

Получение бентонит-модифицированных биполярных ионообменных мембран и изучение их электрохимических характеристик

Сабухи И. Нифталиев	¹	sabukhi@gmail.com	 0000-0001-7887-3061
Ольга А. Козадерова	¹	kozaderova-olga@mail.ru	 0000-0002-8135-5801
Ксения Б. Ким	¹	kmkseniya@ya.ru	 0000-0001-5564-8267
Петр Е. Белоусов	²	pitbl@mail.ru	 0000-0002-2657-5828
Анна В. Тимкова	¹	timkova.anna@mail.ru	 0000-0003-0630-2993
Иван А. Головков	¹	vanya.golovkov.01@gmail.com	 0000-0002-1541-4930

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, пер. Старомонетный, 35, г. Москва, 119017, Россия

Аннотация. Получены экспериментальные образцы биполярных ионообменных мембран, изготовленных из жидкого сульфокатионообменника (ЛФ-4СК) с бентонитовыми глинами (природным образцом и органомодифицированным) и анионообменной мембраны МА-41. В качестве органомодификатора использовали четвертичную аммониевую соль - алкилдиметилбензиламмония хлорид (ПАВ). В результате обработки бентонита ПАВ его поверхность становится органогидрофильной и более совместимой с органическим полимером, а также увеличивается межплоскостное расстояние. Экспериментальные биполярные мембраны имеют лучшие характеристики с точки зрения генерации водородных и гидроксильных ионов при конверсии сульфата натрия, чем гетерогенные биполярные мембраны с аналогичными функциональными группами в катионо- и анионообменном слое, выпускаемые серийно. Биполярная мембрана с добавлением органоглины (2% мас.) показала более высокую производительность по H^+ - ионам по сравнению с мембраной, содержащей в катионообменном слое природные, не модифицированные образцы бентонита. Кроме увеличения концентрации целевых продуктов для варианта применения органомодифицированного бентонита в катионообменном слое опытного образца мембраны отмечается существенное уменьшение энергозатрат на единицу целевого продукта. Влияние бентонитовой глины на характеристики биполярной мембраны объясняется наличием в составе глины гидроксильных и кремниевых групп, являющихся катализаторами диссоциации молекул воды. Разработана технологическая схема получения экспериментальной биполярной бентонит-модифицированной мембраны, основными стадиями которой являются: подготовка бентонита (сушка и измельчение); обработка бентонитовой глины алкилдиметилбензиламмония хлоридом; обработка суспензии органоглины и жидкого сульфокатионообменника ЛФ-4СК ультразвуком; нанесение полученной суспензии на мембрану-подложку - анионообменную мембрану с четвертичными аммониевыми группами МА-41.

Ключевые слова: электродиализ, биполярная мембрана, модифицирование, бентонит, органобентонит, сульфат натрия, кислота, щелочь

Obtaining bentonite-modified bipolar ion-exchange membranes and study of their electrochemical characteristics

Sabukhi I. Niftaliev	¹	sabukhi@gmail.com	 0000-0001-7887-3061
Olga A. Kozaderova	¹	kozaderova-olga@mail.ru	 0000-0002-8135-5801
Kseniya B. Kim	¹	kmkseniya@ya.ru	 0000-0001-5564-8267
Peter E. Belousov	²	pitbl@mail.ru	 0000-0002-2657-5828
Anna V. Timkova	¹	timkova.anna@mail.ru	 0000-0003-0630-2993
Ivan A. Golovkov	¹	vanya.golovkov.01@gmail.com	 0000-0002-1541-4930

¹ Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

² Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, per. Staromonetny, 35, Moscow, 119017, Russia

Abstract. Experimental samples of bipolar ion-exchange membranes made of a liquid sulfonic cation exchanger (LF-4SK) with bentonite clays (natural and organomodified) and an anion-exchange membrane MA-41 were obtained. A quaternary ammonium salt, alkyldimethylbenzylammonium chloride (surfactant), was used as an organomodifier. As a result of the treatment of bentonite with a surfactant, its surface becomes organophilic and more compatible with the organic polymer, and the interplanar distance also increases. Experimental bipolar membranes have better characteristics in terms of generation of hydrogen and hydroxyl ions during the conversion of sodium sulfate than heterogeneous bipolar membranes with similar functional groups in the cation- and anion-exchange layer, which are commercially available. The bipolar membrane with the addition of organoclay (2% wt.) showed a higher productivity in terms of H^+ - ions in comparison with the membrane containing natural, unmodified bentonite samples in the cation-exchange layer. The use of organomodified bentonite in the cation-exchange layer of the prototype membrane has increased the concentration of target products and significant decreased in energy consumption per unit of the target product. The effect of bentonite clay on the characteristics of the bipolar membrane is explained by the presence of hydroxyl and silicon groups in the clay, which are catalysts for the dissociation of water molecules. A technological scheme has been developed for obtaining an experimental bipolar bentonite-modified membrane, the main stages of which are: preparation of bentonite (drying and grinding); treatment of bentonite clay with alkyldimethylbenzylammonium chloride; treatment of organoclay suspension and liquid sulfonic cation exchanger LF-4SK with ultrasound; application of the resulting suspension onto a substrate membrane - an anion-exchange membrane with quaternary ammonium groups MA-41.

Keywords: electrodialysis, bipolar membrane, modification, bentonite, organobentonite, sodium sulfate, acid, alkali

Для цитирования

Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б., Белоусов П.Е., Тимкова А.В., Головков И.А. Получение бентонит-модифицированных биполярных ионообменных мембран и изучение их электрохимических характеристик // Вестник ВГУИТ. 2021. Т. 83. № 3. С. 216–225. doi:10.20914/2310-1202-2021-3-216-225

For citation

Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B., Belousov P.E. Timkova A.V., Golovkov I.A. Obtaining bentonite-modified bipolar ion-exchange membranes and study of their electrochemical characteristics. *Vestnik VGUET* [Proceedings of VSUET]. 2021. vol. 83. no. 3. pp. 216–225. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2021-3-216-225

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Введение

Биполярные мембраны представляют собой плотно соединенные катионо- и анионообменные образцы. Основная область применения биполярных мембран – коррекция рН растворов или электрохимическое получение кислот и оснований из солей. На отечественном рынке представлены коммерчески доступные биполярные ионообменные мембраны марки МБ-2 [1]. Эти мембраны являются гетерогенными, содержат четвертичные аммониевые группы в анионообменном слое и сульфогруппы в катионообменном. Большое количество работ [2–17] посвящено различным способам модифицирования биполярных мембран, цель которых – улучшение их свойств, что позволяет существенно расширить сферы применения биполярного электродиализа. Следует отметить, что модифицирование незначительно повышает себестоимость мембран, но позволяет существенно интенсифицировать процесс электродиализа. Это позволяет говорить об экономической целесообразности модифицирования.

