

УДК 541.183.12:541.135

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ЛИМИТИРУЮЩИХ СТАДИЙ РЕАКЦИИ ДИССОЦИИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ГЕТЕРОГЕННЫХ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАНАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ КАТАЛИЗАТОРА

© 2024 г. Н. В. Ковалев², И. П. Аверьянов¹, Т. В. Карпенко¹, Н. В. Шельдешов^{1, *},
В. И. Заболоцкий¹

¹Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, Россия

²Акционерное общество “Транснефть-Терминал”, 353913, Новороссийск, пр. Ленина, 37, Россия

*e-mail: sheld_nv@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2024

После доработки 03.10.2024

Принята к публикации 28.10.2024

Разработан метод расчета констант скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах гетерогенных биполярных мембран (БПМ), содержащих частицы каталитической добавки. Метод основан на использовании уравнения вольтамперной характеристики биполярной области гетерогенной БПМ, содержащей генерирующие контакты двух типов. Для случая, когда каталитическая добавка является катионообменником (КО), один из контактов образован частицами КО и частицами анионообменника (АО), содержащимися в слоях БПМ, а другой — частицами каталитической добавки и частицами АО, содержащимися в слоях БПМ. Расположение констант скоростей лимитирующих стадий реакций диссоциации молекул воды в исследованных мембранах согласуется с рядом каталитической активности, константы которого рассчитаны на основе реакций переноса протона между молекулами воды и ионогенными группами, содержащимися в слоях БПМ.

Ключевые слова: биполярная гетерогенная мембрана, каталитическая добавка, генерирующий контакт, реакция диссоциации молекул воды, электрохимический импеданс, константа скорости лимитирующей стадии

DOI: 10.31857/S2218117224050036, EDN: MYLAJS

ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ с биполярными мембранами (БПМ) находит все более широкое применение для получения неорганических, органических кислот и оснований [1–8] деионизованной воды [9], коррекции pH в пищевой и химической промышленности [10] и в других областях, где в технологических отходах высоко содержание минеральных солей, например, в атомной промышленности для извлечения борной кислоты из дезактивированных жидких радиоактивных отходов [11, 12].

Характеристики электродиализа с БПМ определяются электрохимическими свойствами монополярных и, в особенности, биполярных мембран. В настоящее время в промышленном масштабе выпускаются гомогенные и гетерогенные БПМ. Гомогенные мембраны имеют низкое перенапряжение и высокий выход по току ионов водорода и гидроксила, однако высокую стоимость из-за

сложных способов получения. Гетерогенные БПМ проще в изготовлении и дешевле. Промышленные гетерогенные БПМ российского производства [13] МБ-1 и МБ-2 обладают высоким выходом по току ионов водорода и гидроксила, но высоким рабочим напряжением, а МБ-3 имеет низкое рабочее напряжение, но малый выход по току ионов водорода и гидроксила. Это ограничивает область их применения.

Для снижения рабочего напряжения на гетерогенных БПМ в их биполярную область в процессе получения вводят каталитические добавки, ускоряющие диссоциацию молекул воды [14–19]. Применение таких биполярных мембран позволит расширить область применения биполярного электродиализа.

Основным рабочим процессом в БПМ является реакция диссоциации молекул воды, протекающая с высокой скоростью на границе

катионообменного и анионообменного слоев (в биполярной области) мембраны при наложении на нее электрического тока [20, 21]. Высокая скорость диссоциации молекул воды в гетерогенных БПМ была объяснена катализом с участием ионогенных групп, содержащихся в катионо- и анионообменных слоях биполярных мембран в [20]. Каталитический механизм реакции диссоциации молекул воды на границах “анионообменная мембрана | раствор” и “катионообменная мембрана | раствор” с учетом переноса протонов между молекулами воды и ионами или молекулами, находящимися в растворе, расположенном около мембраны, а также ионогенными группами, содержащимися в мембране предложен в [21, 22]. Двухстадийный механизм катализа реакции диссоциации молекул воды в биполярных мембранах с участием фосфорнокислотных групп с точки зрения переноса протонов между молекулами воды и ионами предложен в [23]. Уравнение, учитывающее влияние электрического поля на константу скорости диссоциации молекул воды в БПМ предложено в [24–26]. В работе [27] учтено влияние каталитической активности ионогенных групп ионообменников и электрического поля высокой напряженности в реакции диссоциации молекулы воды на ВАХ биполярной области гомогенной БПМ. Для снижения напряжения на биполярных мембранах используется и каталитическая активность наночастиц различных соединений [28–30].

Гетерогенность БПМ при описании диссоциации молекул воды впервые была учтена в [31]. В этой работе было введено понятие “генерирующий контакт” — контакт частиц катионообменника и анионообменника в биполярной области мембраны, в котором и протекает реакция диссоциации молекул воды, предложена структурная модель и уравнение ВАХ биполярной области гетерогенной биполярной мембраны.

Однако введение частиц катализатора в биполярную область гетерогенной БПМ приводит к появлению новых типов контактов частиц ионообменников, в том числе генерирующих, которые усложняют структуру этой области [32]. В этой же работе предложена структурная модель биполярной области, которая учитывает два типа генерирующих контактов, образованных частицами катионообменника, анионообменника и каталитической добавки, и выведены уравнения ВАХ и электрической проводимости биполярной области гетерогенной БПМ, содержащей частицы каталитической добавки. Несмотря на то что в [32] подтверждена применимость уравнения электрической проводимости биполярной области гетерогенной БПМ, содержащей частицы каталитической добавки, для описания зависимости электрической проводимости биполярной области от массы каталитической добавки, введенной в мембрану, проблема расчета

констант скорости реакции диссоциации воды в таких мембранах до сих пор не решена.

