

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕЦИФИЧЕСКАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В БОРАТ-НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2023 г. В. И. Заболоцкий<sup>a, \*</sup>, Н. А. Романюк<sup>a, \*\*</sup>, С. А. Лоза<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

\*e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

\*\*e-mail: romanyuknazar@mail.ru

Поступила в редакцию 16.08.2022 г.

После доработки 02.09.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Методом вращающегося мембранного диска (ВМД) исследованы электрохимические характеристики гетерогенных катионо- и анионообменных мембран Ralex и механизм переноса ионов соли, борной кислоты и ее анионов через мембраны при различных значениях pH. Показано, что борная кислота переносится в основном через анионообменную мембрану. При значении pH 9.5 лимитирующей стадией переноса анионов через анионообменную мембрану является реакция образования аниона тетрагидроксидбората  $B(OH)_4^-$ . Исследование процесса электродиализного разделения раствора нитрата натрия и борной кислоты показали, что метод электродиализа позволяет эффективно разделять компоненты смеси, при этом значение коэффициента специфической селективности составляет  $P_{B/NaNO_3} = (0.02–0.06)$ , в зависимости от напряжения на электродиализаторе.

**Ключевые слова:** борная кислота, вращающийся мембранный диск, электродиализ, селективность

**DOI:** 10.31857/S221811722301008X, **EDN:** HJHAPQ

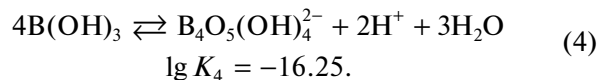
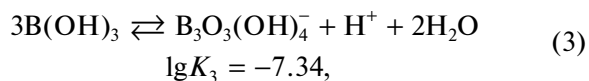
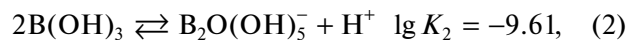
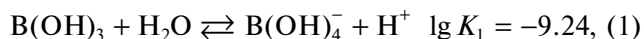
## ВВЕДЕНИЕ

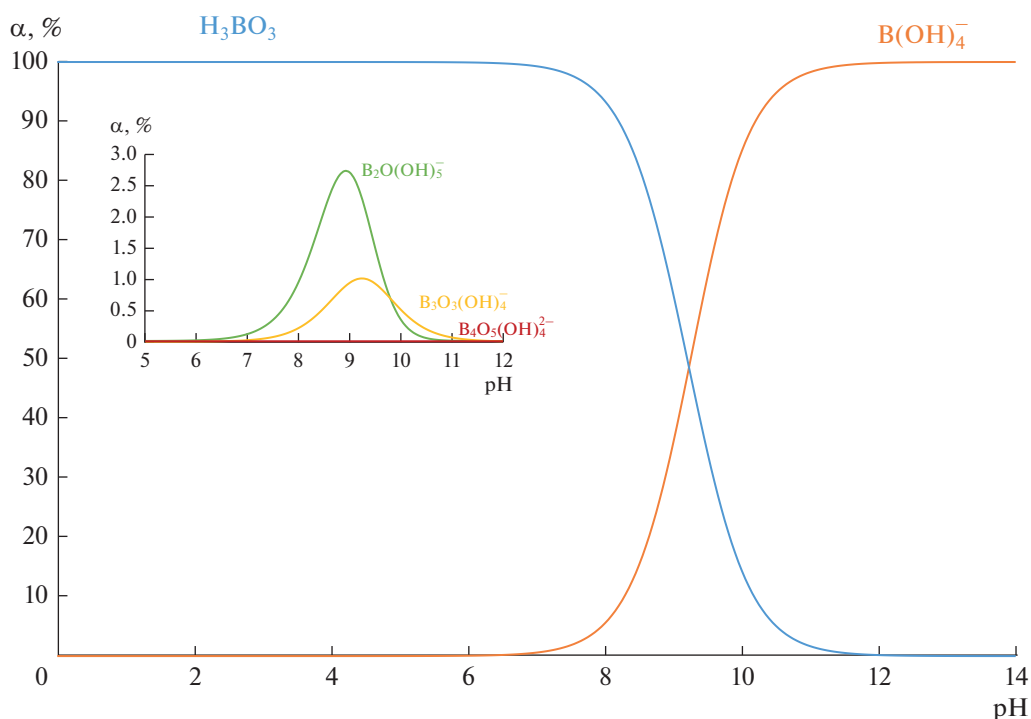
Борная кислота получила широкое применение в промышленности при изготовлении стекла, керамики, огнестойких материалов [1, 2], медицине и ветеринарии [3–6], в качестве добавки в свинцово-кислотные аккумуляторы [7, 8], в альтернативной энергетике [9]. Наиболее важным ее применением является использование в качестве поглотителя нейтронов на АЭС в цикле борного регулирования избыточной реактивности ядерных реакторов [10–12].

После использования в технологических процессах борная кислота загрязняется неорганическими веществами и для повторного использования необходима ее очистка от минеральных веществ и концентрирование. Отдельной и самостоятельной задачей является переработка дезактивированных кубовых остатков, содержащих борную кислоту [13]. Существуют различные способы переработки борсодержащих растворов: ионообменная технология [14–17], многократная перекристаллизация [18, 19], высаливание [20], ультрафильтрация и обратный осмос [12, 21, 22]. Существующая на Кольской АЭС реагентная технология регенерации борной кислоты [23] включает в себя осаждение боратов и сульфата кальция с последующей обработкой раствора азотной кисло-

той. На финальной стадии регенерации образуется раствор, содержащий нитрат натрия и борную кислоту. Необходимость захоронения и складирования дезактивированных кубовых остатков, приводит к увеличению площадей занимаемых под полигоны отходов [13]. Комплексная переработка кубовых остатков с повторным возвратом в технологический процесс азотной и борной кислот является актуальной задачей.

В диссоциированном состоянии основной формой борной кислоты является анион тетрагидроксидбората  $B(OH)_4^-$  [24, 25]. В растворе могут присутствовать анионы, содержащие в своем составе два (дибораты), три (трибораты), четыре (тетрабораты) атомов бора [26]. Значения констант равновесия для различных форм борной кислоты приведены ниже.





**Рис. 1.** Распределение форм борной кислоты при различных значениях pH. Суммарная концентрация всех форм борной кислоты  $c_B^0 = 0.05$  М.

