

УДК 541.13:544.726

UDC 541.13:544.726

**СТРОЕНИЕ ОБЛАСТИ
ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА НА
БИПОЛЯРНОЙ ГРАНИЦЕ И
ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В
БИПОЛЯРНОЙ МЕМБРАНЕ
МОДИФИЦИРОВАННОЙ СОЕДИНЕНИЕМ
ХРОМА(III)**

**STRUCTURE OF SPACE CHARGE REGION AT
BIPOLAR JUNCTION AND DISSOCIATION OF
WATER MOLECULES IN BIPOLAR
MEMBRANE MODIFIED BY CHROMIUM(III)
COMPOUND**

Шельдешов Николай Викторович
д.х.н., доцент

Sheldeshov Nikolay Viktorovich
Dr.Sci.Chem., associate professor

Заболоцкий Виктор Иванович
д.х.н., профессор

Zabolotskii Victor Ivanovich
Dr.Sci.Chem., professor

Лебедев Константин Андреевич
д.х.н., профессор

Lebedev Konstantin Andreevich
Dr.Sci.Phys-Math., professor

Алпатова Наталья Владимировна
магистрант

Alpatova Natalia Vladimirovna
postgraduate

Ковалев Никита Владимирович
магистрант
*Кубанский государственный университет, Крас-
нодар, Россия*

Kovalev Nikita Vladimirovich
postgraduate
Kuban State University, Krasnodar, Russia

В статье приводится математическая модель обла-
сти пространственного заряда биполярной мем-
браны. Обсуждается строение области как в усло-
виях протекания постоянного электрического тока,
так и в его отсутствии. Приводятся результаты
экспериментального исследования влияния соеди-
нения хрома(III) на скорость диссоциации воды в
биполярной мембране

In the article the mathematical model of the space
charge region in the bipolar membrane is considered.
The structure of the space charge region under passing
of electric current, and without electric current is dis-
cussed. The results of experimental studies of water
dissociation in the bipolar membrane in the presence
of chromium(III) are discussed

Ключевые слова: ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ,
БИПОЛЯРНАЯ МЕМБРАНА, ОБЛАСТЬ
ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
ЗАРЯДА, СОЕДИНЕНИЕ ХРОМА

Keywords: WATER DISSOCIATION, BIPOLAR
MEMBRANE, ELECTRIC SPACE CHARGE
REGION, CHROMIUM(III) COMPOUND

Введение

Биполярные ионообменные мембраны (БПМ) – это бислойные мем-
браны, которые состоят из катионообменного и анионообменного слоя.
Электродиализ с биполярными мембранами применяют для корректировки
рН растворов, конверсии растворов солей в кислоты и основания, получе-
ния сверхчистой воды и в других процессах [1–4]. Наиболее важной осо-
бенностью биполярных мембран является их способность генерировать
ионы H^+ и OH^- , и от того, с каким перенапряжением и скоростью осу-
ществляется генерация зависит, эффективность электромембранных про-

цессов с участием БПМ. Для увеличения скорости диссоциации молекул воды и снижения перенапряжения в биполярную область вводят каталитические добавки различной природы [5-9]. С точки зрения современных представлений, ионогенные группы и другие каталитические добавки могут непосредственно участвовать в реакции диссоциации воды, ускоряя ее [10, 11]. Наибольшим каталитическим эффектом среди известных ионогенных групп обладают фосфорнокислотные группы, связанные с полистирол-дивинилбензольной матрицей, влияние которых на свойства биполярной мембраны исследовано в работе [12]. Среди неорганических соединений наибольшей каталитической активностью в реакции диссоциации молекул воды обладают соединения хрома (III) и железа (III) [5]. Однако определение констант скоростей диссоциации воды в таких мембранах затрудняется отсутствием математических моделей, учитывающих влияние соединений тяжелых металлов на константы скорости диссоциации молекул воды в биполярных мембранах. В последнее время биполярные мембраны начинают применяться для обработки водно-органических растворов [13–17] однако теории строения области пространственного заряда в таких растворах посвящена лишь одна работа [18].

Целью работы являлась разработка математической модели области пространственного заряда биполярной мембраны, находящейся в водных и водно-органических растворах, в которой диссоциация молекул воды рассматривается не только на ионогенных группах мембраны, но и с участием соединений тяжелых металлов, а также исследование электрохимических свойств биполярной мембраны с каталитической добавкой соединения хрома (III) и проверка стабильности электрохимических характеристик, полученной модифицированной мембраны.

Теоретическая часть

Схема мембранной системы

Пусть биполярная ионообменная мембрана состоит из гетерогенной анионообменной и гетерогенной катионообменной пленок (рисунок 1). Пусть анионообменный слой находится в контакте с раствором, содержащим гидроксид натрия и хлорид натрия, а катионообменный слой – с раствором, содержащим соляную кислоту и хлорид натрия.