Целью данной работы является разработка метода расчета констант скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах двух типов гетерогенной БПМ, содержащей частицы каталитической добавки.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Строение биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку

Метод расчета константы скорости лимитирующей стадии реакции диссоциации молекул воды в биполярной области гетерогенной БПМ с учетом ее гетерогенности и присутствия в ней частиц каталитической добавки основан на структурной модели (рис. 1), предложенной в [32]. Отличием этой модели от модели, предложенной в [31], является учет частиц каталитической добавки (cat).

В отличие от БПМ без катализатора, часть контактов (1 типа, $c|a$) в модифицированной мембране заменяется контактами (2 типа, $c|cat|a$). Контакты 1 и 2 типов являются генерирующими: в них при пропускании электрического тока через БПМ протекает реакция диссоциации молекул воды (если каталитическая добавка является катионообменником).

Уравнение вольтамперной характеристики и электрической проводимости биполярной области гетерогенной биполярной мембраны

В основе вывода уравнения вольтамперной характеристики биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку, предложенного в [32], лежит уравнение (1). Оно учитывает вклады в измеряемую плотность электрического тока i_{het} , протекающего через гетерогенную мембрану, плотностей тока $i_{c|a,hom}$ и $i_{cat|a,hom}$, протекающих через гомогенные биполярные мембраны такой же площади, как исследуемая гетерогенная [32], при том же перенапряжении на биполярной области, что и перенапряжение биполярной области гетерогенной биполярной мембраны. Далее предполагается, что ток переносится только ионами водорода и гидроксидом, и переносом ионов соли через биполярную мембрану можно пренебречь. Это условие выполняется с достаточной точностью при малых концентрациях кислоты и щелочи в растворах, находящихся по обе стороны биполярной мембраны. В это уравнение входит также доля площади поверхности катионообменной мембраны, занятой частицами катионообменника α_c , доля площади поверхности анионообменной мембраны, занятой

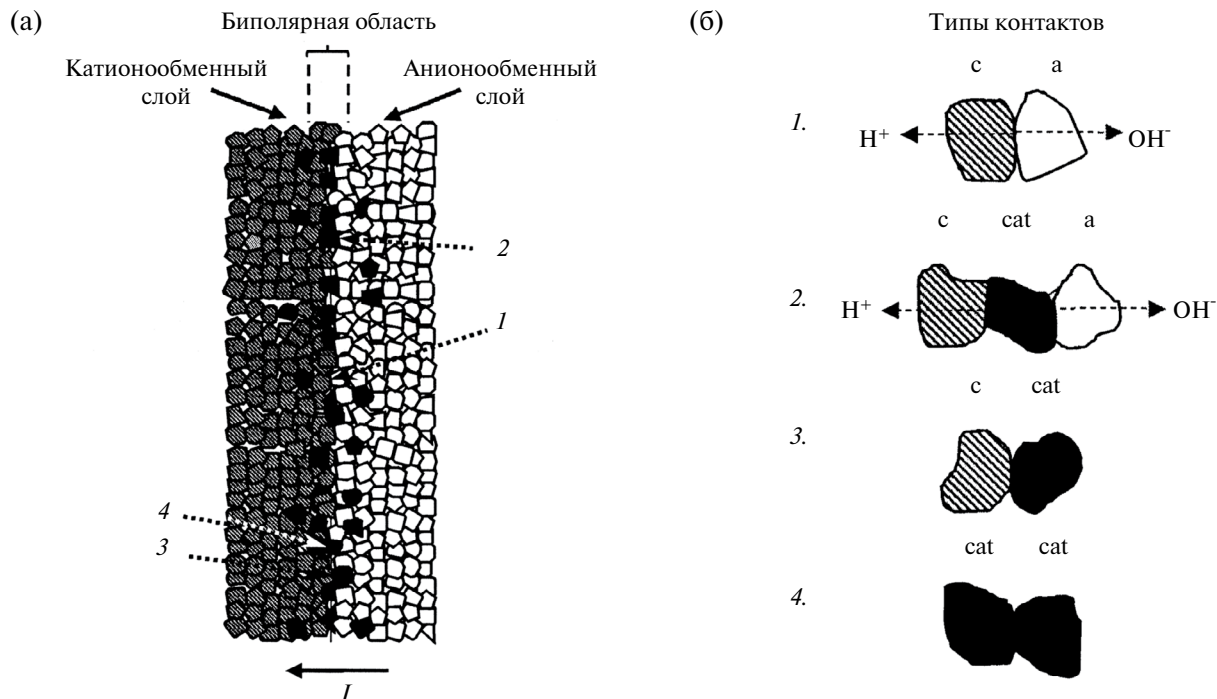


Рис. 1. Структурная модель биполярной области (а) гетерогенной БПМ, содержащей каталитическую добавку (является катионообменником), и типы контактов (б), образующихся в биполярной области. 1 – контакт частиц катионообменника и анионообменника (генерирующий контакт первого типа); 2 – контакт частиц каталитической добавки и анионообменника (генерирующий контакт второго типа); 3 – контакт частиц каталитической добавки и катионообменника; 4 – контакт частиц каталитической добавки.