На рис. 1 представлена диаграмма состояния форм борной кислоты (в % в пересчете на атомы бора) в зависимости от pH в 0.05 М растворе. При значениях  $\text{pH} < 6$  борная кислота находится практически полностью в молекулярной форме. При значениях  $\text{pH} 9.5$  концентрации недиссоциированной борной кислоты и анионов тетрагидроксидбората  $\text{B(OH)}_4^-$  одинаковы. Суммарная концентрация остальных ионов полиборатов не превышает 5%.

Вследствие того, что состояние борной кислоты в растворе зависит от кислотности, интенсивность и механизм переноса бора через ионообменные мембраны зависит от pH. Так как борная кислота в кислой среде находится в недиссоциированной форме многие исследователи [27–30] предлагают использовать электродиализ для разделения борной кислоты и ионов сильных электролитов при низких значениях pH. Но, несмотря на высокую степень разделения компонентов, часть борной кислоты переносится через ионообменные мембраны. Этот эффект объясняется диффузией молекулярной борной кислоты. В работах [31–33] был изучен процесс переноса  $\text{H}_3\text{BO}_3$  отдельно через катионо- и анионообменные мембраны в электродиализном аппарате, при низком значении pH. Было установлено, что поток борной кислоты через анионообменные мембраны в 10 раз больше, чем поток через катионо-

обменные мембраны. Независимо от типа катионообменных мембран поток  $\text{H}_3\text{BO}_3$  зависит от потока и природы катионов. В присутствии ионов  $\text{K}^+$  перенос бора максимален и уменьшается в следующем ряду:  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Поток  $\text{H}_3\text{BO}_3$  через анионообменную мембрану также зависит от природы аниона:  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$  [31, 32]. Эти ионные ряды коррелирует с электроотрицательностью атомов: эффект объясняется взаимодействием борной кислоты с ионом и молекулами воды в составе гидратной оболочки [31, 32].

При повышении pH борная кислота переходит в ионную форму и преобладающим механизмом переноса бора становится электромиграция в виде борат-анионов [34]. Бораты конкурируют с анионами, находящимися в растворе, при этом чем выше подвижность конкурирующего иона, тем меньше поток борной кислоты [35].

Влияние pH на перенос борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  через анионообменные мембраны исследовался в работах [36–38]. В работе [36] было установлено, что при повышении pH с 3 до 9 суммарный поток борной кислоты и боратов через анионообменные мембраны увеличился в 18 раз, вследствие образования в кислой среде борат-анионов. Однако дальнейшее увеличение pH приводит к уменьшению переноса бора. Этот эффект связывают с образованием при более высо-

**Таблица 1.** Основные характеристики мембран Ralex CMH и Ralex AMH

| Мембраны                                         | Ralex CMH [39] | Ralex AMH [40] |
|--------------------------------------------------|----------------|----------------|
| Обменная емкость, ммоль/г-наб. мемб.             | 1.14           | 1.12           |
| Влагосодержание, %                               | 55             | 45.2           |
| Толщина в набухшем состоянии, мкм                | 520            | 550            |
| Потенциометрическое число переноса $t^M$         | >0.95*         | >0.95*         |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> <sub>наб.мемб</sub> | 1.25           | 1.21           |

\* Измеренные в растворе 0.5/0.1 М KCl.

ких значениях pH тетраборатов, которые имеют малую подвижность, а также конкурирующим переносом  $\text{OH}^-$  ионов.

В [38] было исследовано влияние pH раствора в камере концентрирования (КК) электродиализатора на перенос борной кислоты. При повышении pH раствора в камере концентрирования диффузионный перенос ионов  $\text{OH}^-$  через анионообменные мембраны в камеры обессоливания (КО) сопровождается диссоциацией молекул  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в КО и переносом анионов  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  через анионообменные мембраны в КК. При этом выход по току по бору превышал 100% [38]. Авторы установили, что образующиеся борат-анионы переносятся через анионообменные мембраны не только под действием электрического поля, но и в результате диффузии борат-анионов, вызванной потоком  $\text{OH}^-$  ионов из камеры концентрирования (диализ Доннана).

В данной работе методом вращающегося мембранного дискового электрода исследован механизм переноса ионов и борной кислоты через катионообменную Ralex CMH и анионообменную мембрану Ralex AMH при pH 5.5, когда в растворе основной формой является недиссоциированная борная кислота, и pH 9.5, когда концентрации кислоты и тетраборат-анионов – одинаковы. Полученные новые знания о механизме переноса ионов через катионо- и анионообменные мембраны использованы для повышения степени разделения нитратов и боратов электродиализом с ионообменными мембранами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовались катионообменные и анионообменные мембраны Ralex CMH и Ralex AMH. Мембраны Ralex CMH и Ralex AMH представляют собой композицию из мелкодисперсных полиэтилена и сополимера стирола с дивинилбензолом с фиксированными четвертичными амино- и сульфогруппами соответственно. Для придания мембранам механической жесткости их армируют полиэфирсульфоновой тканью. Основные физико-химические и транспортные ха-

рактеристики мембран Ralex CMH и Ralex AMH представлены в табл. 1 [39, 40]. Производит мембраны “MEGA” a.s., Чешская республика.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) и эффективные числа переноса ионов через мембраны исследовались методом вращающегося мембранного диска (ВМД) с равнодоступной в диффузионном и электрическом отношении поверхностью [41, 42] (рис. 2).

Толщина диффузионного слоя на границе исследуемая мембрана/раствор в установке ВМД задавалась путем изменения скорости вращения мембранного диска в соответствии с теорией Левича [43]:

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \vartheta^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (5)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии электролита;  $\vartheta$  – кинематическая вязкость раствора;  $\omega$  – угловая скорость вращения мембранного диска.