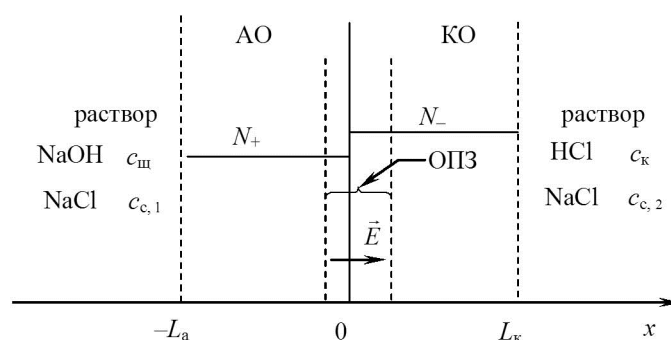
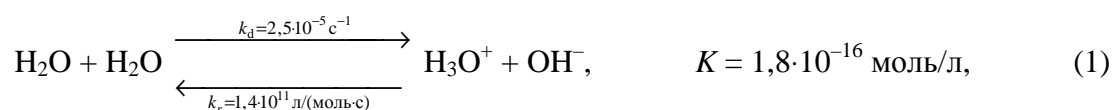


Рисунок 1. Схема биполярной мембраны, включая область пространственного заряда на границе катионообменного и анионообменного слоев, находящейся в контакте с растворами, содержащими гидроксид натрия и хлорид натрия (слева) и соляную кислоту и хлорид натрия (справа)

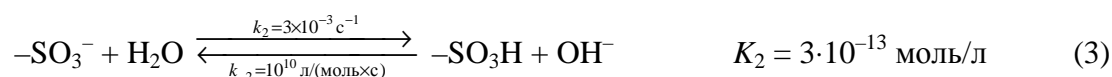
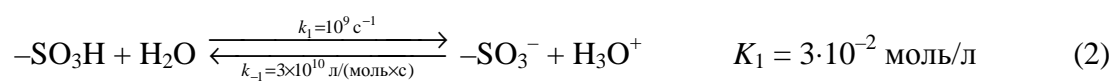
При пропускании через такую мембранную систему электрического тока ионы натрия, хлора, водорода и гидроксила переносятся электромиграцией и диффузией, как в квазиэлектронейтральных катионообменном и анионообменном слоях, так и в области пространственного заряда (ОПЗ), расположенном на биполярной границе.

Процессы, протекающие в области пространственного заряда биполярной мембраны при протекании через нее электрического тока

Пусть в левой части ОПЗ, которая относится к анионообменному слою, находится анионит, содержащий сильноосновные четвертичные аммониевые группы, которые не являются катализаторами реакции диссоциации молекул воды. Пусть в правой части ОПЗ, которая относится к катионообменному слою, находится сульфокислотный катионит. В таком случае при протекании через мембрану электрического тока, в таком направлении, что ионы водорода и гидроксила выносятся из области пространственного заряда, в анионообменной части ОПЗ происходит только перенос ионов гидроксила, которые образовались в катионообменной части ОПЗ, и ионов натрия и хлора, а реакцией переноса протона между молекулами воды:

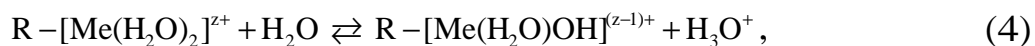


можно пренебречь. В катионообменной части ОПЗ происходит и диссоциация молекул воды, и рекомбинация в результате протекания реакций переноса протона между молекулами воды и сульфокислотными группами:



В катионообменной части ОПЗ протекает и некаталитическая реакция (1), однако ее вклад в общий процесс диссоциации в этой части ОПЗ (как и в анионообменном слое) мал вследствие малой константы прямой реакции (1) по сравнению с константой прямой реакции (3), лимитирующей протекание реакций (2) и (3).

Если в биполярную область мембраны введены соединения тяжелых металлов, то между ними и молекулами воды будут протекать реакции переноса протона:



которые также будут вносить вклад в суммарную скорость диссоциации молекул воды в биполярной области мембраны.

Математическая модель

Пусть электромиграционный и диффузионный перенос ионов в ОПЗ биполярной мембраны, как и в квазиэлектронейтральных слоях, описывается уравнениями Нернста – Планка:

$$j_{1,3} = -D_{1,3} \frac{dc_{1,3}}{dx} - D_{1,3} c_{1,3} \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx}, \quad (6)$$

$$j_{2,4} = -D_{2,4} \frac{dc_{2,4}}{dx} + D_{2,4} c_{2,4} \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx}, \quad (7)$$

где

j_i – плотность потока i -го иона;

D_i – коэффициент диффузии i -го иона;

c_i – концентрация i -го иона;

1, 2, 3, 4 – ионы Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- соответственно;

x – пространственная координата;

F – число Фарадея;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

φ – электрический потенциал.

Влияние скорости v_i накопления или расходования ионов водорода и гидроксила в результате протекания химических реакций диссоциации молекул воды и рекомбинации ионов водорода и гидроксила, а также реакций переноса протона между ионогенными группами и молекулами воды на распределение концентраций и потенциала в ОПЗ учтем с помощью уравнения непрерывности:

$$\frac{dj_i}{dx} = v_i, \quad (8)$$

Для описания распределения электрического потенциала в ОПЗ используем уравнение Пуассона:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (9)$$

где

ρ – плотность объемного электрического заряда;

ε – относительная диэлектрическая постоянная среды;

ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума.

После перехода в этих уравнениях к безразмерному потенциалу получим:

$$j_{1,3} = -D_{1,3} \frac{dc_{1,3}}{dx} - D_{1,3}c_{1,3} \frac{d\psi}{dx}, \quad (10)$$

$$j_{2,4} = -D_{2,4} \frac{dc_{2,4}}{dx} + D_{2,4}c_{2,4} \frac{d\psi}{dx}, \quad (11)$$

$$\frac{dj_i}{dx} = v_i, \quad (12)$$

где

$\psi = \frac{\varphi}{RT/F}$ – безразмерный электрический потенциал.

$$\frac{\varepsilon\varepsilon_0RT}{F^2} \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\rho, \quad (13)$$

