы, 2010, Т. 12, № 2, С. 143.
107. Пат. 4851100 США, R.B. Hodgdon, S.S. Alexander (США); Ionics, Incorporated (США).
108. Пат. 4116889 США, F.P.Chlanda, L.T.C.Lee, K.-J.Liu (США); Allied Chemical Corporation (США).
109. Chou T.-J., Tanioka A. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, V. 462, P. 12.
110. Onishi N., Osaki T., Minagawa M., Tanioka A. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, V. 506, P. 34.
111. А. с. 1150989 СССР, В.П. Гребень, Н.Я. Пивоваров, В.Л. Лацков, И.Г. Родзик, Н.Я. Коварский (СССР); Институт химии ДВНЦ АН СССР.
112. Shimizu K., Tanioka A. *Polymer*, 1997, V. 38, P. 5441.
113. Hosono T., Tanioka A. *Polymer*, 1998, V. 39, № 18, P. 4199.
114. Kang M.S., Tanioka A., Moon S.H. *Korean J. Chem. Eng.*, 2002, V. 19, № 1, P. 99.
115. Suendo V., Minagawa M., Tanioka A. *Langmuir*, 2002, V. 18, № 16, P. 6266.
116. Suendo V., Eto R., Tanioka A. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2002. V. 250, P. 507.
117. Sata T. *Electrochim. Acta*, 1973, V. 18, P. 199.
118. Tanaka Y. *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jap.*, 1977, V. 31, № 3, P. 123.
119. Березина Н.П., Кононенко Н.А. *Электрохимия*, 1982, Т. 18, № 10, С. 1396.
120. Ramirez P., Manzanares J.A., Mafe S. *Ver. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1991, V. 95, P. 499.
121. А. с. 317692 СССР, Л.Д. Ушаков (СССР); Всесоюзный научно-исследовательский институт водоснабжения, гидротехнических сооружений и инженерной гидрогеологии.
122. Шендрик О.Р., Пономарев М.И., Теселкин В.В., Гребенюк В.Д. *Химия и технол. воды*, 1985, Т. 7, № 4, С. 29.
123. Гребенюк В.Д., Пенкало И.И., Чалая Л.М. *Химия и технол. воды*, 1986, Т. 8, № 2, С. 76.
124. Шендрик О.Р., Пономарев М.И., Гребенюк В.Д. *Журн. прикл. химии*, 1986, Т. 59, № 6, С. 1486.

125. Гребенюк В.Д., Пономарев М.И. Электромембранное разделение смесей. Киев, Наукова думка, 1992, 183 с.
126. Reiss H. J. Chem. Phys., 1953, V. 21, № 7, P. 1209.
127. Grossman G. J. Phys. Chem., 1976, V. 80, № 14, P. 1616.
128. Simons R., Sajkewycz N. J. Membr. Biol., 1977, V. 34, P. 263.
129. Bassignana I.C., Reiss H. J. Membr. Sci., 1983, V. 15, P. 27.
130. Mafe S., Manzanares J.A., Ramirez P. Phys. Rev. A., 1990, V. 42, P. 6245.
131. Strathmann H., Krol J.J., Rapp H.-J., Eigenberger G. J. Membr. Sci., 1997, V. 125, № 1, P. 123.
132. Lebedev K., Mafe S., Alcaraz A., Ramirez P. Chem. Phys. Lett., 2000, V. 326, № 1–2, P. 87.
133. Smith J.R., Simons R., Weidenhaun J. J. Membr. Sci., 1998, V. 140, № 2, P. 155.
134. Sokirko A.V., Ramires P., Manzanares J.A., Mafe S. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1993, V. 97, № 8, P. 1040.
135. Simons R., Khanarian G. J. Membr. Biol., 1978, V. 38, P. 11.
136. Mafe S., Ramirez P., Manzanares J.A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1994, V. 98, P. 202.
137. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Электрохимия, 1999, Т. 35, № 4, С. 450.
138. Alcaraz A., Ramírez P., Mafé S., Holdik H., Bauer B. Polymer, 2000, V. 41, № 17, P. 6627.
139. Гребень В.П., Нечунаев В.П. Журн. прикл. химии, 1978, Т. 51, № 9, С. 1986.