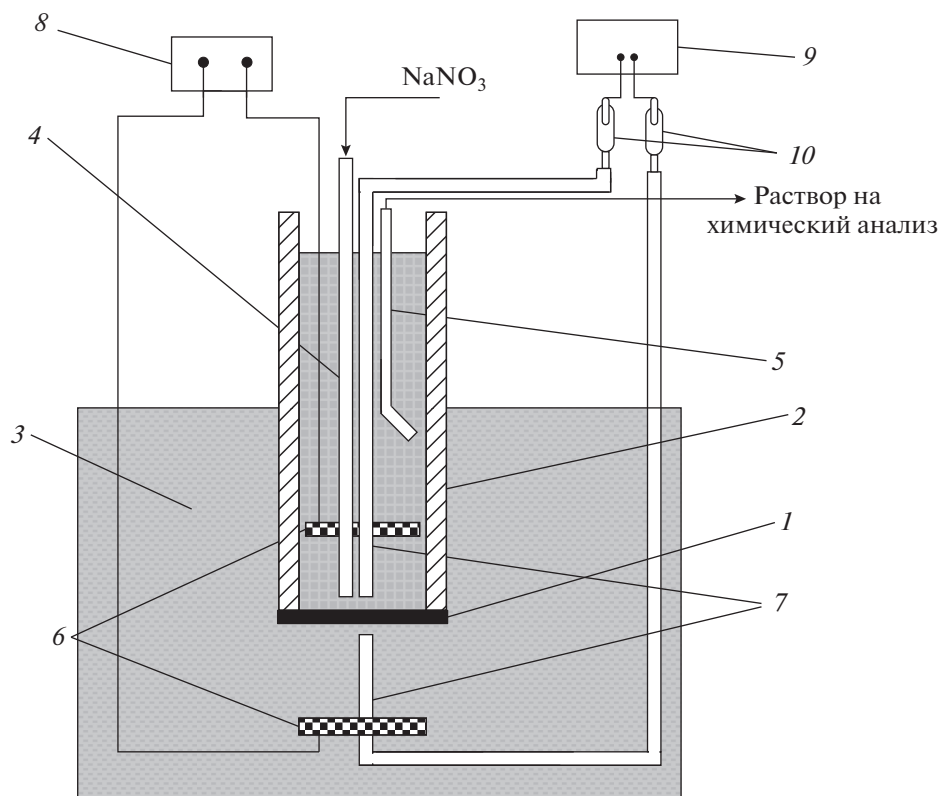
Скорость вращения мембранного диска варьировалась от 50 до 400 об./мин и измерялась с помощью оптико-механического преобразователя со встроенным цифровым блоком. Регистрация ВАХ проводилась в гальваностатическом режиме, с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-250SM, разность потенциалов на мембране определяли с помощью хлорсеребряных электродов и иономера И-130, производства “Гомельский завод измерительных приборов”. Состав исходного раствора поддерживался постоянным.

Плотность предельного тока в такой системе рассчитывалась по уравнению Пирса:

$$i_{\text{lim}} = \frac{z_i D F C_0}{\delta (t_i - t_i^-)}, \quad (6)$$

где  $z_i$  – заряд противоиона;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $C_0$  – концентрация электролита в объеме раствора, моль/м<sup>3</sup>;  $t_i^-$  – число переноса противоиона в мембране;  $t_i$  – число переноса противоиона в растворе.

Эффективные числа переноса ионов  $T_j$  и  $T_B$  определялись по изменению концентрации ком-



**Рис. 2.** Схема установки с вращающимся мембранным диском: 1 – мембранный диск ( $S = 1.53 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ ); 2 – вращающаяся стеклянная трубка; 3 – емкость с исследуемым раствором; 4 – подающий раствор капилляр; 5 – отбирающий раствор капилляр; 6 – поляризующие платиновые электроды; 7 – капилляры Луггина–Габера; 8 – источник постоянного тока; 9 – милливольтметр; 10 – хлорсеребряные электроды.

понентов в верхней полуячейке ВМД. Для катионообменной мембраны эта полуячейка являлась катодной камерой, для анионообменной мембраны – анодной камерой.

Расчет эффективных чисел переноса ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  проводился по уравнению:

$$T_j = \frac{(c_j - c_j^0)VF}{I} \quad (j = \text{Na}^+, \text{NO}_3^-), \quad (7)$$

где  $c_j$  – концентрация электролита на выходе из верхней полуячейки, моль/л;  $c_j^0$  – концентрация исходного раствора моль/л;  $V$  – объемная скорость раствора, л/с;  $I$  – сила тока, А.

Эффективные числа переноса по бору  $T_B$  определялись по значениям суммарной концентрации борной кислоты и боратов  $c_B$ .

$$T_B = \frac{(c_B - c_B^0)VF}{I}, \quad (8)$$

где  $c_B$  – суммарная концентрация соединений бора на выходе из верхней полуячейки, моль/л;  $c_B^0$  – концентрация соединений бора в исходном растворе моль/л.

Уравнение (8) учитывает электродиффузионный перенос анионов бора и диффузионный перенос борной кислоты.

Концентрации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  в растворе контролировалась с помощью ионного хроматографа “Стайер” производства АО “Аквилон”. Нижний предел обнаружения для ионов натрия и нитрат-ионов составляет 0.10 мг/л. Суммарное содержание всех форм борной кислоты ( $c_B$ ) определялось методом потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора Mettler toledo EasyPlus. Пробу анализируемого раствора в зависимости от кислотности доводили до pH 7.0 0.1 М раствором гидроксида натрия или азотной кислоты, добавляли избыток сорбита для перевода борной кислоты в более сильную кислоту [44], и оттитровывали 0.1 М NaOH.

Исследование проводилось в смешанных растворах  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$  при значениях pH 5.5 и pH 9.5. Как видно из рис. 1 при pH 5.5 борная кислота в растворе находится в молекулярной форме, при pH 9.5 доминирующей формой является тетрагидроксидборат  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . В соответствии с особенностями проведения измерений методом вра-