Бентонитовые глины – природный алюмосиликатный материал, используемый для модифицирования мембран [18–22]. Применение бентонитов связано с тем, что входящий в их состав монтмориллонит имеет такие практически важные специфические свойства, как связующая и сорбционная способность, термостойкость [23], кроме того, он является природным наноматериалом, обладающим высокоразвитой поверхностью. Для повышения физико-химической совместимости неорганического и органического компонентов «бентонит – полимер», поверхность частиц бентонита обрабатывают поверхностно-активным веществом (ПАВ). В качестве ПАВ используют, например,

четвертичные аммониевые соли, которые встраиваются в структуру глины, изменяют гидрофильно-гидрофобные свойства ее поверхности и увеличивают межплоскостное расстояние (рисунок 1) [24, 25].

Цель работы – получение экспериментальных образцов бентонит-модифицированных биполярных мембран и изучение их характеристик в процессе биполярного электродиализа (на примере конверсии сульфата натрия).

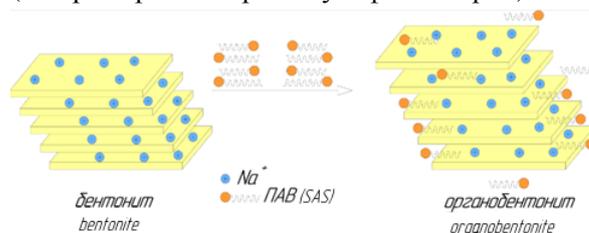


Рисунок 1. Схема получения органобентонита
Figure 1. Scheme of organobentonite obtaining

Материалы и методы

Получение биполярных ионообменных мембран осуществляли следующим способом. Поверхность гетерогенной сильноосновной анионообменной мембраны МА-41 после проведения стандартных процедур кондиционирования [26] подвергали шерохованию и обрабатывали уксусной кислотой [27]. После активации на мембрану-подложку МА-41 наносили раствор сульфированного политетрафторэтилена (5% мас. раствор ЛФ-4СК в диметилформамиде) с частицами бентонитовой глины (природной или органомодифицированной) в различных количествах (1%, 2% и 3% мас.) После удаления растворителя жидкий сульфокатионообменник представлял собой плотную полимерную пленку, аналогичную мембране МФ-4СК (рисунок 2).

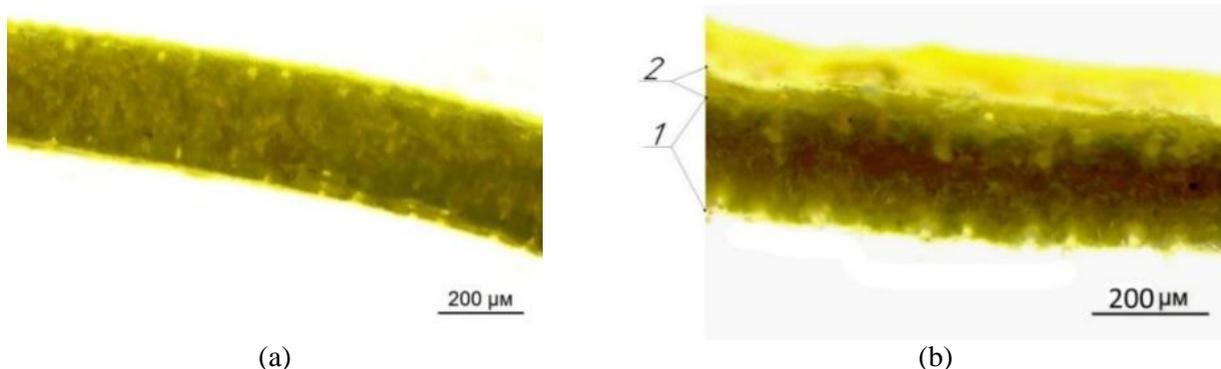


Рисунок 2. Фотографии мембран (оптический микроскоп Levenhuk 625 с камерой M1400 Plus, увеличение 10 x 0,25): а – монополярная мембрана МА-41 (мембрана-подложка), б – опытный образец биполярной мембраны (1 – мембрана-подложка, 2 – катионообменный слой сульфированного политетрафторэтилена с частицами бентонита)

Figure 2. Photos of membranes (Levenhuk 625 optical microscope with M1400 Plus camera, magnification 10 x 0.25): a – MA-41 monopolar membrane (substrate membrane), b – a prototype of a bipolar membrane (1 – a substrate membrane, 2 – a cation-exchange layer of sulfonated polytetrafluoroethylene with bentonite particles)

В работе использовали щелочной бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) с содержанием монтмориллонита не менее 70% [23] (в катионообменный слой вносили в исходной форме) и органоглину, полученную путем обработки бентонита Тихменевского месторождения (Россия) поверхностно-активным веществом – алкилдиметилбензиламмония хлоридом (таблица 1) [24, 25].

Для оценки влияния модификатора на эксплуатационные свойства экспериментальной биполярной мембраны проводили биполярный электродиализ раствора сульфата натрия ($C = 0,5$ моль/дм³) с получением кислоты и щелочи. Для этого использовали электродиализатор (рисунок 3), состоящий из исследуемой биполярной мембраны, катионообменной (RalexСМН-PP) и анионообменной (Ralex АМН-PP) мембран (производство МЕГА, Чехия [28]).

Таблица 1.

Характеристика ПАВ, используемого для получения органоглины

Table 1.