частицами анионообменника α_a и доля площади биполярной области, занятая частицами каталитической добавки α_{cat} .

$$i_{het} = i_{c|a,hom}(\alpha_c - \alpha_c \alpha_{cat})\alpha_a + i_{cat|a,hom}\alpha_c \alpha_{cat} \alpha_a. \quad (1)$$

После раскрытия скобок в уравнении (1) и введения подобных получим уравнение:

$$i_{het} = (i_{cat|a,hom} - i_{c|a,hom})\alpha_c \alpha_a \alpha_{cat} + i_{c|a,hom}\alpha_c \alpha_a. \quad (2)$$

Находя производную левой и правой части уравнения (2) по перенапряжению биполярной области, получим уравнение (3):

$$\kappa_{het} = (\kappa_{cat|a,hom} - \kappa_{c|a,hom})\alpha_c \alpha_a \alpha_{cat} + \kappa_{c|a,hom}\alpha_c \alpha_a. \quad (3)$$

Для исключения из уравнений (2) и (3) доли площади α_{cat} , занимаемой частицами каталитической добавки в биполярной области, в [32] было предложено уравнение:

$$\alpha_{cat} = 1 - \exp(-m / m^*), \quad (4)$$

где m^* – характерная масса частиц каталитической добавки. При условии, что масса частиц, введенных в биполярную мембрану в процессе ее

получения, m равна m^* , доля площади биполярной области, занятая частицами каталитической добавки, равна $\alpha_{cat} = 1 - e^{-1}$.

После исключения α_{cat} из уравнений (2) и (3) получим уравнения (5) и (6):

$$i_{het} = (i_{cat|a,hom} - i_{c|a,hom})\alpha_c \alpha_a (1 - \exp(-m / m^*)) + i_{c|a,hom}\alpha_c \alpha_a, \quad (5)$$

$$\kappa_{het} = (\kappa_{cat|a,hom} - \kappa_{c|a,hom})\alpha_c \alpha_a (1 - \exp(-m / m^*)) + \kappa_{c|a,hom}\alpha_c \alpha_a. \quad (6)$$

Вольт-амперная характеристика биполярной области гомогенной биполярной мембраны с учетом реакций переноса протона между молекулами воды и ионогенными группами предложена в работе [27]:

$$i_{hom} = k_{\Sigma} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\beta} [\exp(\beta E_m(U_b)) - \exp(\beta E_m(0))], \quad (7)$$

где i_{hom} – плотность электрического тока по ионам водорода и гидроксилам для гомогенной мембраны; k_{Σ} – эффективная константа скорости диссоциации молекул воды в биполярной области; ε – относительная диэлектрическая постоянная

среды; ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума; β — слабо изменяющийся с температурой (энтропийный) фактор, характеризующий влияние электрического поля на константу скорости реакции диссоциации молекул воды [24–26]; E_m — максимальная напряженность электрического поля в биполярной области; U_b — перенапряжение биполярной области при протекании через мембрану электрического тока.

Исключая из уравнения (5) плотности токов генерации ионов водорода и гидроксидов в генерирующих контактах обоих типов с помощью уравнения (7) получим уравнение (8) [32]:

$$i_{\text{het}} = \left(k_{\Sigma, \text{cat|a}} \frac{\varepsilon_{\text{cat|a}} \varepsilon_0}{\beta_{\text{cat|a}}} \left[\exp(\beta_{\text{cat|a}} E_{m, \text{cat|a}} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{cat|a}} E_{m, \text{cat|a}} (0)) \right] - k_{\Sigma, \text{c|a}} \frac{\varepsilon_{\text{c|a}} \varepsilon_0}{\beta_{\text{c|a}}} \left[\exp(\beta_{\text{c|a}} E_{m, \text{c|a}} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c|a}} E_{m, \text{c|a}} (0)) \right] \right) \alpha_c \alpha_a (1 - \exp(-m / m^*)) + k_{\Sigma, \text{c|a}} \frac{\varepsilon_{\text{c|a}} \varepsilon_0}{\beta_{\text{c|a}}} \left[\exp(\beta_{\text{c|a}} E_{m, \text{c|a}} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c|a}} E_{m, \text{c|a}} (0)) \right] \alpha_c \alpha_a. \quad (8)$$

Уравнение (8), как и уравнение (1) вольтамперной характеристики биполярной области модифицированной гетерогенной биполярной мембраны отличается от уравнения (7) для ВАХ гомогенной БПМ тем, что содержит вольтамперные характеристики генерирующих контактов двух типов, а также доли площади, занятые этими контактами в области биполярной границы.

Частным случаем уравнения (8) при $m = 0$ является уравнение (9) для исходной гетерогенной биполярной мембраны [32]:

$$i_{\text{het}} = k_{\Sigma, \text{c|a}} \frac{\varepsilon_{\text{c|a}} \varepsilon_0}{\beta_{\text{c|a}}} \left[\exp(\beta_{\text{c|a}} E_{m, \text{c|a}} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c|a}} E_{m, \text{c|a}} (0)) \right] \alpha_c \alpha_a. \quad (9)$$

Уравнение (9), при условии $\alpha_c = \alpha_a = 1$ переходит в уравнение (7) для гомогенной биполярной мембраны.