140. Simons R. Desalination, 1979, V. 28, P. 41.
141. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Письменная Н.Д., Гнусин Н.П. Электрохимия, 1986, Т. 22, № 6, С. 791.
142. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Бледных В.М., Нефедова Г.З., Фрейдлин Ю.Г. Журн. прикл. химии, 1986, Т. 59, № 11, С. 2480.
143. Eigen M. Nobel Symposium, 1967, V. 5, P. 245.
144. Белл Р. Протон в химии. М., Мир, 1977, 384 с.
145. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. М., Химия, 1972, 320 с.
146. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М., Химия, 1978, 439 с.
147. Шельдешов Н.В. Перенос ионов и диссоциация воды в биполярных ионообменных мембранах: Дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, Краснодарский политехн. ин-т, 1985, 205 с.
148. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Электрохимия, 1986, Т. 22, № 12, С. 1676.
149. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Ганыч В.В. Электрохимия, 1994, Т. 30, № 12, С. 1458.
150. Мельников С.С., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Мембраны и мембранные технологии, 2011, Т. 1, № 2, С. 149.
151. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Электрохимия, 1999, Т. 35, № 8, С. 982.
152. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Успехи химии, 1988, Т.57, № 8, С. 1403.
153. Tanaka Y., Matsuda S., Satō Y., Senō M. // Denki Kagaku, 1982, V. 50, № 8, P. 667.
154. Ярошук А.Э., Ковальчук В.И. Журн. физ. химии, 1991, Т. 65, № 1, С. 175.
155. Rose W.H., Miller I.F. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1986, V. 25, № 3, P. 360.
156. Onsager L. J. Chem. Physics, 1934, V. 2, P. 599.
157. Aritomi T., Van den Boomgaard Th., Strathmann H. Desalination, 1996, V. 104, № 1–2, P. 13.
158. Жолковский Э.К. Электрохимия, 1987, Т. 23, № 3, С. 180.
159. Жолковский Э.К., Шилов В.Н., Мокров А.А. Электрохимия, 1987, Т. 23, № 5, С. 614.
160. Ковальчук В.И. Электрохимия, 1994, Т. 30, № 10, С. 1260.

161. Гребень В.П., Косякова И.Г., Пивоваров Н.Я. Журн. прикл. химии, 1981, Т. 54, № 2. С. 288.
162. Гребень В.П., Родзик И.Т. Ионный обмен и хроматография. Ленинград: Наука, 1984. С. 158.
163. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шельдешов Н.В., Письменская Н.Д. Электрохимия. 1985. Т. 21, № 8. С. 1059.
164. Чернова А.И., Мельчук И.А., Маслов В.Н., Зотов Ю.А. Докл. АН СССР, 1967, Т. 174, № 4, С. 895.
165. Лиходед В.Н., Маслов В.Н., Зотов Ю.А., Жердев А.А. Учен. зап. МИТХТ, 1970, Т. 1, № 1, С. 27.
166. Дамешек Г.А., Мулер А.Л. Электрохимия, 1976, Т. 12, № 3, С. 447.
167. Лицис Я.К. Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1980, № 1, С. 28.
168. Лицис Я.К. Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1982, № 1, С. 99.
169. Tanioka A., Shimizu K., Miyasaka K., Zimmer H.J., Minoura N. Polymer, 1996, V. 37, № 10, P. 1883.
170. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Импеданс биполярной мембраны МБ-1 // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 10. С. 1488–1493.
171. Раузен Ф.В., Дудник С.С. Водоснабжение и сан. техн., 1974, № 8, С. 12.
172. Раузен Ф.В., Дудник С.С., Нефедова Г.З., Терещенко М.Н., Жуков М.А. Журн. прикл. химии, 1974, Т. 47, № 2, С. 347.
173. Романов М.Н., Шапошник В.А., Палюра К.Я. Воронеж. ун-т. Воронеж, 1978, 9 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 28.06.1978, № 1832/78.
174. Романов М.Н., Палюра К.Я. Воронеж. технол. ин-т. Воронеж, 1980, 7 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 09.04.1980, № 354 хп-80.
175. Гребень В.П. Неорганические ресурсы моря. Владивосток, Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1978, С. 133.
176. Гребень В.П., Козлова-Маркова К.Н., Корниенко И.И. Электрохимия ионитов. Науч. тр. Кубан. гос. ун-та. Краснодар, 1979, С. 45.
177. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Лацков В.Л. Журн. прикл. химии, 1988, Т. 61, № 5, С. 990.
178. Mazrou S., Kerdjoudj H., Chérif A.T. J. Appl. Electrochem., 1997, V. 27, P. 558.
179. Cherif A.T., Molenat J., Elmidaoui A. J. Appl. Electrochem., 1997, V. 27, P. 1069.
180. Ben Ali M.A., Rakib M., Laborie S., Viers Ph., Durand G. J. Membr. Sci., 2004, V. 244, P. 89.
181. Trivedi G.S., Shah B.G., Adhikary S.K., Indusekhar V.K., Rangarajan R. Reactive and Functional Polymers, 1996, V. 28, № 2, P. 243.
182. Yu L., Su J., Wang J. Desalination, 2005, V. 177, P. 209.
183. Бобринская Г.А., Павлова Т.В., Шаталов А.Я. Журн. прикл. химии, 1985, Т. 58, № 4, С. 786.
184. Парькин В.С. Теплоэнергетика, 1988, № 2, С. 46.
185. Бобринская Г.А., Калинина В.П., Лебединская Г.А. Химия и технол. воды, 1989, Т. 11, № 10, С. 907.
186. Vadruzzaman M., Oppenheimer J., Adham S., Kumar M. J. Membr. Sci., 2009, V. 326, P. 392.
187. Пат. 2090503 РФ, Н.П. Коцупало, А.А. Цхай, А.Ф. Жеребилов, А.Д. Рябцев, Л.Т. Менжерес (РФ).
188. Пат. 2157347 РФ, А.Д. Рябцев, А.А. Цхай, В.Ф. Маликов, В.И. Титаренко (РФ).
189. Уткина И.М., Яковлев А.А., Швецова В.П. Теплоэнергетика, 1975, № 10, С. 72.
190. Жульков Н.И. Энергетик, 1980, № 1, С. 30.
191. Высоцкий С.П., Пятериков В.В., Горлач Н.Г., Копылова О.Н. Пром. энергетика, 1981, Т. 3, № 1, С. 37.

192. Бобринская Г.А., Михалева Г.Н., Шаталов А.Я. Химия и технол. воды, 1985, Т. 7, № 6, С. 62.
193. Bolton H.R. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1992, V. 54, P. 341.
194. Кирдун В.А., Кальчик Г.С. Усовершенствование методов водоподготовки для с.-м. произв и хоз.-питьев. водоснабж. Тр. ВНИИ ВОДГЕО. М., 1984, С. 68.
195. Кирдун В.А., Первов Г.Г., Кальчик Г.С. Современ. высокоэффект. методы очистки вод. М., 1984, С. 120.
196. Chang Y.C., Chlanda F.P., Mani K.N. J. Membr. Sci., 1991, V. 61, P. 239.
197. Basta N. Chem. Eng. (USA). 1986, № 5, P. 42.
198. А. с. 865321 СССР. В.А.Головня, А.Ф.Капустин, Н.М.Смирнова, Н.А.Кунаев, А.И.Поленов, С.В.Головин, С.Д.Кабанова, В.Б.Халипина (СССР).
199. Пат. 4883573 США, Н.Voss, Т.Bruecken (Германия).
200. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Родзик И.Г., Коварский Н.Я. Журн. прикл. химии, 1992, Т. 65, № 4, С. 771.
201. Kassotis J., Gregor H.P., Chlanda F.P. J. Electrochem. Soc., 1984, V. 131, № 12, P. 2810.
202. Trivedi G.S., Shah B.G., Adhikary S.K., Indusekhar V.K., Rangarajan R. Reactive and Functional Polymers, 1997, V. 32, № 2, P. 209.
203. Yu L., Guo Q., Hao J., Jiang W. Desalination, 2000, V. 129, № 3, P. 283.
204. Yu L., Lin T., Guo Q., Hao J. Desalination. 2003, V. 154, P. 147.
205. Zhang N., Peng Sh., Huang Ch., Xu T., Li Y. J. Membr. Sci., 2008, V. 309, P. 56.
206. Jaime-Ferrer J.S., Couallier E., Viers Ph., Durand G., Rakib M. J. Membr. Sci., 2008, V. 325, P. 528.
207. Jaime-Ferrer J.S., Couallier E., Viers Ph., Rakib M. J. Membr. Sci., 2009, V. 328, P. 75.
208. Zhang X., Li Ch., Wang Y., Luo J., Xu T. J. Membr. Sci., 2011, V. 379, P. 184.
209. Хлебородова Р.Т., Рязанов А.И., Борхи Л.Д., Милованов В.А., Селиверстов П.В. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. М., 1977, 15 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 07.09.1977, № 1343/77.
210. А. с. 539833 СССР, Ф.В.Раузен, С.Н.Дудник, Н.П.Трунников (СССР).
211. Дудник С.Н., Туголуков В.В., Нефёдова Г.З., Климова З.В., Жуков М.А., Титова Н.А. Электрохимия ионитов. Науч. тр. Кубан. гос. ун-та, Краснодар, 1979, С. 40.
212. Дудник С.Н., Туголуков В.В., Нефёдова Г.З., Климова З.В., Пресняков А.П., Плотников И.М., Лучкин В.Г., Титова Н.А. Ред. Журн. прикл. химии, АН СССР. Л., 1980. Деп. в ВИНТИ 09.01.1980, № 182-80.
213. Парыкин И.С., Пятёриков Н.В. Энерг. и электриф., 1998, № 5, С. 38.
214. Пилипенко А.Т., Гребенюк В.Д., Мельник Л.А. Электрохимия, 1990, Т. 26, С. 1043.
215. Novalic S., Okwor J., Kulbe K.D. Desalination, 1996, V. 105, № 3, P. 277.
216. Xu T.W., Yang W.H. J. Membr. Sci., 2002, V. 203, № 1–2, P. 145.
217. Xu T., Weihua Y. Chem. Eng. Proc., 2002, V. 41, P. 519.
218. Pinacci P., Radaelli M. Desalination, 2002, V. 148, P. 177.
219. Alvarez F., Alvarez R., Coca J., Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach C. J. Membr. Sci., 1997, V. 123, № 1, P. 61.
220. Novalic S., Kongbangkerd T., Kulbe K.D. Desalination, 1997, V. 114, № 1, P. 45.
221. Zhang X., Lu W., Ren H., Cong W. Sep. Purif. Techn., 2007, V. 55, P. 274.
222. Molnár E., Nemestóthy N., Bélafi-Bakó K. Desalination, 2010, V. 250, P. 1128.
223. Lee E.G., Moon S.-H., Changa Y.K., Yoo I.-K., Changa H.N. J. Membr. Sci., 1998, V. 145, № 1, P. 53.
224. Åkerberg C., Zacchi G. Bioresource Technology, 2000, V. 75, P. 119.
225. Persson A., Garde A., Jonsson A.S., Jonsson G., Zacchi G. Appl. Biochem. Biotech., 2001, V. 94, № 3, P. 197.
226. Hábová V., Melzoch K., Rychtera M., Sekavová B. Desalination, 2004, V. 163, P. 361.
227. Li H., Mustacchi R., Knowles C.J., Skibar W., Sunderland G., Dalrymple I. and Jackman S.A. Tetrahedron, 2004, V. 60, P. 655.

228. Trivedi G.S., Shah B.G., Adhikary S.K., Rangarajan R. *Reactive & Functional Polymers*, 1999, V. 39, P. 91.
229. Yu L., Lin A., Zhang L., Chen C., Jiang W. *Chem. Eng. J.*, 2000, V. 78, P. 153.
230. Zhang K., Wang M., Wang D., Gao C. *J. Membr. Sci.*, 2009, V. 341, P. 246.
231. Zhang K., Wang M., Gao C. *J. Membr. Sci.*, 2011, V. 366, P. 266.
232. Habe H., Shimada Y., Fukuoka T., Kitamoto D., Itagaki M., Watanabe K., Yanagishita H., and Sakaki K. *J. Biosci. Bioeng.*, 2010, V. 110, № 6, P. 690.
233. Пат. 4238305 США, А.В. Gancy, Т. J. Jenczewski (США); Allied Chemical Corporation (США).
234. Брикенштейн М.А., Крыщенко К.И., Царев В.Н., Ефимов О.Н. *Хим. пром-сть*, 1975, № 3, С. 178.