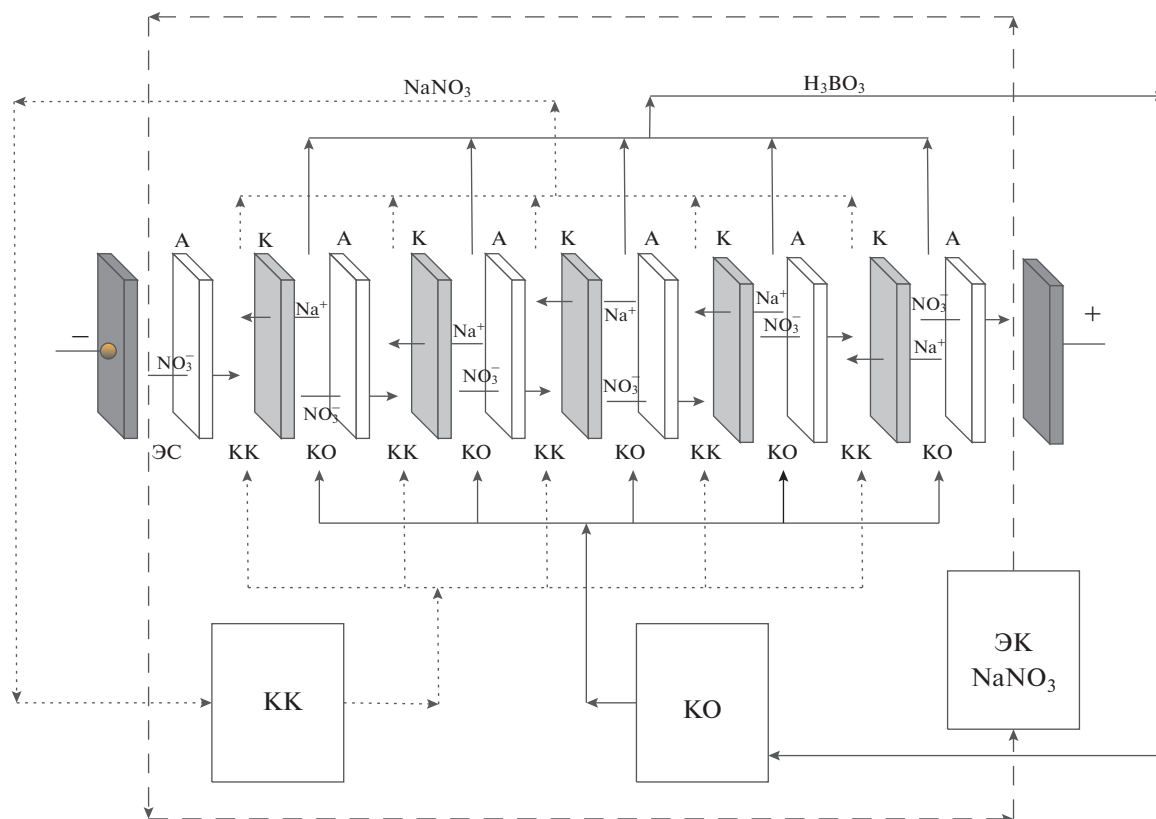


Рис. 3. Схема электродиализной ячейки: А — анионообменная мембрана; К — катионообменная мембрана; КО — камера обессоливания; КК — камера концентрирования; ЭК — электродная камера.

шающегося мембранного диска была выбрана фиксированная концентрация нитрата натрия 0.01 М для обеспечения достаточной электропроводности в системе. Нижняя граница концентрации борной кислоты 0.005 М обусловлена пределом обнаружения борной кислоты методом титрования.

Исследование процесса электродиализного разделения 0.15 М нитрата натрия и 0.75 М борной кислоты проводилось на электродиализаторе с мембранами Ralex CMH и Ralex AMH. Раствор такого состава образуется при переработке отходов атомной промышленности методом биполярного электродиализа [45]. Электродиализатор состоял из 5 парных камер, образованных катионообменными и анионообменными мембранами  $0.05 \text{ м} \times 0.2 \text{ м} = 0.01 \text{ м}^2$ . Расстояние между мембранами задавалось сетчатой прокладкой толщиной 0.9 мм. Схема электродиализатора и направление потоков ионов показаны на рис. 3.

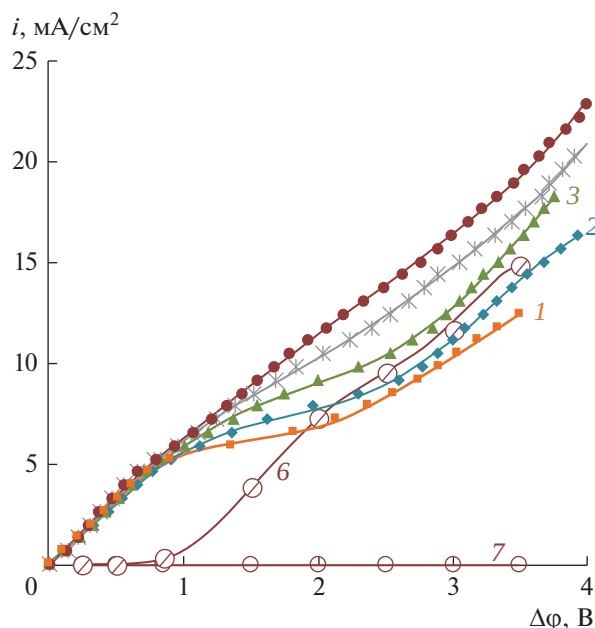
Процесс электродиализного разделения проводился в потенциометрическом режиме. Напряжение варьировали от 2 до 6 В на парную камеру электродиализного аппарата. Данный рабочий диапазон был выбран так как при напряжении меньше 2 В будет наблюдаться низкая интенсив-

ность массопереноса, свыше 6 В наблюдается значительный омический нагрев. При этом использовался источник тока GPR-7510HD, производства GW Instek. Гидравлический режим процесса электродиализа — циркуляционный, обеспечивался перестальтическим многоканальным насосом Heidolph Pumpdrive 5101. Контроль за ходом процесса проводился путем химического анализа растворов рабочих камер электродиализатора.

Для оценки эффективности электродиализного разделения  $\text{NaNO}_3$  и борной кислоты рассчитывался коэффициент специфической селективности:

$$P_{\text{B}/\text{NaNO}_3} = P_{\text{B}/\text{Na}^+}^{\text{K}} + P_{\text{B}/\text{NO}_3^-}^{\text{A}} = \frac{j_{\text{B}} C_{\text{NaNO}_3}}{j_{\text{NaNO}_3} C_{\text{B}}}, \quad (9)$$

где  $P_{\text{B}/\text{Na}^+}^{\text{K}}$  и  $P_{\text{B}/\text{NO}_3^-}^{\text{A}}$  — коэффициенты специфической селективности катионообменной и анионообменной мембраны;  $j_{\text{B}}$  — суммарный поток борной кислоты и анионов бора, моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ );  $j_{\text{NaNO}_3}$  — поток нитрата натрия, моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ );  $C_{\text{B}}$  и  $C_{\text{NaNO}_3}$  — текущие концентрации на входе камер обессоливания электродиализатора, моль/л.



**Рис. 4.** Общие (1–5), парциальные по ионам  $H^+$  (6) и борной кислоте (7) ВАХ катионообменной мембраны Ralex CMH в растворах: 1 – 0.01 M  $NaNO_3$ ; 2 – 0.01 M  $NaNO_3 + 0.005$  M  $H_3BO_3$ ; 3 – 0.01 M  $NaNO_3 + 0.01$  M  $H_3BO_3$ ; 4 – 0.01 M  $NaNO_3 + 0.02$  M  $H_3BO_3$ ; 5 – 0.01 M  $NaNO_3 + 0.05$  M  $H_3BO_3$ ; Парциальные ВАХ по катионам водорода (кривая 6) и бору (кривая 7) для раствора 0.01 M  $NaNO_3 + 0.05$  M  $H_3BO_3$  с максимальным содержанием борной кислоты. Скорость вращения ВМД  $\omega = 100$  об./мин, значения pH 5.5 растворов поддерживались постоянным.