Characteristics of the surfactant used for obtaining organoclay

Наименование ПАВ Surfactant name	Внешний вид Appearance	Концентрация модификатора Surfactant name	Структурная формула Surfactant name
Алкилдиметилбензиламмония хлорид Alkyldimethylbenzylammonium chloride	порошок светложелтого цвета light yellow powder	30% от емкости катионного обмена монтмориллонита 30% of the cation exchange capacity of montmorillonite	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$ R – C ₁₂ -C ₁₈

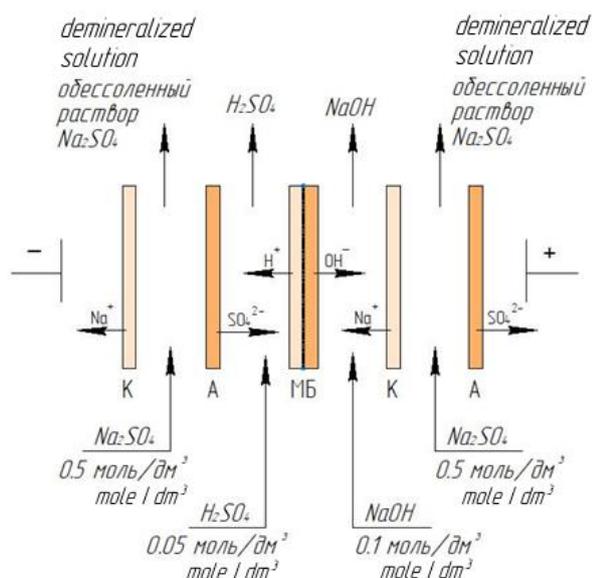


Рисунок 3. Схема биполярного электродиализа сульфата натрия: К – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана, МБ – исследуемая биполярная мембрана

Figure 3. Scheme of bipolar electrodiolysis of sodium sulfate: К – cation exchange membrane, А – anion exchange membrane, МБ – investigated bipolar membrane

Конверсию проводили с биполярными мембранами (таблица 2), полученными при нанесении на анионообменную мембрану

жидкого катионообменника, не содержащего бентонит (МБ_{оп.}), а также катионообменника с добавлением различных количеств Даш-Салахлинского бентонита (% к массе катионообменника): 1 (МБ_{БТ1}), 2 (МБ_{БТ2}), 3 (МБ_{БТ3}) и бентонита Тихменевского месторождения, модифицированного ПАВ (% к массе катионообменника): 1 (МБ_{ПАВ1}), 2(МБ_{ПАВ2}), 3(МБ_{ПАВ3}).

Оценку характеристик электродиализа (выход по току η , %; удельные энергозатраты на производство целевого продукта W , кВт · ч/кг; потоки ионов водорода и гидроксила, генерированных внутри биполярной мембраны J , моль / (см²·с)), рассчитывали на основе экспериментальных данных по формулам:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V \cdot F}{\tau \cdot I} \cdot 100, \quad (1)$$

$$W = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{m}, \quad (2)$$

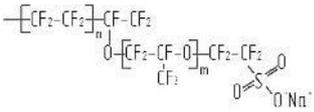
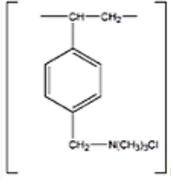
$$J_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{\tau \cdot S}, \quad (3)$$

где C_0 – исходная концентрация раствора, моль/дм³; C_i – концентрация ионов в исследуемой секции, моль/дм³; V – объем раствора, дм³; F – число Фарадея А·с/моль; τ – время, с; I – сила тока, А; U – напряжение, В; S – площадь мембраны, см²; m – масса продукта, кг.

Таблица 2. Характеристики монополярных слоев, образующих модифицированную bipolar мембрану

Table 2.

Characteristics of monopolar layers forming a modified bipolar membrane

Характеристика Characteristic	Катионообменный слой Cation exchange layer	Анионообменный слой Anion exchange layer
Мембрана Membrane	ЛФ-4С KLF-4SK	МА-41
Полимерная матрица Polymer matrix	Политетрафтоэтилен Polytetrafluoroethylene	Полистирол сшитый дивинилбензолом Polystyrene cross-linked with divinylbenzene
Элементарное звено Elementary link		
Инертное связующее Inert binder	—	Полиэтилен Polyethylene
Армирующая сетка Reinforcing mesh	—	Полиамид Polyamide
Толщина в набухшем состоянии (см) Swollen thickness (cm)	0,07	0,53

Результаты и обсуждение

Результаты конверсии сульфата натрия с мембраной, изготовленной путем нанесения на МА-41 тонкого слоя жидкого катионообменника, не содержащего бентонит (МБ_{оп}) и с добавлением немодифицированного бентонита (МБ_{БТ1}, МБ_{БТ2} и МБ_{БТ3}) приведены на рисунок 4.

Образец МБ_{оп} способен генерировать Н⁺ и ОН⁻ ионы из молекул воды под действием электрического тока. Стоит отметить, что потоки Н⁺ - ионов, полученные при электролизе

с этой bipolar мембраной, в 2,8 раза выше, чем с коммерческой мембраной МБ-2 (рисунок 4 а), потоки ОН⁻ почти не отличаются (рисунок 4 б). Для образцов МБ_{БТ1}, МБ_{БТ2} и МБ_{БТ3} наблюдается уменьшение потоков щелочи и кислоты по сравнению с мембраной МБ_{оп}. Результаты конверсии с bipolar ионообменной мембраной, в катионообменный слой которой добавлена органоглина (МБ_{ПАВ1}, МБ_{ПАВ2}, МБ_{ПАВ3}) приведены на рисунке 5.