Подстановка уравнений Нернста – Планка в уравнение непрерывности приводит к уравнениям:

$$-D_1 \frac{d^2c_1}{dx^2} - D_1 \frac{dc_1}{dx} \frac{d\psi}{dx} - D_1c_1 \frac{d^2\psi}{dx^2} = 0, \quad (14)$$

$$-D_2 \frac{d^2c_2}{dx^2} + D_2 \frac{dc_2}{dx} \frac{d\psi}{dx} + D_2c_2 \frac{d^2\psi}{dx^2} = 0, \quad (15)$$

$$-D_3 \frac{d^2c_3}{dx^2} - D_3 \frac{dc_3}{dx} \frac{d\psi}{dx} - D_3c_3 \frac{d^2\psi}{dx^2} = \nu, \quad (16)$$

$$-D_4 \frac{d^2c_4}{dx^2} + D_4 \frac{dc_4}{dx} \frac{d\psi}{dx} + D_4c_4 \frac{d^2\psi}{dx^2} = \nu. \quad (17)$$

Из уравнения Пуассона (13) после двух интегрирований следуют уравнения для расчета первой производной электрического потенциала по координате и потенциала в зависимости от координаты.

$$\frac{d\psi}{dx} = \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} - \frac{F^2}{\varepsilon\varepsilon_0RT} \rho x, \quad (18)$$

$$\psi = \psi_{x=0} + \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} x - \frac{F^2}{2\varepsilon\varepsilon_0RT} \rho x^2. \quad (19)$$

Уравнение для скорости химической реакции, входящей в уравнение непрерывности, записанное на основании формальной кинетики для кинетической схемы (для уравнений (1) – (3)), может быть записано через степень диссоциации сульфокислотных групп α :

$$\nu = (k_{20}e^{\beta E} \alpha - k_{-2}(1-\alpha)c_4)N_i + k_d c - k_r c_3 c_4, \quad (20)$$

где

k_{20} – константа скорости прямой реакции (уравнение (3)) лимитирующей стадии при напряженности электрического поля равной нулю;

β – параметр в уравнении (44) [20];

$E = |d\phi/dx|$ – абсолютное значение напряженности электрического поля;

k_{-2} – константа скорости обратной реакции (уравнение (3)) лимитирующей стадии;

N_i – концентрация ионогенных групп;

k_d – константа скорости прямой реакции диссоциации молекул воды (уравнение (1));

k_r – константа скорости обратной реакции диссоциации молекул воды (уравнение (1));

$$\alpha = \frac{k_1 + k_{-2}c_4}{k_1 + k_{20}e^{\beta E} + k_{-1}c_3 + k_{-2}c_4}. \quad (21)$$

Вклад в диссоциацию молекул воды соединений тяжелых металлов, которые находится в области пространственного заряда, можно учесть, используя реакции (4) и (5):

$$v^* = \int_{-\lambda_a}^{\lambda_c} c^* k_{\text{lim}}^* dx, \quad (22)$$

где

c^* – концентрация соединения тяжелого металла, находящегося в области пространственного заряда биполярной мембраны;

k_{lim}^* – константа скорости лимитирующей стадии реакции переноса протона, протекающей с участием соединения тяжелого металла (реакции (4) и (5)).

На левой, правой и внутренней границе ОПЗ в качестве граничных условий принималось равенство концентраций, производных концентраций по координате, потенциалов и производных потенциала по координате. Потоки ионов натрия и хлора принимались постоянными по всей мембране. На правой и левой границах биполярной мембраны с растворами

равновесие распределения ионов не нарушалось и подчинялось уравнениям доннановского равновесия и уравнениям Никольского.

Так как процесс рекомбинации ионов водорода и гидроксила в анионообменной части ОПЗ не вносит существенного вклада из-за малой концентрации в ней ионов водорода, он не описывался в модели, а учитывался соответствующим выбором значений потоков ионов водорода и гидроксила.

После преобразования дифференциальных уравнений к дискретной форме система уравнений Нернста – Планка – Пуассона с условиями на границах и дополнительными условиями решалась численно.

Результаты решения математической задачи

Типичные результаты решения математической задачи в условиях, когда через мембрану протекает постоянный ток, вызывающий миграцию ионов водорода и ионов гидроксила из ОПЗ в катионообменный и анионообменный слои биполярной мембраны, показаны на рисунках 2 – 3. В катионообменном слое справа от ОПЗ высока плотность электрического заряда (рисунок 2а), напряженность электрического поля (рисунок 2б), малы, но не обращаются в ноль концентрации подвижных ионов (рисунки 3а и 3б). В катионообменном слое справа от ОПЗ преобладают ионы водорода, а поток ионов гидроксила мал. Благодаря высокой напряженности электрического поля в области пространственного заряда, особенно в области $x = 0$, особенно высока скорость диссоциации молекул воды, что обеспечивает высокие плотности электрического тока через биполярные мембраны и плотности потока ионов водорода и гидроксила, образующиеся при диссоциации молекул воды.

По мере приближения к квазинейтральному слою концентрация противоионов резко возрастает (рисунок 3а), концентрация коионов (рисунок 3б), хотя и растет, но остается малой по сравнению с концентрацией про-

тивоионов. Таким образом, строение области пространственного заряда, полученное в результате решения системы уравнений математической модели, показывает, что области пространственного заряда имеет более сложное строение, чем предполагается в известной модели «истощенного слоя» Шоттки. На границе области пространственного заряда с электронейтральным катионообменным слоем отсутствуют резкие переходы, как для плотности объемного электрического заряда, так и для напряженности электрического поля. В области пространственного заряда не равны нулю концентрации подвижных ионов.