Потери борной кислоты  $\omega$  и степень обессоливания раствора по нитрату натрия  $\alpha$  при электродиализной переработке раствора рассчитывали по соотношению:

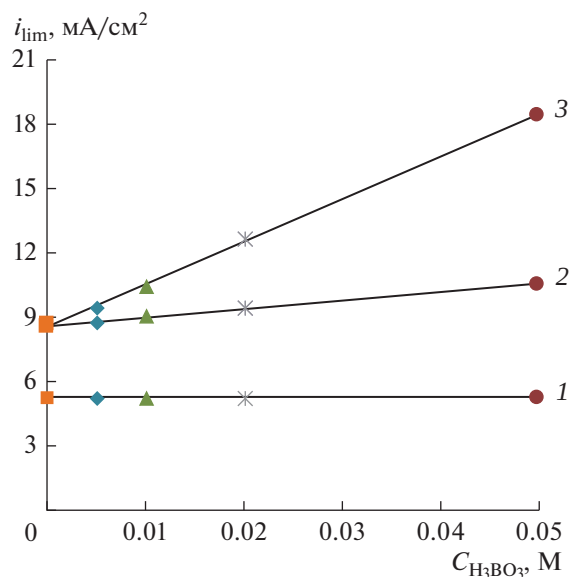
$$\omega = \frac{C_{H_3BO_3}^{in} - C_{H_3BO_3}^{fin}}{C_{H_3BO_3}^{in}} \times 100\%, \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{C_{NaNO_3}^{in} - C_{NaNO_3}^{fin}}{C_{NaNO_3}^{in}} \times 100\%, \quad (11)$$

где  $C_i^{in}$  – начальная концентрация борной кислоты или нитрата натрия соответственно, в камере обессоливания, моль/л;  $C_i^{fin}$  – конечная концентрация борной кислоты или нитрата натрия, в камере обессоливания, моль/л.

Удельные энергозатраты ( $W$ , Вт ч/моль) на проведение электродиализной переработки по переносу 1 моль нитрата натрия в процессе разделения рассчитывались по формуле (12):

$$W = \frac{U \int_0^t Idt}{\Delta n_{NaNO_3}}, \quad (12)$$



**Рис. 5.** Зависимость плотности предельного тока мембран Ralex от концентрации борной кислоты в растворе 0.01 M  $NaNO_3$  при различных pH: 1 – мембрана Ralex CMH pH 5.5; 2 – мембрана Ralex AMH pH 5.5; 3 – мембрана Ralex AMH pH 9.5.

где  $U$  – напряжение на аппарате, В;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время проведения электродиализа, ч.

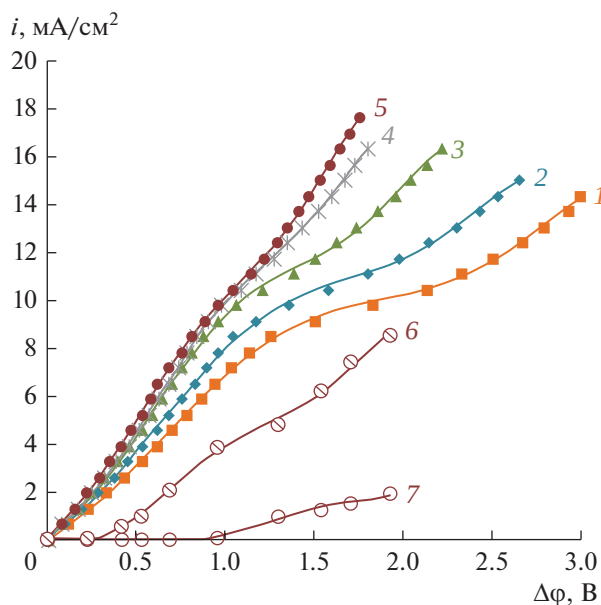
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран методом ВМД

Вольтамперные характеристики (ВАХ) катионообменной мембраны Ralex CMH при скорости вращения ВМД 100 об./мин в 0.01 M растворе  $NaNO_3$  и в смешанных растворах  $NaNO_3 + H_3BO_3$  при значениях pH 5.5 показаны на рис. 4. Как видно из диаграммы распределения для борной кислоты (рис. 1), при этом значении pH борная кислота находится в молекулярной форме  $H_3BO_3$ . Концентрация  $NaNO_3$  поддерживалась постоянной (0.01 M), а концентрация борной кислоты варьировалась в диапазоне (0–0.05 M). На этом же рисунке показаны парциальные ВАХ по борной кислоте и боратам, рассчитанные по значениям эффективных чисел переноса ( $i_B = T_B i$ ) при максимальном значении концентрации борной кислоты 0.05 M.

Анализ данных показывает, что предельная плотность тока (рис. 5) на катионообменной мембране, найденная методом касательных из ВАХ, не зависит от концентрации борной кислоты, а суммарный перенос борной кислоты и боратов во всем диапазоне плотностей тока, вследствие проявления эффекта доннановского исключения ко-

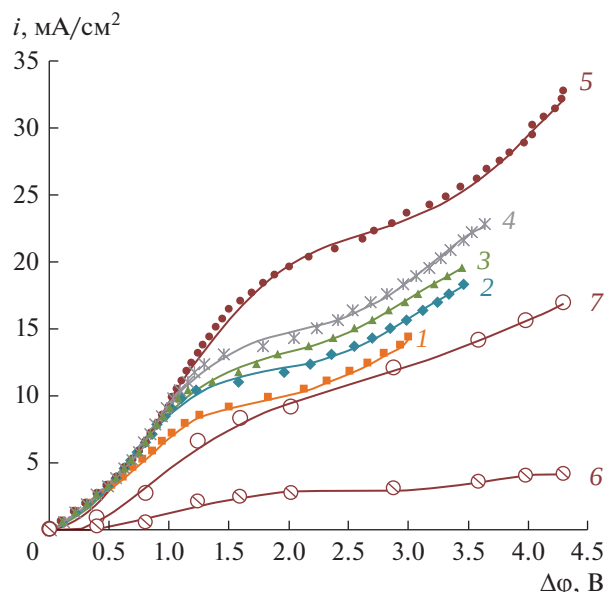




**Рис. 6.** Общие (1–5), парциальные по ионам  $\text{OH}^-$  (6) и ионам тетрабората (7) ВАХ анионообменной мембраны Ralex AMH в растворах: 1 – 0.01 М  $\text{NaNO}_3$ ; 2 – 0.01 М  $\text{NaNO}_3$  + 0.005 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 3 – 0.01 М  $\text{NaNO}_3$  + + 0.01 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 4 – 0.01 М  $\text{NaNO}_3$  + 0.02 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 5 – 0.01 М  $\text{NaNO}_3$  + 0.05 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Парциальные ВАХ по анионам гидроксила (кривая 6) и тетрабората (кривая 7) для раствора 0.01 М  $\text{NaNO}_3$  + 0.05 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с максимальным содержанием борной кислоты. Скорость вращения ВМД  $\omega = 100$  об./мин, значения pH 5.5 растворов поддерживались постоянным.