Рассмотрим два предельных случая строения гетерогенной биполярной мембраны: в одном случае каталитическая добавка в ней отсутствует, а в другом ионообменником, содержащимся в катионообменном слое, является сама каталитическая добавка. В первом случае из уравнения (6), при

условии, что каталитическая добавка отсутствует в биполярной мембране ($m = 0$), следует уравнение (10):

$$\kappa_{\text{het}}^* = \kappa_{\text{c|a}, \text{hom}} \alpha_c \alpha_a. \quad (10)$$

Во втором случае каталитическая добавка не вносится в биполярную область, она является единственной проводящей фазой в катионообменном слое. Уравнение для этого предельного случая вытекает из уравнения (10) при замене $\kappa_{\text{c|a}, \text{hom}}$ на $\kappa_{\text{cat|a}, \text{hom}}$, при этом изменяется смысл α_c — в фазе катионообменного слоя присутствуют не частицы катионита, а частицы каталитической добавки α_{cat} :

$$\kappa_{\text{het}}^{**} = \kappa_{\text{cat|a}, \text{hom}} \alpha_c \alpha_a. \quad (11)$$

Находя $\kappa_{\text{c|a}, \text{hom}}$ и $\kappa_{\text{cat|a}, \text{hom}}$ из уравнений (10), (11) и исключая их из уравнения (6), получим [32] уравнение (12):

$$\kappa_{\text{het}} = (\kappa_{\text{het}}^{**} - \kappa_{\text{het}}^*) (1 - \exp(-m / m^*)) + \kappa_{\text{het}}^*. \quad (12)$$

Это уравнение позволяет рассчитать параметр m^* , если при некотором перенапряжении биполярной области для серии гетерогенных биполярных мембран, содержащих частицы каталитической добавки в их биполярных областях, известны электропроводности их биполярных областей.

Метод расчета констант реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах двух типов

На *первой* стадии расчета констант реакции диссоциации молекул воды с помощью уравнения (12) для серии биполярных мембран с разной массой внесенного катализатора определяется параметр m^* .

На *второй* стадии расчета констант реакции диссоциации молекул по парциальной вольтамперной характеристике биполярной области биполярной мембраны, не содержащей катализатора, с помощью уравнения (9) рассчитываются константы $k_{\Sigma, \text{c|a}}$ и $\beta_{\text{c|a}}$ для генерирующих контактов первого типа.

На *третьей* стадии с помощью уравнения (8) рассчитываются константы $k_{\Sigma, \text{cat|a}}$ и $\beta_{\text{cat|a}}$ для генерирующих контактов второго типа в биполярной мембране, содержащей в биполярной области частицы каталитической добавки, с учетом найденных на первой стадии расчета констант $k_{\Sigma, \text{c|a}}$ и $\beta_{\text{c|a}}$ для генерирующих контактов первого типа и параметра m^* , рассчитанного на второй стадии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в данной работе являлись промышленные гетерогенные биполярные

мембраны МБ-1, МБ-2, МБ-3 [33, 34] (ООО “ОХК Щекиноазот”), а также аналог МБ-2 – мембрана аМБ-2, изготовленная из мембран Ralex CMH и Ralex AMH (Mega, Чехия) [35] и модифицированная гетерогенная биполярная мембрана МБм (табл. 1), изготовленная из тех же мембран, но содержащая в биполярной области частицы катионита КФ-1 с каталитически активными фосфорнокислотными группами.

Измерения и обработку частотных спектров электрохимического импеданса биполярных мембран проводили так же, как и в [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Частотные спектры электрохимического импеданса биполярных мембран имеют форму искаженного полукруга (рис. 2). Сопротивление биполярной области мембраны $R_b = R_0 - R_\infty$ (см. пояснение для частотного спектра электрохимического импеданса мембраны МБ-1 на рис. 2) с каталитической добавкой (МБм) намного меньше, чем исходной мембраны (аМБ-2), не содержащей каталитическую добавку, мембраны МБ-2, а также мембраны МБ-1 и сопоставимо с сопротивлением биполярной области лучшей промышленной мембраны МБ-3 (рис. 3а).

Перенапряжения биполярных областей (рис. 3б) уменьшаются в той же последовательности, как и сопротивления биполярных областей мембран (рис. 3а).

Таблица 1. Типы исходных катионообменных (КО) и анионообменных (АО) мембран, используемых для получения промышленных биполярных мембран (МБ-1, МБ-2 и МБ-3) [33], аналога промышленной мембраны МБ-2 (аМБ-2) и модифицированной биполярной мембраны МБм

Марка БПМ	Слои БПМ [33, 35]: КО слой АО слой каталитическая добавка	Тип ионообменника [33]	Ионообменные группы в слоях [34, 35]	Толщ., мм [34]	Полная обменная емкость ионообменника, моль-экв/мл [36, 37]
МБ-1	МК-40 МА-40	КУ-2 ЭДЭ-10П	$-\text{SO}_3\text{H}$ $\equiv\text{N}, =\text{NH},$ $-\text{NH}_2$	1	1.8 2.3
МБ-2	МК-40 МА-41	КУ-2 АВ-17	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	0.9	1.8 1.15
МБ-3	МК-41 МА-41	КФ-1 АВ-17	$-\text{PO}_3\text{H}_2$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1	1.9 [38] 1.0-1.2
аМБ-2	Ralex CMH Ralex AMH	Lewatit S100 Lewatit M500	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	0.77	1.12 ммоль-экв/г (наб.) 0.86 ммоль-экв/г (наб.)
МБм	Ralex CMH Ralex AMH Фосфорнокислотная добавка	Lewatit S100 Lewatit M500 КФ-1	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $-\text{PO}_3\text{H}_2$	0.78	1.12 ммоль-экв/г (наб.) 0.86 ммоль-экв/г (наб.) 1.9

Зависимость поверхностной электрической проводимости биполярной области мембраны аМБ-2м от массы внесенной в мембрану каталитической добавки хорошо описывается уравнением (12) (рис. 4). При аппроксимации экспериментальных данных нелинейным методом наименьших квадратов были использованы поверхностные электрические проводимости биполярной области мембраны аМБ-2 и мембраны МБ-3 при тех же перенапряжениях биполярной области, что и мембраны МБм с разным содержанием каталитической добавки. Параметр m^* при аппроксимации равнялся 0.12 г/дм², поверхностные электрические проводимости биполярных областей мембран аМБ-2 κ_{het}^* и МБ-3 κ_{het}^{**} (Ом дм²)⁻¹ равнялись 0.0591 и 4.69 соответственно.