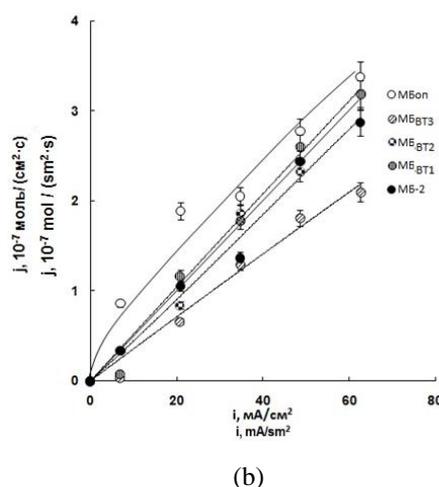
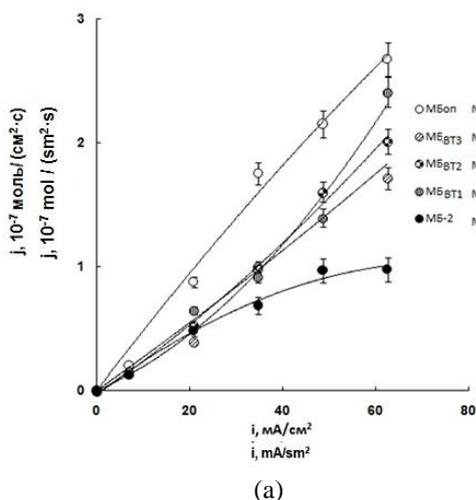


Рисунок 4. Зависимость потоков ионов Н⁺ (а) и ОН⁻ (б), генерированных в bipolar мембране, от плотности тока для МБ-2 и экспериментальных образцов без добавления бентонита в катионообменный слой и с добавлением немодифицированного бентонита

Figure 4. Dependence of Н⁺ (а) and ОН⁻ (б) ions flow, generated in the bipolar membrane, on the current density for МБ-2 and experimental samples without the addition of bentonite to the cation-exchange layer and with the addition of unmodified bentonite

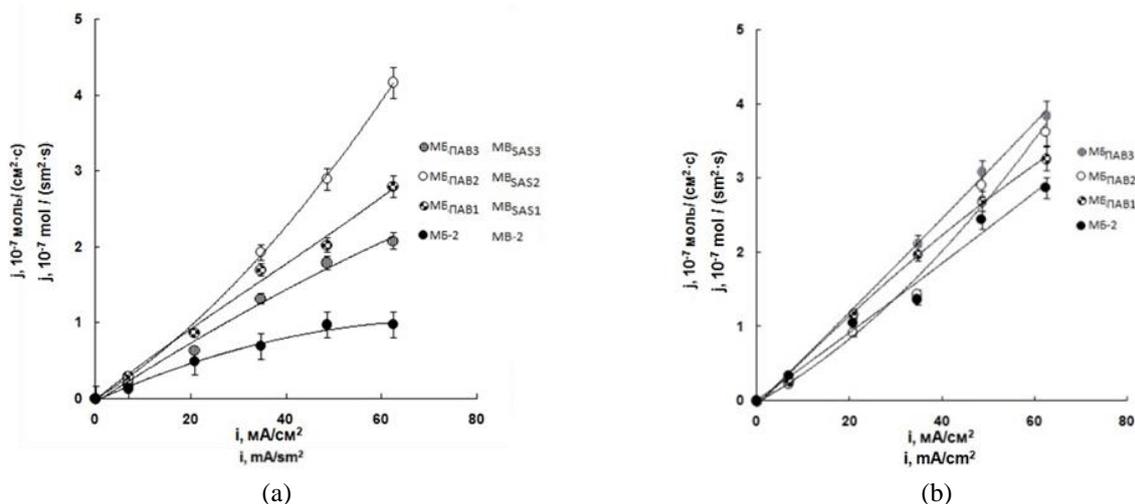


Рисунок 5. Зависимость потоков ионов H^+ (a) и OH^- (b), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для МБ-2 и экспериментальных образцов с добавлением в катионообменный слой ПАВ-модифицированного бентонита

Figure 5. Dependence of H^+ (a) and OH^- ions flow, generated in the bipolar membrane, on the current density for MB-2 and experimental samples with the addition of surfactant-modified bentonite to the cation-exchange layer

Оптимальным является внесение 2% мас. органилины (МБ_{ПАВ2}): в этом случае потоки катионов H^+ увеличиваются почти в 4 раза по сравнению с МБ-2 (рисунок 6).

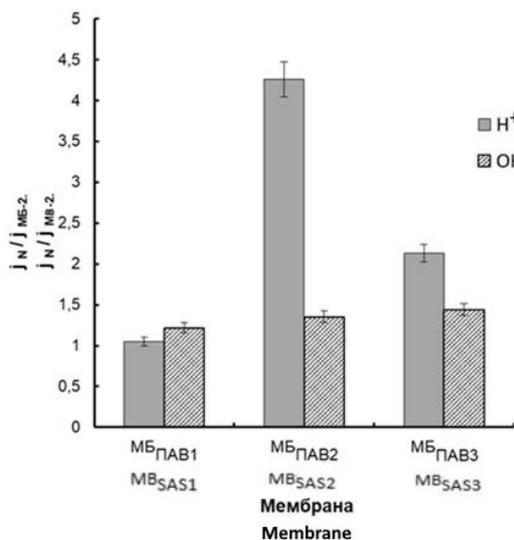


Рисунок 6. Относительные потоки ионов через экспериментальные биполярные мембраны

Figure 6. Relative ions flows through experimental bipolar membranes

Кроме того, использование биполярных мембран с органомодифицированным бентонитом позволяет существенно снизить энергозатраты на производство целевых продуктов и увеличить выход по току (таблица 3). На основе проведенных экспериментальных исследований разработана технологическая схема получения бентонит-модифицированной

биполярной мембраны (рисунок 7). Исходное сырье (натриевый бентонит) через бункер подается в сушилку вибрационного типа (1). Перемещение бентонита по поверхности плоского рабочего органа сушилки происходит за счет периодических колебаний, создаваемых виброприводом. Сушка материала осуществляется за счет интенсивного теплообмена между частицами продукта и горячим воздухом, подаваемым противотоком из калорифера в сушилку. Высушенный бентонит с остаточной влажностью 10–15% поступает для истирания в загрузочный патрубок шаровой мельницы с агатовыми шарами (2), размер получаемой фракции составляет не более 10 мкм. На следующем этапе в рамной мешалке (3) готовится 1% суспензия бентонитовой глины. Далее, на центрифуге (4) получают обогащенную фракцию бентонита с размером частиц не более 1 мкм, содержащую более 95% монтмориллонита, которую после декантации направляют в смеситель (5). Процесс проводят при постоянном перемешивании 3%-ой водной суспензии с поверхностно-активным веществом (алкилдиметилбензиламмония хлорид) при температуре 70 °С в течение 2 часов. Для обеспечения постоянной требуемой температуры в рубашку емкости подают теплоноситель (горячая вода).