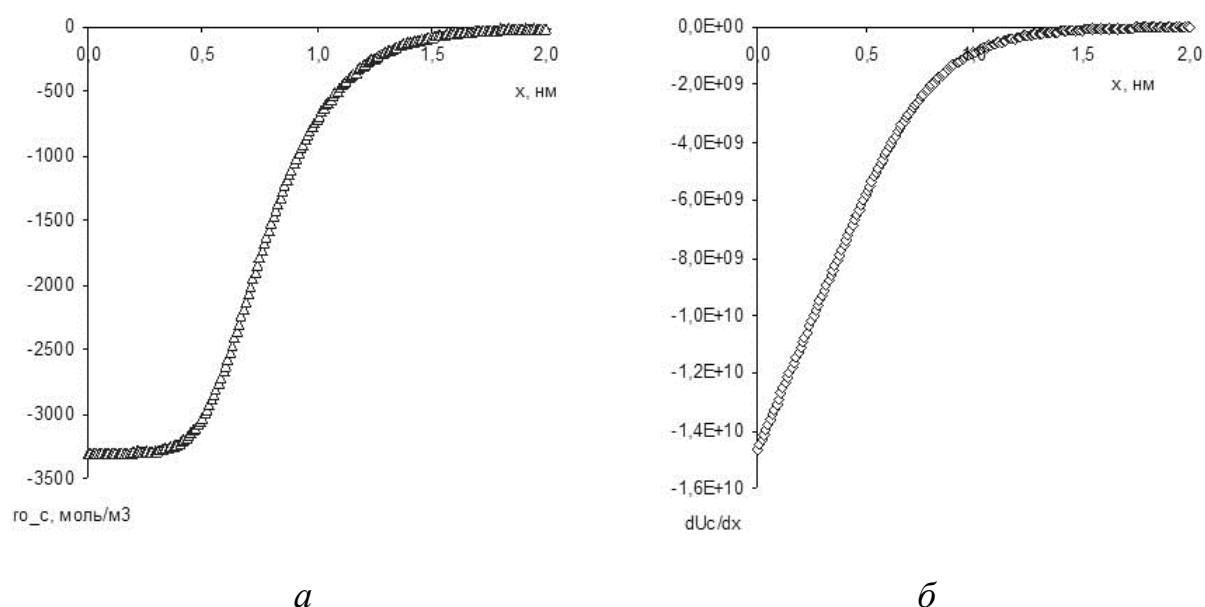


Рисунок 2. Зависимость плотности объемного электрического заряда (а) и напряженности электрического поля (б) от пространственной координаты в области пространственного заряда, содержащего сульфокислотные группы при плотности потока ионов водорода и гидроксила через мембрану 0,02 моль/(м²·с)

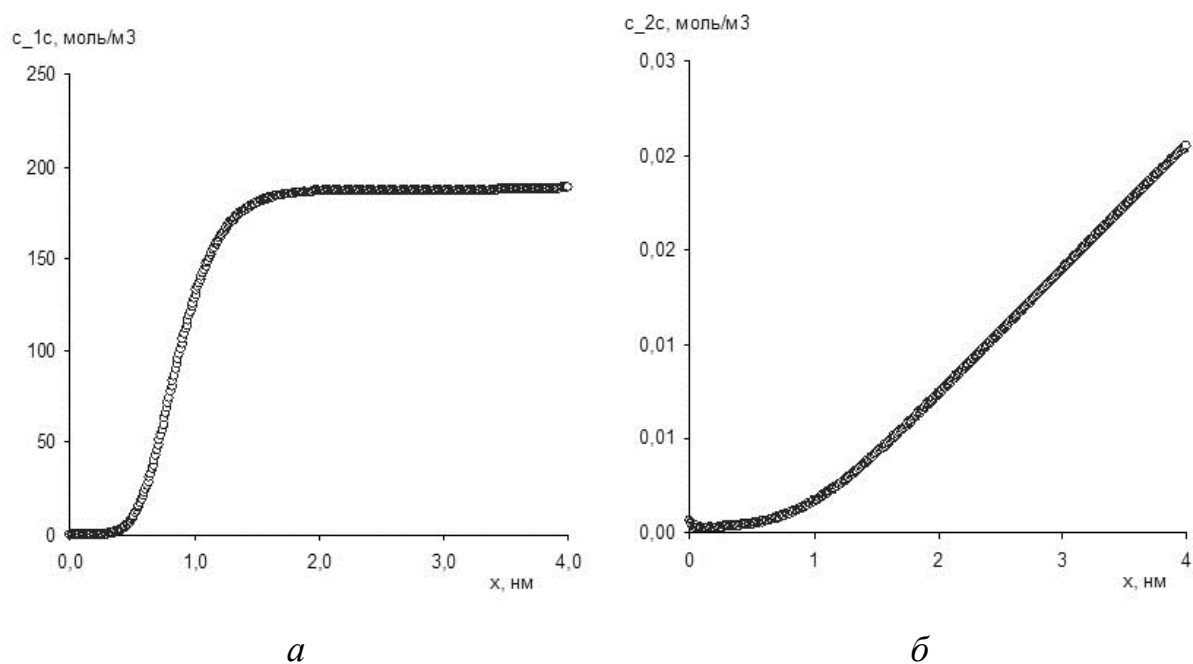


Рисунок 3. Зависимость концентрации иона натрия (*a*) и хлора (*б*) от пространственной координаты в области пространственного заряда, содержащего сульфокислотные группы при плотности потока ионов водорода и гидроксила через мембрану 0,02 моль/(м²·с)

Уменьшение относительной диэлектрической проницаемости в области пространственного заряда приводит к уменьшению её толщины (рисунок 4а) и повышению напряженности электрического поля при $x = 0$ (рисунок 4б). Эти изменения при переходе от водных растворов к водно-органическим растворам должно влиять на скорость реакции диссоциации, которая зависит не только от относительной диэлектрической проницаемости среды, но и от напряжённости электрического поля и толщины области пространственного заряда.