ионов, практически отсутствует. Однако, форма ВАХ зависит от содержания  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в растворе. Как и многие органические кислоты [46] борная кислота является каталитически активной в реакции диссоциации воды. С ростом ее концентрации в растворе в электромембранной системе увеличивается скорость диссоциации воды, и как следствие, образуются новые переносчики электрического тока. В результате развития этих сопряженных явлений концентрационной поляризации протяженность участков предельного тока сокращается.

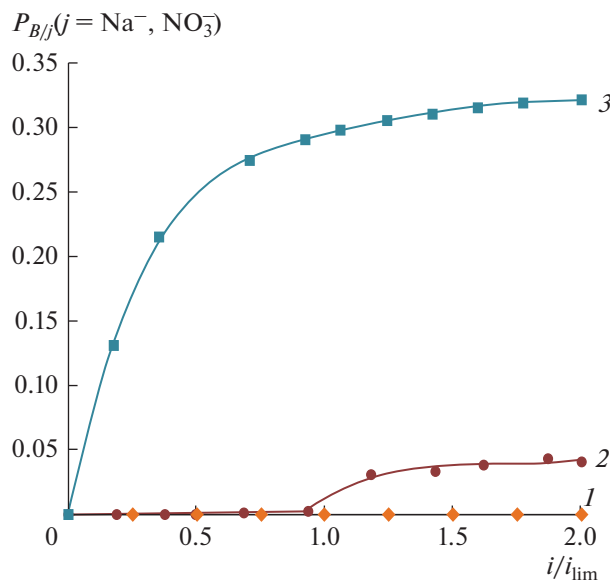
Общие и парциальные ВАХ анионообменных мембран Ralex AMH в смешанных растворах  $\text{NaNO}_3$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при значении pH 5.5 представлены на рис. 6. В силу доннановского исключения ионов  $\text{H}^+$  показатель кислотности в анионообменной мембране выше, чем в растворе, что вызывает диссоциацию борной кислоты с образованием борат-анионов в фазе мембраны. С увеличением концентрации борат-анионов в мембране ее электропроводность растет, что приводит к увеличению наклона омического участка ВАХ.



**Рис. 7.** Общие (1–5), парциальные по ионам  $\text{OH}^-$  (6) и ионам тетрабората (7) ВАХ анионообменной мембраны Ralex AMH в растворах: 1 – 0.01 М  $\text{NaNO}_3$ ; 2 – 0.01 М  $\text{NaNO}_3$  + 0.005 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 3 – 0.01 М  $\text{NaNO}_3$  + + 0.01 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 4 – 0.01 М  $\text{NaNO}_3$  + 0.02 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 5 – 0.01 М  $\text{NaNO}_3$  + 0.05 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Парциальные ВАХ по анионам гидроксила (кривая 6) и тетрабората (кривая 7) для раствора 0.01 М  $\text{NaNO}_3$  + 0.05 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с максимальным содержанием борной кислоты. Скорость вращения ВМД  $\omega = 100$  об./мин, значения pH 9.5 растворов поддерживались постоянным.

Предельный ток на анионообменной мембране практически не зависит от концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в смешанном растворе, рис. 5 (кривая 2). После достижения предельного тока на анионообменной мембране начинается перенос через нее ионов гидроксила (рис. 6). При этом pH в мембране смещается в щелочную область и начинается электродиффузионный перенос ионов гидроксила через мембрану (кривая 6). Сорбированная борная кислота при этом трансформируется в тетраборат-анионы и начинается их электродиффузионный перенос (кривая 7) совместно с ионами гидроксила через анионообменную мембрану.

В слабощелочных растворах при pH 9.5, электроперенос анионов  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  через анионообменную мембрану Ralex AMH начинается уже при низких плотностях тока рис. 7. Предельный ток в этой электромембранной системе прямо пропорционально зависит от концентрации борной кислоты (рис. 5, кривая 3). На рис. 8 представлена зависимость коэффициента специфиче-

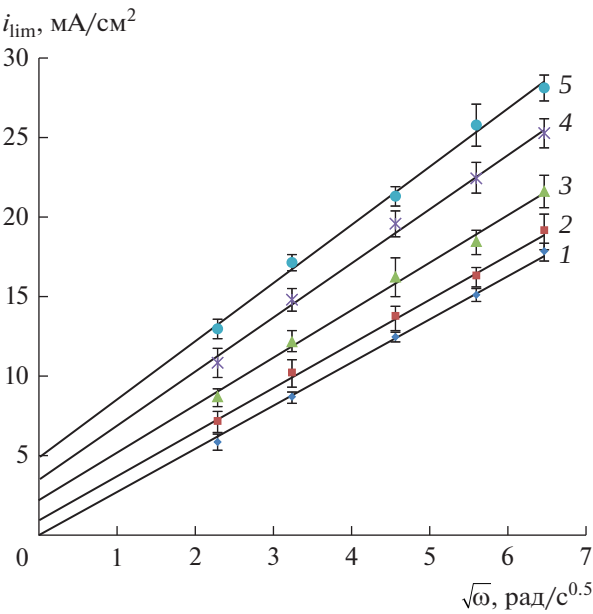


**Рис. 8.** Зависимость коэффициента специфической селективности мембран, определенных методом вращающегося мембранного диска, от отношения плотности тока к плотности предельного тока мембран Ralex при различных значениях pH: 1 – мембрана Ralex CMH pH 5.5; 2 – мембрана Ralex AMH pH 5.5; 3 – мембрана Ralex AMH pH 9.5.

ской селективности мембран от отношения тока к току предельному ( $i/i_{\text{lim}}$ ).

Зависимость предельного тока для мембраны Ralex AMH и от скорости вращения мембранного диска в исследованных растворах представлена на рис. 9.