Используя парциальные вольтамперные характеристики биполярных областей (рис. 3б) и уравнения вольтамперных характеристик (9) и (8), были рассчитаны эффективные константы скорости лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды k_Σ и параметр β для исследуемых гетерогенных биполярных мембран (табл. 2).

Значения площади, занятой генерирующими контактами первого типа ($\alpha_c \alpha_a$), рассчитаны по методу, предложенному в [31]. Она соответствует 0.083 и близка к доле площади генерирующих контактов 0.078, которую можно рассчитать по значениям для мембран Ralex $\alpha_c = 0.273$ и $\alpha_a = 0.289$, определенным с помощью растровой электронной микроскопии в [39].

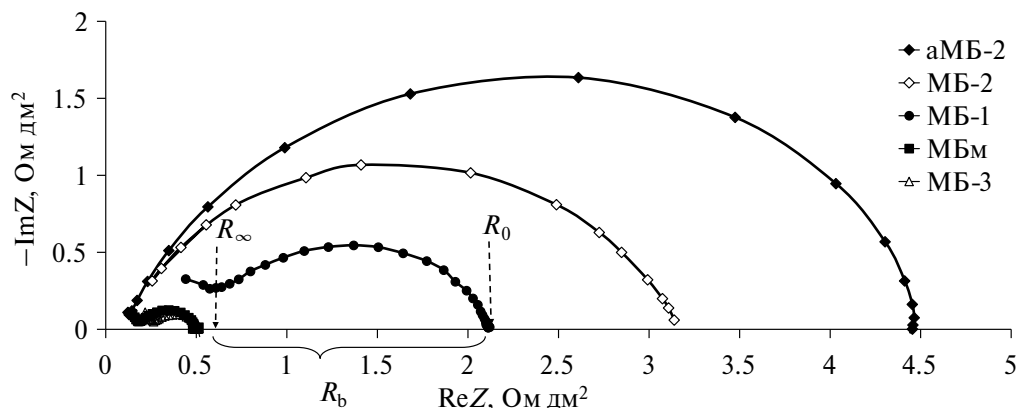
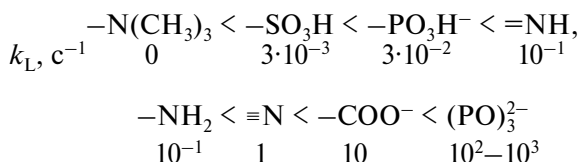


Рис. 2. Частотные спектры электрохимического импеданса биполярных мембран МБ-1, аМБ-2 и МБм при плотности постоянного тока 0.88 А/дм² и температуре 25°С в системе 0.1 М ННО₃ | 0.1 М NaOH; мембраны МБ-3 при плотности постоянного тока 0.88 А/дм² и температуре 4°С в системе 0.01 моль-экв/л Н₂SO₄ | 0.01 моль-экв/л NaOH; мембраны МБ-2 при плотности постоянного тока 0.66 А/дм² и температуре 25°С в системе 0.01 моль-экв/л Н₂SO₄ | 0.01 моль-экв/л NaOH.

Расположение констант скорости лимитирующих стадий реакций диссоциации молекул воды в исследованных мембранах (табл. 2) согласуются с рядом каталитической активности, предложенным в [40]:



Однако константы скорости лимитирующих стадий, рассчитанные для исследуемых мембран, значительно выше, чем приведенные в ряду каталитической активности. Так, константа скорости реакции диссоциации воды в биполярной области мембраны МБм ($11.7 \cdot 10^3$ л/с), больше, чем для мембраны МБ-3 с фосфорнокислотными группами ($3.39 \cdot 10^3$ л/с). Это может быть связано с неучтенным при расчете по уравнениям (8) и (9) увеличением доли площади генерирующих контактов первого и второго типа в биполярной области