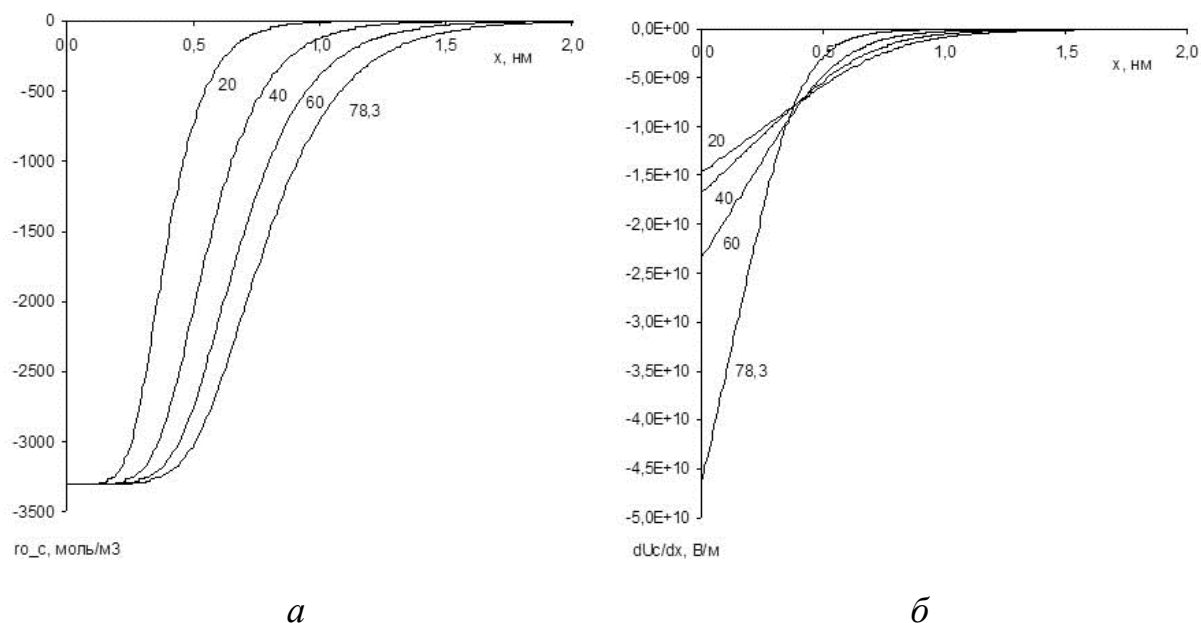


Рисунок 4. Зависимость плотности объемного электрического заряда (а) и напряженности электрического поля (б) от пространственной координаты в области пространственного заряда. Числа около кривых – значения диэлектрической проницаемости в области пространственного заряда

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись гетерогенные ионообменные биполярные мембраны, полученные с использованием в качестве катализатора реакции диссоциации молекул воды соединения хрома (III) и железа (III). Биполярную мембрану с каталитической соединения хрома (III) или железа (III) изготавливали методом горячего прессования анионообменной АМН-PES, и катионообменной СМ-PES мембран, содержащих сильноосновные ($-N^+(CH_3)_3$) и сильнокислотные ($-SO_3H$) ионогенные группы соответственно. Соединение тяжелого металла перед прессованием биполярной мембраны вводили в катионообменную мембрану, выдерживая её определенное время в водном растворе соли соответствующего металла. После ополаскивания катионообменной мембраны в дистиллированной воде её выдерживали такое же время в водном растворе щелочи и вновь

ополаскивали в дистиллированной воде. Далее катионообменную мембрану высушивали и использовали для изготовления биполярной мембраны.

Для оценки характеристик полученных мембран использовали метод электрохимического импеданса [19], который позволяет оценить сопротивление биполярной области [20] и рассчитать эффективную константу скорости реакции диссоциации молекул воды в БПМ. Измерения проводились в четырехкамерной проточной электрохимической ячейке (рисунок 5) с рабочей площадью мембраны $2,27 \text{ см}^2$ в системе $0,5 \text{ М НСl} \mid$ исследуемая мембрана $\mid 0,5 \text{ М NaOH}$ с помощью виртуального измерителя-анализатора импеданса, сопряжённого с компьютером. Спектры импеданса измерялись в диапазоне частот переменного тока от 1 Гц до 1 МГц при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Разность потенциалов на мембране измерялась с помощью стандартных хлорсеребряных электродов. Длительные испытания биполярной мембраны для проверки стабильности введённой добавки соединения хрома(III) проводили в такой же ячейке в системе $0,25 \text{ М Н}_2\text{SO}_4 \mid$ исследуемая мембрана $\mid 0,5 \text{ М NaOH}$.