В растворах 0.01 M NaNO<sub>3</sub> (прямая 1) зависимость  $i_{\text{lim}}$  от  $\sqrt{\omega}$  линейная и экстраполируется на значение  $i_{\text{lim}}^0 = 0$  при скорости вращения мембранного диска  $\omega = 0$ , что соответствует теории Левича. В растворах NaNO<sub>3</sub> + NaB(OH)<sub>4</sub> зависимость предельного тока на анионообменной мембране Ralex AMH от корня квадратного из скоро-



**Рис. 9.** Зависимость плотности предельного тока мембраны Ralex AMH от корня квадратного угловой скорости вращения ВМД в щелочных растворах (pH 9.5): 1 – 0.01 M NaNO<sub>3</sub>; 2 – для 0.01 M NaNO<sub>3</sub> + 0.01 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 3 – 0.01 M NaNO<sub>3</sub> + 0.02 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 4 – 0.01 M NaNO<sub>3</sub> + 0.035 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 5 – 0.01 M NaNO<sub>3</sub> + 0.05 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

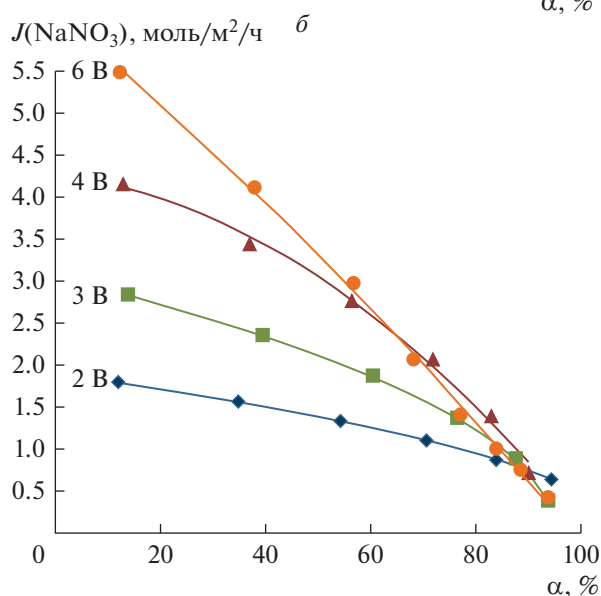
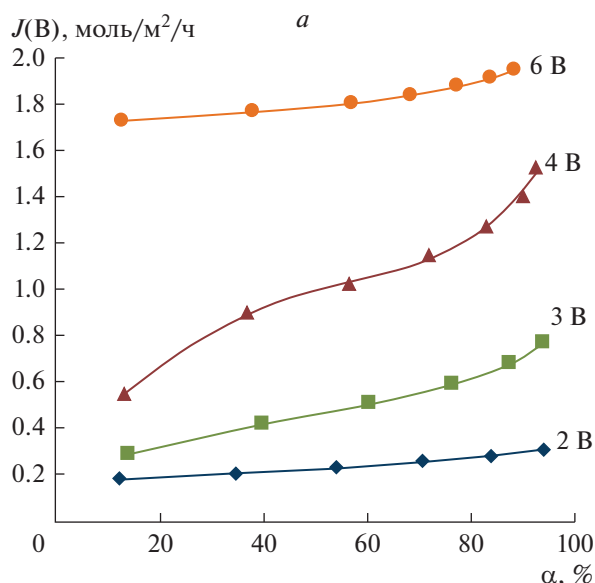
сти вращения ВМД не экстраполируется в начало координат. При  $\sqrt{\omega} = 0$ , когда толщина диффузионного слоя становится бесконечно большой (без учета естественной конвекции), значение предельного тока не равно нулю. Это не нулевое значение предельного тока  $i_{\text{lim}}^0$  в нитрат-боратных растворах увеличивается с ростом суммарной концентрации борной кислоты и тетрабората в растворе (табл. 2), и связано с наличием кинетических ограничений в системе и существованием реакционного слоя. Ранее такая закономерность наблюдалась в растворах аминокислот [47, 48] и была объяснена замедленностью протекания в электромембранной системе предшествующей химической реакции протонирования аминокислот.

Таким образом, перенос борной кислоты через анионообменную мембрану протекает по двум параллельным механизмам. Первый механизм является электродиффузионным и включает перенос через диффузионный слой и мембрану тетраборат-ионов, присутствующих в исходном равновесном растворе. Второй механизм – включает в себя замедленную химическую реакцию диссоциации борной кислоты (уравнение (1)) и последующий перенос образовавшихся тетрагидроксид-анионов.

**Таблица 2.** Значение  $i_{\text{lim}}^0$  в зависимости от суммарной концентрации борной кислоты

| $\Sigma C(\text{H}_3\text{BO}_3)$ , M | $i_{\text{lim}}^0$ , mA/cm <sup>2</sup> |
|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0.01                                  | $0.97 \pm 0.04$                         |
| 0.02                                  | $2.13 \pm 0.26$                         |
| 0.035                                 | $3.45 \pm 0.27$                         |
| 0.05                                  | $5.04 \pm 0.91$                         |



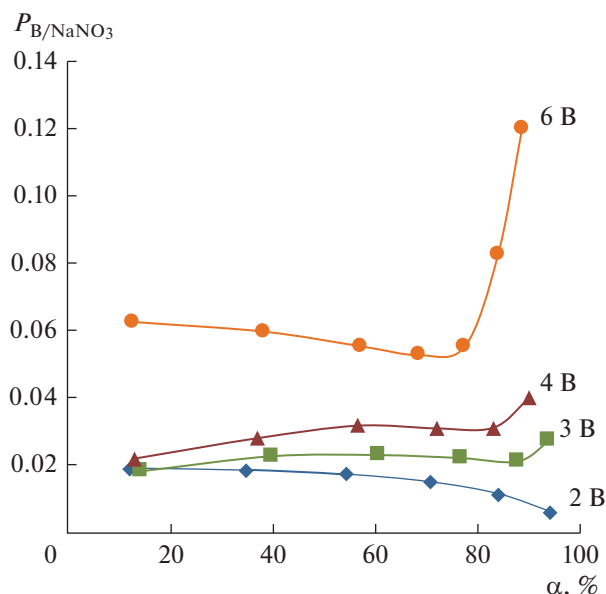


**Рис. 10.** Зависимость плотности потоков бора (а) и нитрата натрия (б) от степени обессоливания нитрата натрия  $\alpha$ . Состав исходного раствора 0.15 М нитрата натрия + 0.75 М борной кислоты при различном напряжении на электродиализаторе.