235. Чернышев В.В., Быковский Н.А., Садрисламов Р.М. Уфим. нефт. ин-т. Уфа, 1980, 12 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 06.03.1980, № 243 хп-80.
236. Чернышев В.В., Быковский Н.А., Федоров В.М., Иванов Н.Е. Уфимский нефтяной ин-т. Уфа, 1983. 6 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 10.06.1983, № 741хп-Д83.
237. Четверикова А.Т., Вакуленко В.А., Пашков А.Б. Современные аспекты синтеза и производства юнообменных материалов. Тезисы докладов Всесоюзного совещания. Черкассы, ОНИИТЭХИМ, 1979, С. 107.
238. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Четверикова А.Т., Родзик И.Г. *Журн. прикл. химии*, 1993, Т. 66, № 3, С. 574.
239. Shee F.L.T. Optimisation et rationalisation de la transformation du chitosane en oligomères par électrodialyse avec membranes bipolaires. 2007.
240. Shee F.L.T., Arul J., Brunet S., Bazinet L. *J. Membr. Sci.*, 2007, V. 290, P. 29.
241. Shee F.L.T., Arul J., Brunet S., Bazinet L. *J. Biotechn.*, 2008, V. 134, P. 305.
242. Shee F.L.T., Arul J., Bazinet L. *J. Membr. Sci.*, 2009, V. 341, P. 46.
243. Пат. 2261753 РФ, МКП<sup>7</sup>. Жак Бензария (Fr), Заболоцкий В.И. (RU), Никоненко В.В. (RU), Шельдешов Н.В. (RU), Литвинов С.Л. (RU), Шадрина М.В. (RU).
244. А. с. 1250318 СССР, В.И.Заболоцкий, Н.В.Шельдешов, Н.П.Гнусин, Л.Ф.Ельникова, В.М.Бледных, С.И.Етеревскова, В.П.Королев, Л.И.Гаврилов (СССР). 245. В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, О.Н. Бессмертная, С.С. Мельников, В.Ю. Лакунин, В.В. Ведехин, Г.Б. Складорова, Л.В. Ткачёва. *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2013. Вып. 1. С. 112–116.
246. А. с. 891111 СССР, Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шельдешов Н.В., Илларионова В.М., Коварский Н.Я., Гребень В.П., Пивоваров Н.Я.
247. А. с. 1212462 СССР, Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Лацков В.Л., Родзик И.Г., Коварский Н.Я., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Лебедев В.Ю.
248. А. с. 1237230 СССР, Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Лацков В.Л., Родзик И.Г., Коварский Н.Я., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Лебедев В.Ю. 249. Пат. 1523537 Англия, Allied Chemical Corporation (США).
250. Desulfurization process uses electro dialysis. *Chem. Engineering News*, 1977, V. 55, № 38, P. 23.
251. Liu Kang-Jen, Chlanda F.P., Nagasubramanian K. *J. Membr. Sci.*, 1978, V. 3, № 3, P. 57.
252. Liu Kang-Jen, Nagasubramanian K., Chlanda F.P. *J. Membr. Sci.*, 1978, V. 3, № 1, P. 71.
253. Kang M.S., Moon S.H., Park Y.I., Lee K.H. *Separ. Sci. Tech.*, 2002, V. 37, № 8, P. 1789.
254. Chang Y., Gregor H.P. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1981, V. 20, № 2, P. 361.
255. Пат. 2073012 РФ, Пивоваров, Г.Ю. Драчев, В.П. Гребень, Ю.Ф. Драчев (РФ); Институт химии ДВО РАН (РФ).
256. Bazinet L., Lamarche F., Ippersiel D. *J. Membr. Sci.*, 1999, V. 154, № 1, P. 61.
257. Bazinet L., Ippersiel D., Gendron C., Beaudry J., Mahdavi B., Amiot J., Lamarche F. *J. Membr. Sci.*, 2000, V. 173, № 2, P. 201.
258. Bazinet L., Ippersiel D., Montpetit D., Mahdavi B., Amiot J., Lamarche F. *J. Membr. Sci.*, 2000, V. 174, № 1, P. 97.

259. Пат. 2050176 РФ, В.Ф. Письменский, Н.Д. Письменская, М.А. Сеничева, В.И. Заболотский (РФ).
260. Елисеева Т.В., Текучев Т.В., Шапошник В.А., Лущик И.Г. *Электрохимия*, 2001, Т. 37, № 4, С. 492.
261. А.с. 971403 СССР. В.Н.Смагин, В.А.Чухин, И.Н.Медведев, П.Д.Щекотов (СССР).
262. Пат. 4871431 США, Е.Ж. Parsi (США).
263. Пат. 3562139 США, F.V.Leitz (США) № 750312.
264. Пономарёв М.И., Шендрик О.Р., Писарук В.И., Гребенюк В.Д. *Химия и технол. воды*, 1982, Т. 4, № 2, С. 159.
265. Антонов Ю.А., Пономарёв М.И., Волков С.А., Гребенюк В.Д. *Химия и технол. воды*, 1983, Т. 5, № 5, С. 454.
266. Chmielarz A., Gnot W. *Hydrometallurgy*, 2001, V. 61, P. 21.
267. Ottosen L.M., Hansen H.K., Hansen C.B. *J. Appl. Electrochem.*, 2000, V. 30, № 11, P. 1199.
268. Ramp F.L. *Nature*, 1979, V. 278, № 5702, P. 335.
269. Пат. 4311771 США, J.F.Walther (США); Allied Chemical Corporation (США).
270. Пивоваров Н.Я., Гребень В.П., Коварский Н.Я. *Электрохимия*, 1994, Т. 30, № 6, С. 785.
271. Zholkovskij E.K., Müller M.C., Staude E. *J. Membr. Sci.*, 1998, V. 141, № 2, P. 231.
272. Pretz J., Staude E. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1998, V. 102, P. 676.
273. Lacey R.E. *Ocean Engineering*, 1980, V. 7, № 1, P. 1.
274. Makange A. *Acta Chem. Scand.*, 1981, V. A 35, N 4, P. 255.
275. Tasaka M., Kiyono R., Kodaka H., Niimi Y., Nagasawa M. *J. Membr. Sci.*, 1997, V. 126, № 1, P. 1.
276. Пат. 4225412 США, H.Reiss (США); Occidental Research Corporation (США).
277. Пат. 4354857 США, H.Reiss (США).
278. Rubinstein Israel. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, V. 195, P. 431.
279. Rubinstein Israel, Rubinstein Isaak. *J. Phys. Chem.*, 1987, V. 91, P. 235.
280. [www.dionex.com](http://www.dionex.com)
281. Nagasubrainanian K., Chlanda F.P., Liu Kang-Jen. *J. Membr. Sci.*, 1977, V. 2, N 2, P. 109.
282. Nagasubramanian K., Chlanda F.P., Liu Kang-Jen. *AIChE Symp. Ser.*, 1980, V. 76, № 192, P. 97.
283. Jüttner K., Galla U., Schmieder H. *Electrochim. Acta*, 2000, V. 45, P. 2575.
284. Schügerl K. *Biotechnology Advances*, 2000, V. 18, P. 581.
285. Пурселли Ж. *Электрохимия*, 2002, Т. 38, № 8, С. 1028.
286. Roux-de Balman H., Bailly M., Lutin F., Aimar P. *Desalination*, 2002, V. 149, P. 399.
287. Allied Signal Inc. AQUATECH Systems. Sodium sulfate conversion: Promotional materials.
288. Xu T. *Resources, Conservation and Recycling*, 2002, V. 37, P. 1.
289. Huang C., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G. *J. Membr. Sci.*, 2007, V. 288, P. 1.
290. Strathmann H. *Desalination*, 2010, V. 264, P. 268.
291. Strathmann H. Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment. In: *Sustainability Science and Engineering, Volume 2*, 2010, P. 141.
292. Wang Y., Zhang X., Xu T. *J. Membr. Sci.*, 2010, V. 365, P. 294.
293. Wang Y., Huang Ch., Xu T. *J. Membr. Sci.*, 2010, V. 362, P. 249.
294. Wang Y., Huang Ch., Xu T. *J. Membr. Sci.*, 2011, V. 374, P. 150.
295. Ali F., Mondor M., Ippersiel D., Lamarche F. *Inn. Food Sci. Emerg. Techn.*, 2011, V. 12, P. 171.
296. Bailly M. *Desalination*, 2002, V. 144, P. 157.