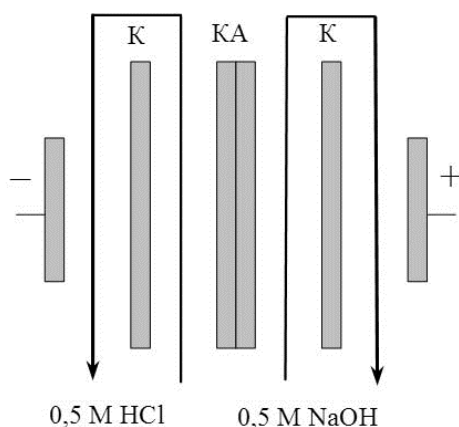


Рисунок 5. Схема электрохимической ячейки для исследования биполярных ионообменных мембран методом частотного спектра электрохимического импеданса

Результаты и их обсуждение

Напряжение на биполярной мембране, модифицированной соединением хрома(III), стабилизируется через 2 часа после включения тока и остается постоянным в течение не менее 4–8 часов (рисунок 6). Это свидетельствует об устойчивости соединения хрома(III), внесённого в мембрану, в условиях процесса получения кислоты и щелочи из соли, по крайней мере, в течение этого времени.

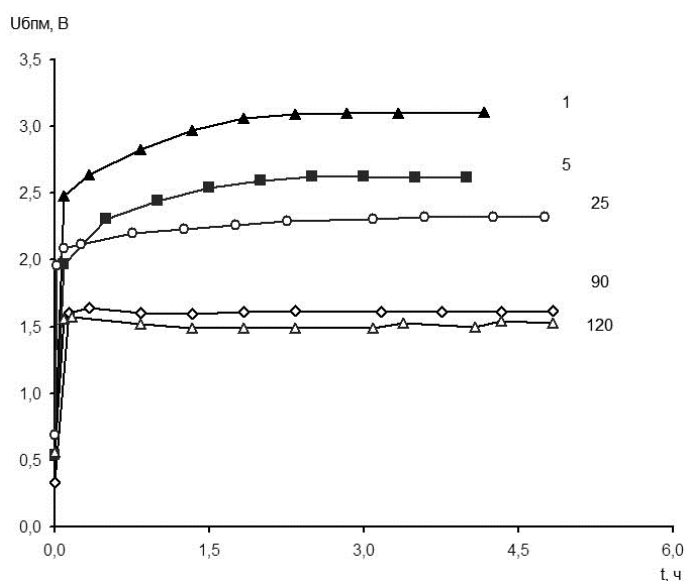


Рисунок 6. Зависимость разности потенциалов на биполярных мембранах с соединением хрома(III), полученных при различной продолжительности обработки исходных мембран реагентами $Cr_2(SO_4)_3$ и NaOH, от времени. Числа около кривых – время обработки катионообменного слоя мембраны сульфатом хрома(III) и гидроксидом натрия, мин.

По частотным спектрам импеданса мембраны (рисунок 7), измеренным при разных токах, строили зависимость сопротивления биполярной области мембраны R_{δ} от плотности тока i и с помощью формулы

$$\eta_{\delta} = \int_0^{i^*} R_{\delta} di, \quad (23)$$

где

η_6 – перенапряжение на биполярной области, находили перенапряжение биполярной области η_6 и рассчитывали парциальную вольт-амперную характеристику биполярной области (рисунок 8).

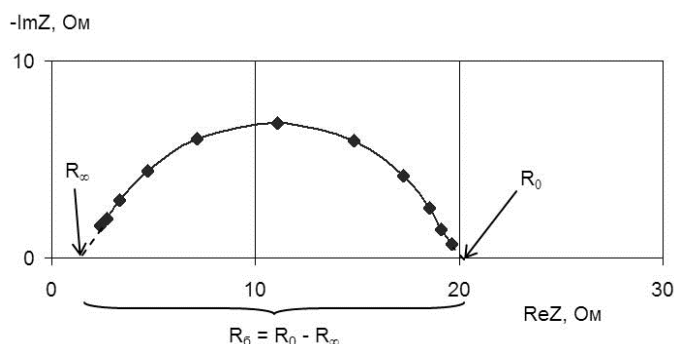


Рисунок 7. Частотный спектр электрохимического импеданса биполярной мембраны, содержащей соединение хрома(III). Плотность тока равна 0,9 А/дм²

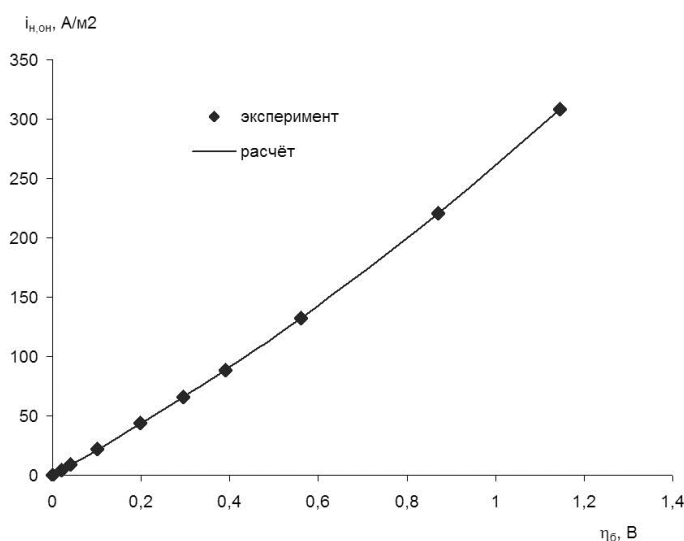


Рисунок 8. Парциальная вольт-амперная характеристика биполярной области мембраны, содержащей соединение хрома(III)

Введение в биполярную области соединения хрома(III) приводит к резкому уменьшению сопротивления биполярной области из-за каталитического эффекта соединения хрома(III) в реакции диссоциации воды в би-

полярной области. Парциальная вольтамперная характеристики биполярной области модифицированной мембраны лежит в области меньших потенциалов, чем вольтамперная характеристики биполярной области исходной немодифицированной мембраны [5].

Расчет суммарной эффективной константы скорости реакции диссоциации молекул воды в области пространственного заряда биполярных мембран по ее вольт-амперной характеристике проводили варьированием k_{Σ} и β , входящих в уравнение (24), выведенным в [20], добивались наилучшего совпадения экспериментальной и рассчитанной по уравнению (24) вольт-амперной характеристики для каждой из мембран. Критерием окончания процесса аппроксимации служило достижение минимума значения остаточной дисперсии экспериментальных точек относительно расчетной кривой.

$$i_{\text{H}^+, \text{OH}^-} = k_{\Sigma} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\beta} [\exp(\beta E_m(\eta_0)) - \exp(\beta E_m(0))], \quad (24)$$

где

k_{Σ} – суммарная эффективная константа скорости псевдомономолекулярной реакции диссоциации воды в биполярной области в отсутствие электрического поля,

E_m – максимальная напряженность электрического поля на границе раздела катионо- и анионообменных слоев.

Величина константы скорости реакции диссоциации молекул воды в биполярной мембране, содержащей соединение хрома(III), примерно в 500 раз больше, чем в исходной биполярной мембране (таблица 1), а перенапряжение биполярной области в шесть раз меньше [5].

Расчётом по математической модели, предложенной в данной работе, найдено произведение $c^* k_{\text{lim}}^*$ концентрации соединения хрома(III), находящегося в области пространственного заряда биполярной мембраны, на константу скорости лимитирующей стадии реакции переноса протона,

протекающей с участием соединения тяжелого металла (реакции (4) и (5)) в биполярных мембранах, полученных из катионообменной СМ и анионообменной АМН с каталитической добавкой соединения хрома(III).

Таблица 1. Параметры реакции диссоциации воды в биполярных мембранах, содержащих добавку соединения хрома(III)

Тип мембраны	$k_{\Sigma}(0)$, 1/с *	$\beta \times 10^9$, м/В *	$c^* k_{lim}^*$, моль/(с·м ³) **
Исходная биполярная мембрана, полученная из СМ-PES и АМН-PES	0,40	7,2	—
Модифицированная соединением хрома(III) биполярная мембрана, полученная из СМ-PES и АМН-PES	220	4,0	$1,2 \cdot 10^6$

Примечание. * – расчёт по [20]

** – расчёт по математической модели, предложенной в данной работе; напряжение на мембране равно 1,1 В

Выводы

Разработана математическая модель области пространственного заряда биполярной мембраны, находящейся в водных и водно-органических растворах, в которой учтена диссоциация молекул воды и присутствие соединений хрома(III) в мембране. Показано, что области пространственного заряда имеет более сложное строение, чем предполагается в известной модели «истощенного слоя» Шоттки. Уменьшение относительной диэлектрической проницаемости приводит к сужению области и увеличению в ней напряженности электрического поля.

Биполярная мембрана, изготовленная из гетерогенных катионообменной мембраны СМ и анионообменной мембраны АМН, в которую введена каталитическая добавка соединения хрома(III), имеет в шесть раз меньшее перенапряжение биполярной области и примерно в 500 раз большую константу скорости диссоциации молекул воды. С использованием разработанной в данной работе математической модели рассчитана произведение $c \cdot k_{\text{lim}}^*$ концентрации соединения хрома(III), находящегося в области пространственного заряда биполярной мембраны, на константу скорости лимитирующей стадии реакции переноса протона в биполярной мембране. При напряжении на мембране 1,1 В оно равно $1,2 \cdot 10^6$ моль/(с·м³), что свидетельствует о значительном каталитическом эффекте соединения хрома(III).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 13-08-96529 р_юг_а и № 14-08-00897.

Литература

1. Пурселли Ж. Электродиализ с биполярными мембранами: основы метода, оптимизация, применения // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1026–1033.
2. Исследование процесса коррекции pH разбавленных растворов электролитов электродиализом с биполярными мембранами / В.И. Заболоцкий, С.В. Утин, Н.В. Шельдешов и др. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 3. С. 1–6.
3. Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of concentrate and protection compartment / A. Grabowski, G. Zhang, H. Strathmann et al. // Sep. Purif. Technol. 2008. Vol. 60. P. 86–95.
4. Xu T., Yang W. Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes // Chem. Eng. Process. 2002. Vol. 41. P. 519–524.
5. Влияние гидроксидов d-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах / С.С. Мельников, О.В. Шаповалова, Н.В. Шельдешов и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 2. С. 149–156.
6. Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltorn® H30 / Y. Xue, N. Wang, C. Huang et al. // J. Membr. Sci. 2009. Vol. 344. P. 129–135.
7. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol / M.-S. Kang, Y.-J. Choi, H.-J. Lee et al. // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 273. P. 523–532.

8. M.-S. Kang, Y.-J. Choi, S.-H. Moon, Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. II. Optimal contents of inorganic substances in preparing bipolar membranes // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 273. P. 533–539.
9. Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl_3 / F. Peng, S. Peng, C. Huang et al. // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 322. P. 122–127.
10. Влияние природы ионита на физико-химические свойства биполярных ионообменных мембран / В.П. Гребень, Н.Я. Пивоваров, Н.Я. Коварский и др. // *Журн. физ. химии.* 1978. Т. 52. № 10. С. 2641–2645.
11. Simons. R. Preparation of a high performance bipolar membrane // *J. Membr. Sci.* 1993. Vol. 78. P. 13–23.
12. Катализ реакции диссоциации воды фосфорноокислотными группами биполярной мембраны МБ-3 / Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий, Н.Д. Письменная и др. // *Электрохимия.* 1986. Т. 22. № 6. С. 791–795.
13. Xu F., Innocent Ch., Pourcelly G. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media // *Sep. Purif. Technol.* 2005. Vol. 43. P. 17–24.
14. Li Q., Huang C., Xu T. Ethanol splitting in bipolar membranes: Evidence from NMR analysis // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 325. P. 20–22.
15. Li Q., Huang C., Xu T. Bipolar membrane electrodialysis in an organic medium: Production of methyl methoxyacetate // *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 339. P. 28–32.
16. Li Q., Huang C., Xu T. Alcohol splitting for the production of methyl methoxyacetate: Integration of ion-exchange with bipolar membrane electrodialysis // *J. Membr. Sci.* 2011. Vol. 367. P. 314–318.
17. Бессмертная О.Н., Шельдешов Н.В. Влияние водно-органического раствора на электрохимические характеристики биполярных, катионо- и анионообменных мембран // *Известия Кубанского государственного университета. Естественные науки.* 2012. Вып. 1. С. 44–50.
18. Effects of water dielectric saturation on the space-charge junction of a fixed-charge bipolar membrane / K. Lebedev, S. Mafe, A. Alcaraz et al. // *Chemical Physics Letters.* 2000. Vol. 326. P. 87–92.
19. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Импеданс биполярной мембраны МБ-1 // *Электрохимия.* 1979. Т. 15. № 10. С. 1488 – 1493.
20. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // *Электрохимия.* 1999. Т. 35. № 8. С. 982–990.

References

1. Purselli Zh. Elektrodializ s bipoliarnymi membranami: osnovy metoda, optimizatsiia, primeneniia // *Elektrokhimiia.* 2002. Т. 38. № 8. С. 1026–1033.
2. Issledovanie protsessa korrektsii pH razbavlenykh rastvorov elektrolitov elektrodializom s bipoliarnymi membranami / V.I. Zabolotskii, S.V. Utin, N.V. Shel'deshov i dr. // *Elektrokhimiia.* 2011. Т. 47. № 3. С. 1–6.
3. Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of concentrate and protection compartment / A. Grabowski, G. Zhang, H. Strathmann et al. // *Sep. Purif. Technol.* 2008. Vol. 60. P. 86–95.
4. Xu T., Yang W. Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes // *Chem. Eng. Process.* 2002. Vol. 41. P. 519–524.
5. Vliianie gidroksidov d-metallov na dissotsiatsiiu vody v bipoliarnykh membranah / S.S. Mel'nikov, O.V. Shapovalova, N.V. Shel'deshov i dr. // *Membrany i membrannye tehnologii.* 2011. Т. 1. № 2. С. 149–156.

6. Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltorn® H30 / Y. Xue, N. Wang, C. Huang et al. // *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 344. P. 129–135.
7. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol / M.-S. Kang, Y.-J. Choi, H.-J. Lee et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 273. P. 523–532.
8. M.-S. Kang, Y.-J. Choi, S.-H. Moon, Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. II. Optimal contents of inorganic substances in preparing bipolar membranes // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 273. P. 533–539.
9. Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl₃ / F. Peng, S. Peng, C. Huang et al. // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 322. P. 122–127.
10. Vliianie prirody ionita na fiziko-himicheskie svoistva bipoliarnykh ionoobmennykh membran / V.P. Greben', N.IA. Pivovarov, N.IA. Kovarskii i dr. // *Zhurn. fiz. himii.* 1978. T. 52. № 10. S. 2641–2645.
11. Simons. R. Preparation of a high performance bipolar membrane // *J. Membr. Sci.* 1993. Vol. 78. P. 13–23.
12. Kataliz reaktsii dissotsiatsii vody fosfornokislotsnymi gruppami bipoliarnoi membrany MB-3 / N.V. Shel'deshov, V.I. Zabolotskii, N.D. Pis'menskaia i dr. // *Elektrokhimiia.* 1986. T. 22. № 6. S. 791–795.
13. Xu F., Innocent Ch., Pourcelly G. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media // *Sep. Purif. Technol.* 2005. Vol. 43. P. 17–24.
14. Li Q., Huang C., Xu T. Ethanol splitting in bipolar membranes: Evidence from NMR analysis // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 325. P. 20–22.
15. Li Q., Huang C., Xu T. Bipolar membrane electrodialysis in an organic medium: Production of methyl methoxyacetate // *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 339. P. 28–32.
16. Li Q., Huang C., Xu T. Alcohol splitting for the production of methyl methoxyacetate: Integration of ion-exchange with bipolar membrane electrodialysis // *J. Membr. Sci.* 2011. Vol. 367. P. 314–318.
17. Bessmertnaia O.N., Shel'deshov N.V. Vliianie vodno-organicheskogo rastvora na elektrokhimicheskie harakteristiki bipoliarnykh, kationo- i anionoobmennykh membran // *Izvestiia Kubanskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennye nauki.* 2012. Vyp. 1. S. 44–50.
18. Effects of water dielectric saturation on the space-charge junction of a fixed-charge bipolar membrane / K. Lebedev, S. Mafe, A. Alcaraz et al. // *Chemical Physics Letters.* 2000. Vol. 326. P. 87–92.
19. Zabolotskii V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. Impedans bipoliarnoi membrany MB-1 // *Elektrokhimiia.* 1979. T. 15. № 10. C. 1488 – 1493.
20. Umnov V.V., Shel'deshov N.V., Zabolotskii V.I. Vol't-ampernaia harakteristika oblasti prostranstvennogo zariada bipoliarnoi membrany // *Elektrokhimiia.* 1999. T. 35. № 8. S. 982–990.