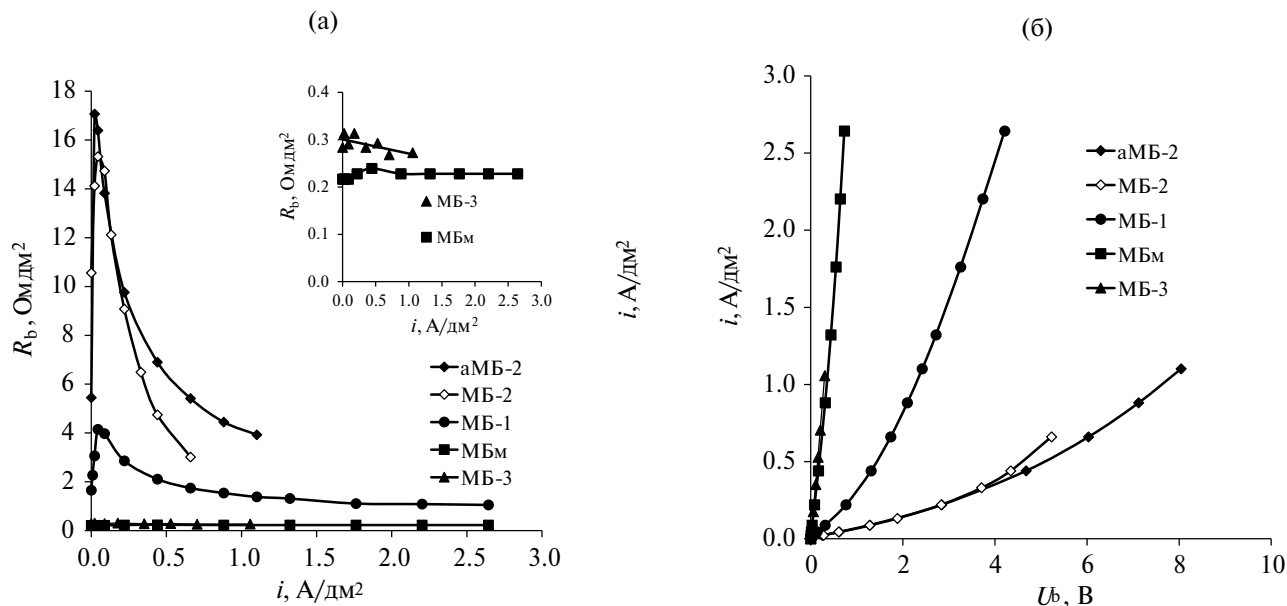


Рис. 3. Зависимость сопротивления биполярной области исследуемых гетерогенных биполярных мембран МБ-1, аМБ-2 и МБм при температуре 25°С в системе 0.1 М ННО₃ | 0.1 М NaOH; мембраны МБ-3 при температуре 4°С в системе 0.01 моль-экв/л Н₂SO₄ | 0.01 моль-экв/л NaOH; мембраны МБ-2 при температуре 25°С в системе 0.01 моль-экв/л Н₂SO₄ | 0.01 моль-экв/л NaOH от плотности тока (а) и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярных мембран (б).

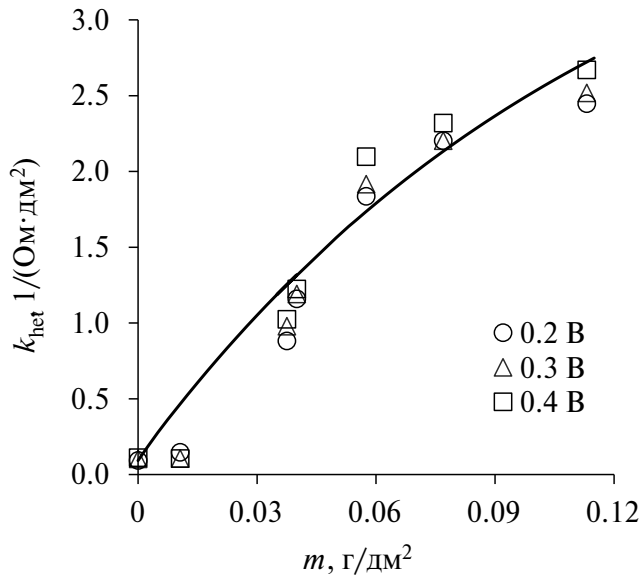


Рис. 4. Зависимость k_{het} биполярной области БПМ от массы внесенной в мембрану каталитической добавки и перенапряжения биполярной области. Точки – экспериментальные значения; линия – расчет по уравнению (12), при $m^* = 0.12$.

мембраны МБм в результате переноса полиэтилена из поверхностных слоев исходных катионо- и анионообменных мембран в слой каталитической добавки при получении модифицированной биполярной мембраны. Заниженное значение $\alpha_c \alpha_a$, использованное в расчете приводит в соответствии с уравнением (8) к завышенному значению константы скорости k_Σ . Значения констант

лимитирующих стадий, рассчитанные для мембран МБ-2, аМБ-2 и для контактов первого типа мембран МБм, следует сравнивать с константами для аминогрупп в ряду каталитической активности, которые образуются в анионообменных мембранах с четвертичными аммониевыми ионогенными группами в процессе их хранения и использования.

Еще одной причиной больших значений константы скорости реакции диссоциации воды может служить повышенный разогрев в области генерирующих контактов, который должен быть еще большим, чем рассчитанный в работе [41] без учета гетерогенности биполярной мембраны. Неучет при расчетах по уравнениям (8) и (9) повышенной температуры в генерирующих контактах также должен приводить к завышенным значениям констант.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный метод расчета по экспериментальным данным констант скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах двух типов гетерогенной БПМ, содержащей частицы каталитической добавки позволяет рассчитывать константы скорости лимитирующих стадий для каждого из двух типов генерирующих контактов с учетом долей площади биполярной области, занятых этими контактами. Значения констант, рассчитанных этим методом, близки к теоретическим значениям, которые рассчитаны с учетом реакций переноса протонов между молекулами воды и ионогенными группами, содержащихся в частицах катионо- и анионообменников, образующих биполярную

Таблица 2. Эффективные константы скорости реакции диссоциации воды лимитирующих стадий реакции диссоциации воды в области пространственного заряда k_Σ и параметр β , рассчитанные по уравнениям (8), (9) и (12), для гетерогенных БПМ

Марка БПМ	Тип генерирующего контакта	k_Σ , 1/с	$\beta \cdot 10^9$ м/В	$\alpha_c \alpha_a$	$\alpha_c \alpha_a \alpha_{\text{cat}}$	Условия измерения
МБ-1	1	323 ± 20	3.05 ± 0.06	0.083	—	0.1 М NaOH – 0.1 М HNO ₃ , 25°C
МБ-3	1	$(3.39 \pm 0.1) \cdot 10^3$	4.59 ± 0.07		—	0.01 моль-экв./л NaOH – 0.01 моль-экв./л H ₂ SO ₄ , 4°C [23]
МБ-2	1	72 ± 12	4.54 ± 0.2		—	0.01 моль-экв./л NaOH – 0.01 моль-экв./л H ₂ SO ₄ , 25°C
аМБ-2	1	141 ± 4	3.32 ± 0.03		—	0.1 М NaOH – 0.1 М HNO ₃ , 25°C
МБм	1	141 ± 4	3.32 ± 0.03		—	0.1 М NaOH – 0.1 М HNO ₃ , 25°C
	2	$(11.7 \pm 0.5) \cdot 10^3$	3.67 ± 0.1	—	0.051	$m = 11$ г/м ²

область мембраны. Метод расчета может применяться и для биполярных мембран, в которых по крайней мере один из слоев является гомогенным, и для биполярных мембран, не содержащих частиц каталитической добавки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, грант № 22-13-00439, <https://rscf.ru/project/22-13-00439>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu Sh., Fu R., Yan J., Wang H., Wang B., Wang Y., Tongwen Xu. // Chem. Eng. J. 2024. Vol. 490. Article 151610.
2. Fu R., Wang H., Yan J., Li R., Wang B., Jiang Ch., Wang Y., Xu T. // Chem. Eng. J. Sci. 2023. Article 118523.
3. Chen T., Bi J., Ji Zh., Yuan J., Zhao Y. // Water Res. 2022. Vol. 226. Article 119274.
4. Herrero-Gonzalez M., Diaz-Guridi P., Dominguez-Ramos A., Irabien A., & Ibañez R. // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 242. Article 116785.
5. Tanaka Y. Ed., Ion exchange membranes, Fundamentals and Applications, second Ed., Elsevier Science, 2015. 531 p.
6. Huang C., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G. // J. Membr. Sci. 2007. Vol. 288. P. 1–12.
7. Пурселли Ж. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1026–1033. (англоязычная версия: Pourcelly G. // Russ. J. Electrochem. 2002. Vol. 38. P. 919–926.)
8. Kemperman A.J.B. Ed., Handbook on Bipolar Membrane Technology, Twente University Press, Enschede. 2000.
9. Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G. // Sep. Purif. Technol. 2008. Vol. 60. P. 86–95.
10. Заболоцкий В.И., Утин С.В., Лебедев К.А., Василенко П.А., Шельдешов Н.В. // Электрохимия. 2012. Т. 48. №. 7. С. 842. (англоязычная версия: Zabolotskii V.I., Utin S.V., Lebedev K.A., Vasilenko P.A., Shel'deshov N.V. // Russ. J. Electrochem. 2012. Vol. 48. P. 767–772.)
11. Егоров Е.Н., Свитцов А.А., Дудник С.Н., Демкин В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. С. 198–208. (англоязычная версия: Egorov E.N., Svittsov A.A., Dudnik S.N., Demkin V.I. // Membranes and membrane technologies. 1988. Vol. 57. P. 198–208. (in Russian))

12. Свитцов А.А., Салтыков Б.В. // Тез. док. Международной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина, Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2018. С. 111. (англоязычная версия: Svittsov A.A., Saltykov B.V. // In: Conference Proceedings of International conference dedicated to the 90th anniversary of the birth of academician B.A. Purina, Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleev. 2018. P. 111. (in Russian))
13. Limited Liability Company United Chemical Company “SHCHEKINOAZOT”; <http://n-azot.ru/product/heterogeneous-ion-exchange-membranes?lang=EN>.
14. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Косякова И.Г., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Нefeldова Г.З. и Фрейдлин Ю.Г. Пат. СССР № 745193 // Бюл. изобр. 1980. № 14. (Greiben V.P., Pivovarov N.Ya., Kovarsky N.Ya., Kosyakova I.G., Gnusin N.P., Zabolotsky V.I., Sheldeshov N.V., Nefedova G.Z. and Freidlin Yu.G. Pat. SU № 745193 // Byull. Izobret. 1980. № 14. (in Russian))
15. Simons R.A. // J. Membr. Sci. 1993. Vol. 82. P. 65.
16. Kang M.S. // Korean J. Chem. Eng. 2002. Vol. 19. P. 99.
17. Мельников С.С., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 2. С. 149. (англоязычная версия: Melnikov S.S., Shapovalova O.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I. // Petr. Chem. 2011. Vol. 51. P. 577.)
18. Wang Q., Wu B., Jiang C., Wang Y., Xu T. // J. Membr. Sci. 2017. Vol. 524. P. 370.
19. Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I., Kovalev N.V., Karpenko T.V. // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 241. article 116648.
20. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Нefeldова Г.З. // Журн. физич. химии. 1978. Т. 52. № 10. С. 2641–2645. (англоязычная версия: Greben' V.P., Pivovarov N.Ya., Kovarsky N.Ya., Nefedova G.Z. // Zh. Fiz. Khim. 1978. Vol. 52. P. 2641–2645. (in Russian))
21. Simons R. // Nature. 1979. Vol. 280. P. 824–826.
22. Simons R. // Electrochim. Acta. 1984. Vol. 29. P. 151–158.
23. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Письменская Н.Д., Гнусин Н.П. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 6. С.791–795. (англоязычная версия: Sheldeshov N.V.; Zabolotskii V.I.; Pismenskaya N.D.; Gnusin N.P. // Sov. Electrochem. 1986. Vol. 22. P. 742–746.)
24. Тимашев С.Ф., Кирганова Е.В. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 3. С. 440. (англоязычная версия: Timashev S.F., Kirganova E.V. // Sov. Electrochem. 1981. Vol. 17. P. 366.)

25. Кирганова Е.В., Тимашев С.Ф., Попков Ю.М. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 7. С. 978. (англоязычная версия: Kirganova E.V., Timashev S.F., Popkov Y.M. // Sov. Electrochem. 1983. Vol. 19. № 7. P. 876.)
26. Тимашев С.Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 1419–1423. (англоязычная версия: Timashev S.F. // Dokl. Academy of Sciences of the USSR. 1985. Vol. 285. P. 1419–1423. (in Russian))
27. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольтамперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 8. С. 982–990. (англоязычная версия: Umnov V.V., Shel'deshov N.V., Zabolotskii V.I. Current–voltage curve for the space charge region of a bipolar membrane // Russ. J. Electrochem. 1999. Vol. 35. P. 871–878.)
28. Faqeeh A.H., Symes M.D. // Electrochim. Acta. 2024. Vol. 493. Article 144345.
29. Oener S. Z., Foster M. J., & Boettcher S. W. // Science. 2020. Vol. 369(6507). P. 1099–1103.
30. Liu X., Liang J., Song X., Yang H., Li X., Dai H., Song Y., Liu Y., Hu J., Pan X., OuYang X., Liang Z. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 337. P. 560–566.
31. Пивоваров Н.Я., Голиков А.П., Гребень В.П. // Электрохимия. 1997. Т. 33 № 5. С. 582–589. (англоязычная версия: Pivovarov N.Ya., Golikov A.P., Greben' V.P. // Russ. J. Electrochem. 2001. Vol. 37. P. 808–818.)
32. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 263–278. (англоязычная версия: Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V. and Zabolotsky V.I. Membranes and Membrane Technologies. 2021. Vol. 3. P. 231–244.)
33. Неведова Г.З., Климова З.Г., Сапожникова Г.С. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: каталог. М.: НИИТЭХИМ, 1977. (англоязычная версия: Nefedova G.Z., Klimova Z.G., Sapozhnikova G.S. Ionite membranes. Granulates. Powders: catalogue. M.: NIITEKHIM, 1977. (in Russian)).
34. ООО Объединенная химическая компания “Щекиноазот”; <http://n-azot.ru/product/geterogennye-ionoobmennye-membrany?lang=RU>
35. MEGA Group; RALEX® electro separation membranes. Bipolar membranes RALEX® BM: roll/sheet/EDBM; <https://www.mega.cz/membranes/>
36. ГОСТ 20298-74 Ионообменные смолы. Катиониты. М.: Издательство стандартов. 1991. С. 8. (англоязычная версия: GOST 20298-74 Ion-exchange resins. Cationites. Technical conditions (with Changes N 1-5). 1976. P. 8.)
37. ГОСТ 20301-74 Ионообменные смолы. Аниониты. М.: Издательство стандартов. 1991. С. 9, 13. (англоязычная версия: GOST 20301-74 Ion-exchange resins. Anionites. Technical conditions (with Changes N 1-5). 1976. Pp. 9, 13.
38. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов: справочное пособие. Л.: Химия, 1980. 96 с. (англоязычная версия: Semushin A.M., Yakovlev V.A., Ivanova E.V. Infrared absorption spectra of ion-exchange materials: a reference guide. L.: Khimia, 1980. 96 p.)
39. Васильева В.И., Письменская Н.Д., Акберова Э.М., Небавская К.А. // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1114–1120. (англоязычная версия: Vasil'Eva V.I., Akberova E.M., Pismenskaya N.D., Nebavskaya K.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 88. P. 1293–1299.)
40. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 8. С. 801. (англоязычная версия: Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. // Uspekhi Himii. 1988. Vol. 57. P. 801. (in Russian)).
41. Гребень В. П., Коварский Н.Я. // Журнал физической химии. 1978. Т. 52. № 9. С. 2304–2307. (англоязычная версия: Greben V.P., Kovarsky N.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. 1978. Vol. 52. P. 2304–2307. (in Russian))

Rate Constants of Limiting Stages of Water Molecules Dissociation Reaction in Heterogeneous Bipolar Membranes Containing Catalyst Particles

N. V. Kovalev², I. P. Averyanov¹, T. V. Karpenko¹, N. V. Sheldeshov^{1, *}, V. I. Zabolotsky¹

¹*Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia*

²*Joint Stock Company "Transneft-Terminal", Novorossiysk, 353913 Russia*

**e-mail: sheld_nv@mail.ru*

A method for calculating the rate constants of the limiting stages of the water molecules dissociation reaction in generating contacts of heterogeneous bipolar membranes (BPM) containing catalytic additive particles is developed. The method is based on using the equation of the current-voltage characteristic of the bipolar region of a heterogeneous BPM containing generating contacts of two types. For the case when the catalytic additive is a cation exchanger (CE), one of the contacts is formed by CE particles and anion exchanger (AE) particles contained in the BPM layers, and the other by catalytic additive particles and AE particles contained in the BPM layers. The series of the rate constants of the limiting stages of the water molecule dissociation reactions in the studied membranes is consistent with the catalytic activity series, the constants of which are calculated based on the proton transfer reactions between water molecules and ionogenic groups contained in the BPM layers.

Keywords: bipolar heterogeneous membrane, catalytic additive, generating contact, water molecules dissociation reaction, electrochemical impedance, rate constant of the limiting stage