Смешивание бентонита с модификатором обеспечивается путем вращения лопастей рамной мешалки.

Таблица 3. Результаты электродиализа с биполярными мембранами (при плотности тока $i = 60 \text{ mA/cm}^2$)

Table 3.

Results of electro dialysis with bipolar membranes (at current density $i = 60 \text{ mA/cm}^2$)

Мембрана Membrane	МБ-2 MB-2		МБ _{ПАВ1} MB _{SAS1}		МБ _{ПАВ2} MB _{SAS2}		МБ _{ПАВ3} MB _{SAS3}	
	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH
Целевой продукт Target product								
Прирост концентрации целевого продукта в кислотной и щелочной камерах, моль/дм ³ Increase in the concentration of the target product in the acid and alkaline chambers, mol/dm ³	0,08	0,25	0,11	0,26	0,15	0,25	0,10	0,25
Производительность по целевому продукту, моль/(м ² ·ч) Productivity for the target product, mol/(m ² ·h)	3,6	14,5	10,0	11,7	15,0	13,0	7,5	13,8
W, кВт · ч / кг W, kW · h / kg	62,2	52,1	67,8	17,4	32,5	15,3	96,4	15,3
η, %	15,1	44,3	43,3	50,3	64,3	55,8	32,2	59,3

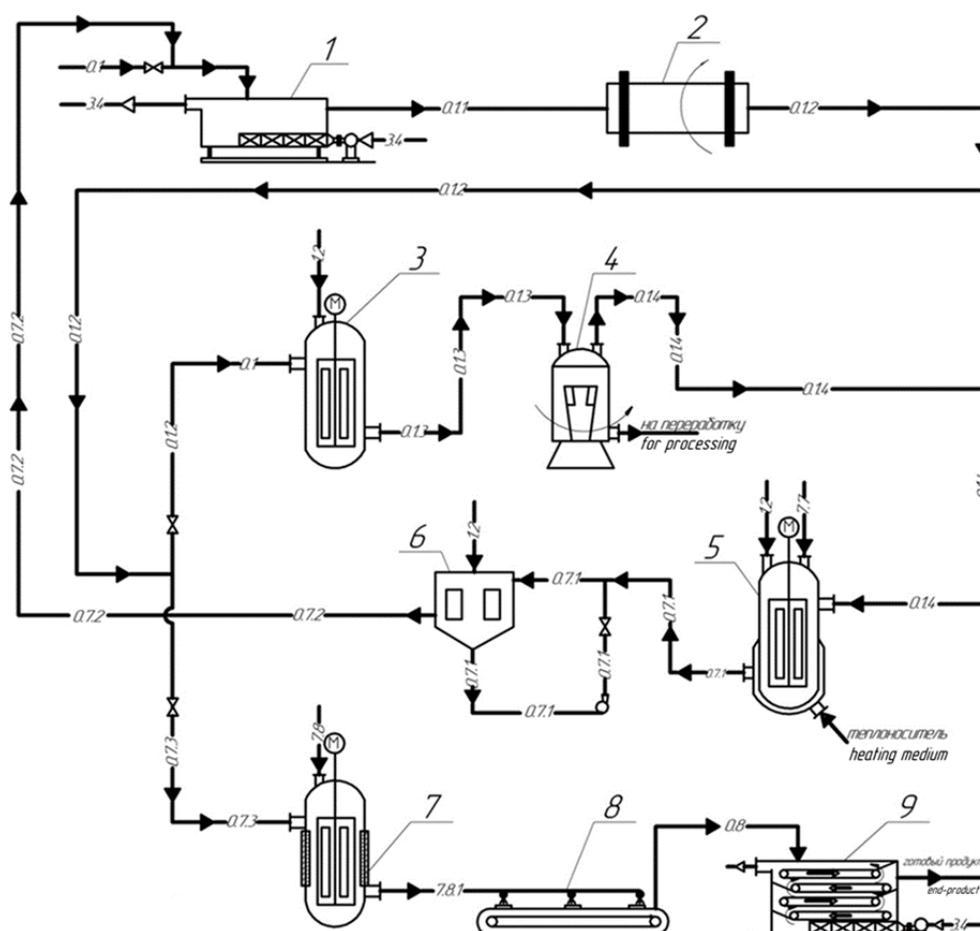


Рисунок 7. Технологическая схема получения бентонит-модифицированной биполярной мембраны: 1 – сушилка вибрационная, 2 – мельница шаровая, 3 – мешалка рамная, 4 – центрифуга, 5 – смеситель, 6 – фильтр, 7 – реактор, 8 – конвейер ленточный, 9 – сушилка конвейерная. Обозначение потоков: 0.1.0 – бентонит исходный, 0.1.1 – бентонит после высушивания, 0.1.2 – бентонит после измельчения, 0.1.3 – суспензия бентонита, 0.1.4 – бентонит после центрифугирования, 0.7.1 – органоглина, 0.7.2 – органоглина отмытая, 0.8 – мембрана биполярная, 1.2 – вода, 1.5 – теплоноситель, 3.4 – воздух горячий, 7.7 – алкилдиметилбензиламмония хлорид, 7.8 – катионообменник, 7.8.1 – суспензия катионообменника с органоглиной

Figure 7. Technological scheme for obtaining bentonite-modified bipolar membrane: 1 – vibration dryer, 2 – ball mill, 3 – frame mixer, 4 – centrifuge, 5 – mixer, 6 – filter, 7 – reactor, 8 – belt conveyor, 9 – conveyor dryer. Designation of flows: 0.1.0 – natural bentonite, 0.1.1 – bentonite after drying, 0.1.2 – bentonite after grinding, 0.1.3 – bentonite suspension, 0.1.4 – bentonite after centrifugation, 0.7.1 – organoclay, 0.7.2 – washed organoclay, 0.8 – bipolar membrane, 1.2 – water, 1.5 – coolant, 7.7 – alkyldimethylbenzylammonium chloride, 7.8 – cation exchanger, 7.8.1 – suspension of a cation exchanger with organoclay

Полученную суспензию органобентонита разделяют в фильтре (6), где органобентонит отмывают водой до отсутствия избытка непрореагировавшего модификатора, далее заново высушивают в сушилке (1) и измельчают в шаровой мельнице (2) до фракции с размером частиц не более 60 мкм [24]. Подготовленные образцы природного или органобентонита после высушивания (1) и измельчения (2) направляют в реактор (7) с раствором жидкого катионообменника ЛФ-4СК (7), где смесь обрабатывается ультразвуком при постоянном перемешивании в течение 20 минут. На ленточный конвейер (8) поступает предварительно подготовленная анионообменная мембрана МА-41. Подготовка мембраны состоит из следующих этапов (на схеме не показано): поверхность анионообменной мембраны МА-41 обезжиривают, подвергают шерохованию и обрабатывают уксусной кислотой [27]. Полученную суспензию жидкого катионообменника с частицами бентонитовой глины наносят на мембрану-подложку МА-41. После этого образцы экспериментальной мембраны направляют на конвейерную сушилку (9), процесс сушки проводят при температуре 25 °С в течение 24 часов. Полученные бентонит-содержащие биполярные мембраны готовы к дальнейшему использованию в электродиализаторе.

Заключение

Получены экспериментальные биполярные мембраны путем нанесения на анионообменную мембрану МА-41 жидкого сульфокатионообменника, содержащего частицы бентонитовой глины (природной или органомодифицированной).

Влияние бентонита на свойства биполярной мембраны объясняется особенностью строения бентонитовых глин, а именно, наличием гидроксильных и кремниевых групп, являющихся катализаторами диссоциации молекул воды [29–31]. Проведена конверсия сульфата натрия в процессе электродиализа с применением экспериментальных образцов биполярных мембран. Применение биполярной мембраны с органоглиной (МБ_{ПЛАВ2}) позволяет получить более высокие концентрации кислоты и щелочи при конверсии сульфата натрия, увеличить выход по току и производительность, а также снизить энергозатраты по сравнению с коммерческим аналогом МБ-2 и экспериментальной биполярной мембраной, содержащей в катионообменном слое природные немодифицированные образцы бентонита. Применение алкилдиметилбензиламмония хлорида для обработки бентонита позволяет увеличить межплоскостное расстояние, а также изменить свойства поверхности с гидрофильной на гидрофобную, которая имеет более высокую совместимость с полимером. Результаты, описанные в работе, показывают перспективность использования экспериментальной бентонит-модифицированной биполярной мембраны для конверсии солей. Процесс получения бентонит-модифицированных биполярных мембран показан в разработанной технологической схеме.

Благодарности

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-685.2021.1.3)

Литература

- 1 Каталог продукции. URL: <http://azotom.ru/bipolyarnye-membrany/>
- 2 Fathizadeh M., Aroujalian A., Raisi A. Effect of added NaXnano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process // *J. Memb. Sci.* 2011. №. 375. P. 88–95.
- 3 Hosseini S.M., Madaeni S.S., Zendehnam A., Moghadassi A.R., et al. Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification // *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. №. 3. P. 854–862. doi:10.1016/j.jiec.2012.10.031
- 4 Zendehnam A., Arabzadegan M., Hosseini S.M., Robatmili N. et al. Fabrication and modification of polyvinylchloride based heterogeneous cation exchange membranes by simultaneous using Fe-Ni oxide nanoparticles and Ag nanolayer: physico-chemical and antibacterial characteristics // *Korean J. Chem. Eng.* 2013. V. 30. №. 6. P. 1265–1271. doi:10.1007/s11581-019-03137-8
- 5 Zarrinkhameh M., Zendehnam A., Hosseini S.M. Preparation and characterization of nanocomposite heterogeneous cation exchange membranes modified by silver nanoparticles // *Korean J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. №. 7. P. 1187–1193. doi:10.1007/s11814-014-0051-1
- 6 Huang M., Shen Y., Cheng W. et al. Nanocomposite films containing Au nanoparticles formed by electrochemical reduction of metal ions in the multilayer films as electrocatalyst for dioxygen reduction // *Analytica Chemical Acta.* 2005. V. 535. №. 1. P. 15–22.
- 7 Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities // *Mater. Res.* 2009. V. 12. №. 1. P. 1–39.
- 8 Ярославцев А.Б., Никоенко В.В., Заболоцкий В.И. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах // *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 5. С. 438–470. doi:10.1070/RC2003v072n05ABEH000797