#### Исследование электродиализного разделения борной кислоты и нитрата натрия

Зависимости суммарных потоков борной кислоты и боратов  $j_B$  и потоков нитрата натрия  $j_{NaNO_3}$  от степени обессоливания исходного раствора  $\alpha$  в камерах электродиализного аппарата при различных значениях напряжения на электродиализаторе представлены рис. 10.

На рис. 11 показаны зависимости коэффициентов специфической селективности, рассчитанных по уравнению (9), от степени обессоливания



**Рис. 11.** Зависимость коэффициента специфической селективности от степени обессоливания нитрата натрия  $\alpha$  при различном напряжении на парной камере электродиализатора.

растворов.  $P_{B/NaNO_3}$ , полученные при электродиализе, близки по величине к сумме коэффициентов специфической селективности катионообменной и анионообменной мембраны, полученных методом вращающегося мембранного диска.

Из представленных данных видно, что потери борной кислоты при ее электродиализном обессоливании возрастают с увеличением напряжения на электродиализаторе и степени обессоливания  $\alpha$ . При достижении предельного тока на анионообменной мембране Ralex AMH (рис. 10а, кривые 4 и 6 В) потери борной кислоты резко возрастают, в следствие наращивания массопереноса боратов через анионообменные мембраны и протекания химической реакции диссоциации борной кислоты, механизм которых исследован в предыдущем разделе методом ВМД.

Энергозатраты на проведение процесса электродиализной очистки борной кислоты  $W$  и потери борной кислоты  $\omega$  от напряжения на парной камере при достижении  $\alpha = 90\%$  показаны на рис. 12.

Анализ данных (рис. 11 и рис. 12) показывает, электродиализная переработка раствора 0.75 М борной кислоты и 0.15 М нитрата натрия является наиболее эффективной при низком напряжении на парную камеру (2 В). Так как этот режим соответствует наименьшим значениям коэффициента специфической селективности, потерям бора  $\omega$  и энергозатратам.

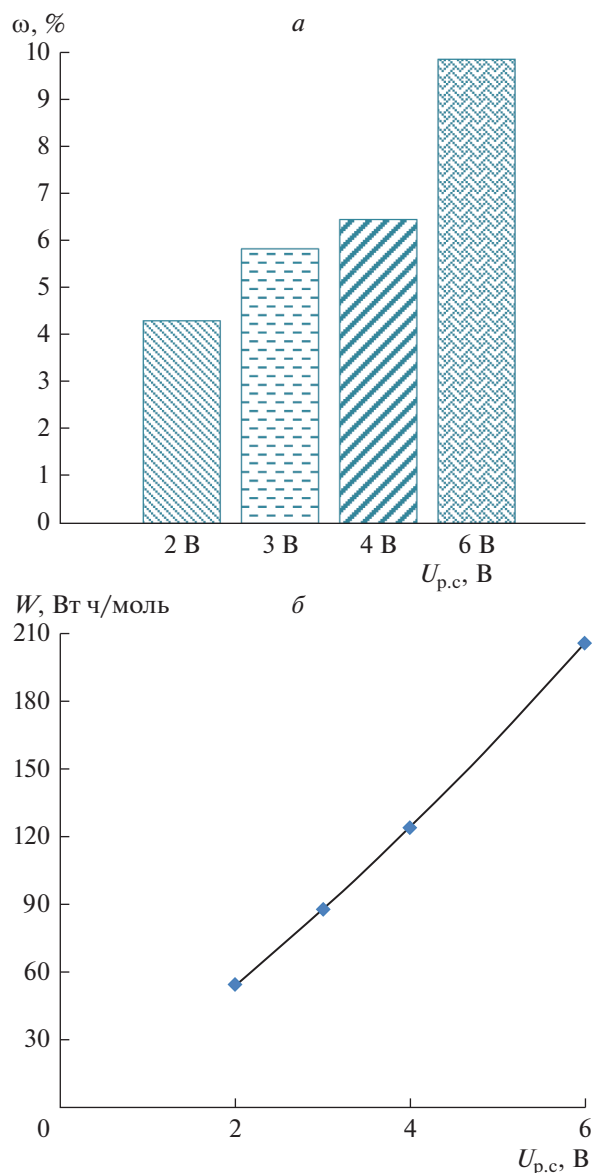


Рис. 12. Потери борной кислоты (а) и энергозатраты (б) в процессе электродиализной переработки, при  $\alpha = 90\%$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами вольтамперометрии и измерения гитторфовских чисел переноса на вращающемся мембранном диске исследованы электрохимические характеристики и специфическая селективность сильнокислотных Ralex СМН и сильноосновных Ralex АМН гетерогенных мембран в смешанных борат-нитратных растворах электролитов. Анализ общих и парциальных вольтамперных характеристик по ионам соли продуктам диссоциации воды и борат-анионам показал, что в слабых растворах (при pH 5.5), в которых борная

кислота находится в молекулярной форме, и при плотностях электрического тока меньших предельного диффузионного тока перенос  $H_3BO_3$  через катионообменную и анионообменную мембрану практически отсутствует. Проведение процесса электродиализа с мембранами Ralex СМН и Ralex АМН при этих условиях позволяет разделять борную кислоту и нитрат натрия с минимальными потерями борной кислоты. Потери борной кислоты при ее электродиализной очистке составляют около 4% (при степени очистки  $\alpha = 90\%$ ).

При достижении предельного тока на анионообменной мембране Ralex АМН начинается диссоциация воды, перенос ионов гидроксила и трансформирующихся из борной кислоты анионов тетрагидроксидбората  $B(OH)_4^-$ . Коэффициенты специфической селективности анионообменных мембран  $P_{B/NaNO_3}$  при этом возрастают почти на порядок, а потери борной кислоты при ее электродиализной очистке до 10%.

В слабощелочных растворах при pH 9.5 концентрации  $H_3BO_3$  и тетрагидроксидбората натрия одинаковы и конкурирующий электродиффузионный перенос тетрагидроксидборатов  $B(OH)_4^-$  и  $NO_3^-$  протекает во всем диапазоне исследованных плотностей тока. При этом в массопереносе через анионообменную мембрану участвуют анионы тетрагидроксидбората, присутствующие в равновесном растворе и образующиеся в ходе протекания предшествующей реакции диссоциации борной кислоты.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-13-00439, <https://rscf.ru/project/22-13-00439/>.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Intharapat P., Nakason C., Kongnoo A. // Polymer Degradation and Stability. 2016. V. 128. P. 217.
2. Ullah S., Ahmad F., Shariff A.M. et al. // Progress in Organic Coatings. 2017. V. 109. P. 70.
3. