**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА С БИПОЛЯРНЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ
МЕМБРАНАМИ.**

Щедрин П.А.*выпускник кафедры**мембранной технологии факультета инженерной химии,**Российский Химико-Технологический университет**им. Д.И. Менделеева, Российская Федерация***Филимонов Г.А.***студент 4 курса**кафедры мембранной технологии факультета инженерной химии,**Российский Химико-Технологический университет**им. Д.И. Менделеева, Российская Федерация***Маракуца Т.А.***студентка 4 курса**кафедры мембранной технологии факультета инженерной химии,**Российский Химико-Технологический университет**им. Д.И. Менделеева, Российская Федерация***Ильина С.И.***доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии,**доцент кафедры мембранной технологии,**кандидат технических наук,**Российский Химико-Технологический университет**им. Д.И. Менделеева, Российская Федерация*DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2019.6.64.255](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.6.64.255)**АННОТАЦИЯ**

В работе проведен краткий обзор развития электродиализа с биполярными мембранами. Рассмотрены перспективы применения процесса в различных областях промышленности.

ABSTRACT

A brief review of the development of electrodialysis with bipolar membranes was carried out. The prospects for the application of the process in various industries are considered.

Ключевые слова: электродиализ, биполярные мембраны, разделение растворов

Keywords: electrodialysis, bipolar membranes, solution separation

Одним из направлений развития экологичных технологий является мембранное разделение. Широкий спектр используемых материалов для изготовления мембран, различные способы влияния на параметры протекания мембранных процессов дают поистине неограниченные возможности их внедрения во многие производства. К таким технологиям относится и электродиализ.

Процесс электродиализа основан на переносе ионов через катионо- и анионообменные мембраны под действием разности потенциалов. Однако, как уже отмечалось, необходимость решения новых задач приводит к поиску новых решений. В середине прошлого века были созданы первый полупроводниковый диод и транзистор, и стали предприниматься попытки создания ионных аналогов этих электронных устройств. В это время появились биполярные мембраны, которые состоят из двух или более слоёв ионообменников, отличающихся знаком электрического заряда ионогенных групп (катионообменных, анионообменных). В технологическом процессе слои биполярной мембраны располагают перпендикулярно к направлению проходящего через мембрану электрического тока. Асимметрия строения биполярной мембраны и, как следствие, разная природа ионов, находящихся в её слоях, приводит к тому, что в ней возникают

выпрямляющий и транзисторный эффекты. Было обнаружено, что благодаря асимметрии биполярной мембраны возможно разделять ионы, имеющие одинаковый по знаку, но разный по величине электрический заряд. Кроме того, установлено, что разность потенциалов на биполярной мембране зависит не только от плотности электрического тока, но и от разности давлений на мембране, а также от интенсивности потока света, падающего на мембрану. Как и другие ионообменные материалы, биполярные мембраны применяются в набухшем состоянии, причем растворителем может быть, как вода, так и органические растворители. Также было обнаружено, что природа электролита, в растворе которого находится биполярная мембрана, влияет на ее свойства [1].

В 1969 году патентуется изобретение симметричной биполярной мембраны [2], т. е. такой, которая при любом направлении электрического тока, проходящего через нее, является генератором H^+ и OH^- ионов и, соответственно, почти весь ток через нее переносится этими ионами. Автор данного изобретения описывает биполярную мембрану, как трехслойную ионообменную мембрану, поверхностные слои которой обладают либо катионо-, либо анионообменными свойствами, а заключенный между ними внутренний слой

обладает соответственно анионо- или катионообменными свойствами. Такую мембрану автор предлагает рассматривать как состоящую из двух обычных биполярных мембран и имеющую два перехода катионит-анионит с полупроводниковыми свойствами, включенные один навстречу другому. Так как при любом направлении электрического тока один из двух переходов оказывается всегда включенным в прямом направлении, а другой в обратном, симметричная биполярная мембрана уже не обладает полупроводниковыми свойствами, а электрический ток через нее в любом направлении почти полностью переносится ионами H^+ , образующимися на переходе катионит - анионит, включенном в обратном направлении. Благодаря этому при изменении направления электрического тока через мембрану происходит глубокое снижение pH растворов на поверхности мембраны, и, наоборот, на противоположной поверхности, где величина pH растворов была очень низкой, она резко увеличивается. Биполярные мембраны, полученные таким образом, обладают высокими электрохимическими показателями, а главное - полной обратимостью. Как плюсы их применения вместо обычных биполярных мембран, автор рассматривает возможность предотвратить отложения на этих мембранах, возникающие из-за высоких значений pH и концентрации растворов у их поверхности в щелочных камерах, а также то, что применение трехслойных симметричных мембран несколько упрощает сборку аппаратов, так как, во-первых, такие мембраны не нужно ориентировать определенным способом относительно электродов, а во-вторых, сами мембраны обладают лучшими механическими свойствами вследствие симметрии их структуры.

В общем же известно множество способов получения биполярных мембран, основными из которых являются: отливание, склеивание, совместное экструдирование, совмещение слоев горячим прессованием, совмещение слоев холодным прессованием с добавлением полиэлектролита (получение адгезионной межфазной границы), модифицирование монополярных слоев. Использование различных методов для получения биполярных мембран обуславливается разнообразием ионообменных материалов, а также стремлением создать мембрану с наилучшими свойствами. Какой из методов выбрать обычно определяется возможностью получения мембран заданного качества и технико-экономическим расчетом. Одним из наиболее простых методов изготовления биполярных мембран является горячее прессование исходных термопластичных катионообменной и анионообменной мембран. Процесс состоит из нескольких этапов. Сначала 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, в результате чего получается двухслойный лист.

В наше время электродиализ с биполярными мембранами включают в технологические схемы для получения кислот и оснований из соответствующих солей. Однако этот спектр очень широк. В работе [3] показано, что технология электродиализа с биполярными мембранами востребована не только для препаративного синтеза сильных кислот и оснований, но и для безреагентного регулирования pH разбавленных растворов и природных вод.

Стоит отметить, что при проведении процесса электродиализной коррекции pH разбавленных растворов его эффективность определяется двумя ключевыми факторами: напряжением на биполярной мембране и связанной с ним скоростью генерации H^+ и OH^- ионов, второй фактор обусловлен влиянием диссоциации молекул воды на монополярных мембранах, образующих вместе с биполярными пакет электродиализных аппаратов. Так как доминирующий вклад в выход по току по ионам водорода и гидроксидов в каналах с биполярными мембранами в процессе коррекции pH растворов вносит именно биполярная мембрана, то основным резервом для повышения эффективности электродиализа является улучшение электрохимических характеристик биполярных мембран. Исходя из этого, существует предположение [3], что наиболее перспективным и дешевым способом улучшения электрохимических характеристик биполярных ионообменных мембран, способным обеспечить их эффективное применение для решения подобных задач, является их модифицирование. В качестве модификаторов, вносимых в биполярную область, предлагается использовать сверхразветвленные полимеры с большим числом терминальных реакционноспособных групп, наделенных ионообменными свойствами, что позволит существенно улучшить электрохимические свойства полученных мембран.

Еще одним примером применения электродиализа и биполярных ионообменных мембран является получение основных аминокислот из растворов тартратов с одновременным концентрированием [3]. Тартраты — соли и эфиры винной кислоты, — используются в пищевой промышленности в качестве антиоксиданта при производстве напитков, в хлебопечении, для контроля чистоты цветных металлов. Преимущество процесса электромембранной конверсии перед методом ионного обмена очевидно, так как второй метод приводит к образованию сточных вод и нежелательно сказывается на экологии. В работе [4] показано, что использование электродиализа с биполярными и катионообменными гетерогенными мембранами позволяет проводить более эффективную конверсию. Вдобавок к этому, увеличивается производительность установки за счет возможности отправить определенные вещества обратно на предыдущие стадии. Также

плюсом является возможность получения чистых аминокислот в форме гидратов.

Как раньше отмечалось, одним из способов расширения области применения мембран является их модификация. К примеру, в работе [5] рассматривается влияние гидроксидов тяжелых металлов на диссоциацию воды в биполярной мембране и приводятся результаты исследования биполярной мембраны, модифицированной гидроксидами хрома (III), железа (III), никеля (II), введенными за счет протекания химической реакции, методом частотного спектра электрохимического импеданса, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии в сочетании с ренгеноспектральным анализом. Введение модификаций объясняется тем, что это позволяет значительно улучшить электрохимические характеристики биполярной мембраны. Наиболее эффективными катализаторами диссоциации воды являются гидроксиды хрома (III) и железа (III) и, как следствие, мембраны с этим гидроксидом обладают более низким значением перенапряжения по сравнению с исходной мембраной при одной и той же плотности тока. Поэтому целью данной работы являлось исследование типа соединения, которое образуется при введении тяжелого металла в биполярную мембрану и его устойчивость в процессе получения биполярной мембраны методом горячего прессования. Показано, что образующиеся соединения тяжелых металлов термически неустойчивы, их каталитическая активность в реакции диссоциации молекул воды снижается с увеличением температуры при термообработке, а значит комплексные соединения этих металлов с ионогенными группами ионообменника не образуются.

Заключение

На основании рассмотренной информации об изготовлении и применении биполярных

ионообменных мембран можно сделать вывод о том, что данное направление в науке является малоизученным и перспективным. Исследование данной области продолжается и по сей день. Открываются новые свойства, появляются новые варианты применения биполярных ионообменных мембран. Отсюда можно сделать вывод об актуальности и необходимости их более тщательного изучения.

Список литературы

1. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Биполярные ионообменные мембраны. получение. свойства. применение. Кубанский государственный университет. https://moodle.kubsu.ru/pluginfile.php/15452/mod_resource/content/1/Глава%20%20Мембраны%20и%20мембранные%20технологии%202013.pdf
2. Ушаков Л.Д. Биполярная ионообменная мембрана. Патент 317692 от 17.1.1969.
3. Утин С.В. Биполярные ионообменные мембраны, модифицированные функционализированными сверхразветвленными полимерами, для безреагентной электродиализной коррекции рН разбавленных растворов сильных электролитов и природных вод. Грант 14-08-31528.
4. Елисеева Т.В., Крисилова Е.В. Получение основных аминокислот из растворов тартратов с одновременным концентрированием методом электродиализа. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. №6. С. 1013-1017
5. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Алпатова Н.В. Влияние гидроксидов тяжелых металлов на диссоциацию воды в биполярной мембране. // Политематический сетевой электронный научный журнал КубГАУ. 2015. №114(10). С. 275-287.