- 9 Domènech B., Bastos – Arrieta J., Alonso A., Macanás J. et al. Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials. In book: Ion Exchange Technologies // Chapter: Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials. 2012. pp. 35–72. doi:10.5772/51579
- 10 Ярославце А.Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 9–10. с. 8–18.
- 11 Кравченко Т.А., Сакардина Е.А., Калинин А.И., Золотухина Е.В. Стабилизация поверхностно- и объемно-распределенных наночастиц меди в ионообменной матрице // Журн. физич. хим. 2015. Т. 89. № 9. С. 1436–1442. doi:10.7868/S0044453715080178
- 12 Kang M.S. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *J. Colloid and Interface Science*. 2003. V. 273. №. 2. P. 523–532.
- 13 Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Ганыч В.В. Влияние нерастворимых гидроксидов металлов на скорость реакции диссоциации воды на катионообменной мембране // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 12. С. 1458–1461.
- 14 Мельников С.С., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Влияние гидроксидов d-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 2. С. 149–156.
- 15 Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Алпатова Н.В. Влияние гидроксидов тяжелых металлов на диссоциацию воды в биполярной мембране // Политематический сетевой электронный научный журн. Кубанского государственного аграрного университета. 2015. № 114. С. 275–287.
- 16 Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. В кн.: Мембраны и мембранные технологии. М.: Научный мир, 2013. 612 с.
- 17 Kozaderova O.A. Electrochemical characterization of an MB-2 bipolar membrane modified by nanosized chromium(III) hydroxide. *Nanotechnologies in Russia*. 2018. V. 13. №. 9–10. P. 508–515. doi:10.1134/S1995078018050075
- 18 Buruga K., Song H., Shang J., Bolan N. et al. A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water // *J. Hazard. Mater.* 2019. V. 379. P. 120584.
- 19 Caprarescu S., Ianchis R., Radu A. – L., Sarbu A. et al. Synthesis, characterization and efficiency of new organically modified montmorillonite polyethersulfone membranes for removal of zinc ions from wastewaters // *Applied Clay Science*. 2017. V. 137. №. 1. P. 135–142. doi:10.1016/j.clay.2016.12.013
- 20 Hosseini S.M., Seidyipoor A., Nemat M., Madaeni S.S. et al. Mixed matrix heterogeneous cation exchange membrane filled with clay nanoparticles: membranes' fabrication and characterization in desalination process // *Journal of Water Reuse and Desalination*. 2016. V. 6. P. 290–300. doi:10.2166/wrd.2015.064
- 21 Radmanesh F., Rijnaarts T., Moheb A., Sadeghi M. et al. Enhanced selectivity and performance of heterogeneous cation exchange membranes through addition of sulfonated and protonated. Montmorillonite // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019. V. 553. №. 1. P. 658–670. doi:10.1016/j.jcis.2018.08.100
- 22 Peng F., Peng Sh. Huang Ch, Xu T. Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl₃ // *Journal of Membrane Science*. 2008. V. 322. P. 122–127 doi: 10.1016/j.memsci.2008.05.027
- 23 Белоусов П.Е., Покидько Б.В., Закусин С.В., Крупская В.В. Количественные методы определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах // *Георесурсы*. 2020. Т. 22. № 3. С. 38–47. doi:10.18599/grs.2020.3.38–47
- 24 Боева Н.М., Бочарникова Ю.И., Наседкин В.В. и др. Термический анализ – экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органоглин // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 54–57.
- 25 Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М. и др. Органоглины. Производство и основные направления использования // *Актуальные инновационные исследования: наука и практика*. 2012. Т. 3. С. 1–19.
- 26 Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. унта, 1999. 82с
- 27 Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes // *J. Appl. Electrochem*. 2013. V. 43. №. 11. P. 1117–1129. doi:10.1007/s10800-013-0560-3
- 28 Свойства мембран. URL:<http://www.ralex.eu/Membrany/Uvod.aspx>
- 29 Pat. № 5, US. Bipolar membrane and method for its production / Hanada F., Hirayama K., Ohmura N., Tanaka S. 1993.
- 30 Fu R.Q., Xu T.W., Cheng Y.Y., Yang W.H. et al. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. III. Effect of starburst dendrimer (PAMAM) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane // *J. Membr. Sci*. 2004. V. 240. №. 1. P. 141–147.
- 31 Kang M.S., Choi Y.J., Lee H.J., Moon S.H. 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 // *J. Colloid Interface Sci*. 2004. V. 273. №. 2. P. 523–532. doi:10.1016/j.jcis.2004.01.050

References

- 1 Product Catalog. Available at: <http://azotom.ru/bipolyarnye-membrany/>
- 2 Fathizadeh M., Aroujalian A., Raisi A. Effect of added NaXnano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process. *J. Memb. Sci*. 2011. no. 375. pp. 88–95.
- 3 Hosseini S.M., Madaeni S.S., Zendehnam A., Moghadassi A.R. et al. Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification. *J. Ind. Eng. Chem*. 2013. vol. 19. no. 3. pp. 854–862. doi:10.1016/j.jiec.2012.10.031

4 Zandehnam A., Arabzadegan M., Hosseini S.M., Robatmili N. et al. Fabrication and modification of polyvinylchloride based heterogeneous cation exchange membranes by simultaneous using Fe-Ni oxide nanoparticles and Ag nanolayer: physico-chemical and antibacterial characteristics. *Korean J. Chem. Eng.* 2013. vol. 30. no. 6. pp. 1265–1271. doi:10.1007/s11581-019-03137-8

5 Zarrinkhameh M., Zandehnam A., Hosseini S.M. Preparation and characterization of nanocomposite heterogeneous cation exchange membranes modified by silver nanoparticles. *Korean J. Chem. Eng.* 2014. vol. 31. no. 7. pp. 1187–1193. doi:10.1007/s11814-014-0051-1

6 Huang M., Shen Y., Cheng W. et al. Nanocomposite films containing Au nanoparticles formed by electrochemical reduction of metal ions in the multilayer films as electrocatalyst for dioxygen reduction. *Analytica Chimica Acta.* 2005. vol. 535. no. 1. pp. 15–22.

7 Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mater. Res.* 2009. vol. 12. no. 1. pp. 1–39.

8 Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V., Zabolotskiy V.I. Ionic transfer in membrane and ion-exchange materials. *Chemistry advances.* 2003. vol. 72. no. 5. pp. 438–470. doi:10.1070/RC2003v072n05ABEH000797 (in Russian).

9 Domènech B., Bastos – Arrieta J., Alonso A., Macanás J. et al. Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials. In book: *Ion Exchange Technologies. Chapter: Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials.* 2012. pp. 35–72. doi:10.5772/51579

10 Yaroslavtsev A.B. Relationship between the properties of hybrid ion-exchange membranes and the size and nature of the dopant particles. *Russian Nanotechnologies.* 2012. vol. 7. no. 9–10. pp. 8–18 (in Russian).

11 Kravchenko T.A., Sakardina E.A., Kalinichev A.I., Zolotukhina E.V. Stabilization of surface – and volume-distributed copper nanoparticles in an ion-exchange matrix. *Journal of physical chemistry.* 2015. vol. 89. no. 9. pp. 1436–1442. doi: 10.7868/S0044453715080178 (in Russian).

12 Kang M.S. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *J. Colloid and Interface Science.* 2003. vol. 273. no. 2. pp. 523–532.

13 Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I., Ganych V.V. Influence of insoluble metal hydroxides on the rate of water dissociation reaction on a cation-exchange membrane. *Electrochemistry.* 1994. vol. 30. no. 12. pp. 1458–1461 (in Russian).

14 Melnikov S.S., Shapovalova O.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I. Influence of d-metal hydroxides on the dissociation of water in bipolar membranes. *Membranes and membrane technologies.* 2011. vol. 1. no. 2. pp. 149–156 (in Russian)

15 Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I., Alpatova N.V. Effect of heavy metal hydroxides on the dissociation of water in a bipolar membrane. *Polythematic network electronic scientific journal. Kuban State Agrarian University.* 2015. no. 114. pp. 275–287 (in Russian).

16 Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I. Bipolar ion-exchange membranes. Receiving. Properties. Application. In the book: *Membranes and membrane technologies. M.: Scientific world.* 2013. 612 p. (in Russian).

17 Kozaderova O.A. Electrochemical characterization of an MB-2 bipolar membrane modified by nanosized chromium(III) hydroxide. *Nanotechnologies in Russia.* 2018. vol. 13. no. 9–10. pp. 508–515. doi:10.1134/S1995078018050075

18 Buruga K., Song H., Shang J., Bolan N. et al. A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. *J. Hazard. Mater.* 2019. vol. 379. pp. 120584.

19 Caprarescu S., Ianchis R., Radu A.–L., Sarbu A. et al. Synthesis, characterization and efficiency of new organically modified montmorillonite polyethersulfone membranes for removal of zinc ions from wastewaters. *Applied Clay Science.* 2017. vol. 137. no. 1. pp. 135–142. doi:10.1016/j.clay.2016.12.013

20 Hosseini S.M., Seidypoor A., Nemati M., Madaeni S.S. et al. Mixed matrix heterogeneous cation exchange membrane filled with clay nanoparticles: membranes' fabrication and characterization in desalination process. *Journal of Water Reuse and Desalination.* 2016. vol. 6. pp. 290–300. doi:10.2166/wrd.2015.064

21 Radmanesh F., Rijnaarts T., Moheb A., Sadeghi M. et al. Enhanced selectivity and performance of heterogeneous cation exchange membranes through addition of sulfonated and protonated. Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2019. vol. 553. no. 1. pp. 658–670. doi:10.1016/j.jcis.2018.08.100

22 Peng F., Peng Sh. Huang Ch, Xu T. Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl₃. *Journal of Membrane Science.* 2008. vol. 322. pp. 122–127. doi: 10.1016/j.memsci.2008.05.027

23 Belousov P.E., Pokidko B.V., Zakusin S.V., Krupskaya V.V. Quantitative methods for determining the content of montmorillonite in bentonite clays. *Georesources.* 2020. vol. 22. no. 3. pp. 38–47. doi: 10.185. doi:10.18599/grs.2020.3.38–47 (in Russian)

24 Boeva N.M., Bocharnikova Yu.I., Nasedkin V.V. et al. Thermal analysis – an express method for assessing the qualitative and quantitative characteristics of natural and synthesized organoclays. *Russian nanotechnologies.* 2013. vol. 8. no. 3–4. pp. 54–57. (in Russian).

25 Nasedkin V.V., Demidenok K.V., Boeva N.M. and other Organoclays. Production and main directions of use. *Actual innovative research: science and practice.* 2012. vol. 3. pp. 1–19. (in Russian).

26 Berezina N.P., Kononenko N.A., Dvorkina G.A., Sheldeshov N.V. Physicochemical properties of ion-exchange materials. *Krasnodar, Publishing house Kuban. state un.,* 1999. 82 p. (in Russian).

27 Zabolotskiy V., Sheldeshov N., Melnikov S. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes. *J. Appl. Electrochem.* 2013. vol. 43. no. 11. pp. 1117–1129. doi:10.1007/s10800-013-0560-3

28 Membrane properties. Available at: <http://www.ralex.eu/Membrany/Uvod.aspx>

29 Hanada F., Hirayama K., Ohmura N., Tanaka S. Bipolar membrane and method for its production. Patent US, no. 5, 1993.

30 Fu R.Q., Xu T.W., Cheng Y.Y., Yang W.H. et al. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. III. Effect of starburst dendrimer (PAMAM) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane // J. Membr. Sci. 2004. vol. 240. no. 1. pp. 141–147.

31 Kang M.S., Choi Y.J., Lee H.J., Moon S.H. 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 // J. Colloid Interface Sci. 2004. vol. 273. no. 2. pp. 523–532. doi:10.1016/j.jcis.2004.01.050

Сведения об авторах

Сабухи И. Нифталиев д.х.н., профессор, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, sabukhi@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>

Ольга А. Козадерова д.х.н., профессор, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, kozaderova-olga@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-8135-5801>

Ксения Б. Ким к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, kmkseniya@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-5564-8267>

Петр Е. Белоусов к.г.-м. н., с.н.с., лаборатория геологии рудных месторождений, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, пер. Старомонетный, 35, г. Москва, 119017, Россия, pitbl@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-2657-5828>

Анна В. Тимкова аспирант, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, timkova.anna@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-0630-2993>

Иван А. Головков студент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, vanya.golovkov.01@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-1541-4930>

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Sabukhi I. Niftaliev Dr. Sci. (Chem.), professor, inorganic chemistry and chemical technology department, Voronezh State University Engineering Technologies, av. Revolution, 19, Voronezh, 394036, Russia, sabukhi@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>

Olga A. Kozaderova Dr. Sci. (Chem.), professor, inorganic chemistry and chemical technology department, Voronezh State University Engineering Technologies, av. Revolution, 19, Voronezh, 394036, Russia, kozaderova-olga@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-8135-5801>

Kseniya B. Kim Cand. Sci. (Chem.), associate professor, inorganic chemistry and chemical technology department, Voronezh State University Engineering Technologies, av. Revolution, 19, Voronezh, 394036, Russia, kmkseniya@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-5564-8267>

Peter E. Belousov Cand. Sci. (Geol.-Min.), laboratory of geology of ore deposits, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, per. Staromonetny, 35, Moscow, 119017, Russia, pitbl@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-2657-5828>

Anna V. Timkova graduate student, inorganic chemistry and chemical technology department, Voronezh State University Engineering Technologies, av. Revolution, 19, Voronezh, 394036, Russia, timkova.anna@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-0630-2993>

Ivan A. Golovkov student, inorganic chemistry and chemical technology department, Voronezh State University Engineering Technologies, av. Revolution, 19, Voronezh, 394036, Russia, vanya.golovkov.01@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-1541-4930>

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 12/07/2021

После редакции 03/08/2021

Принята в печать 24/08/2021

Received 12/07/2021

Accepted in revised 03/08/2021

Accepted 24/08/2021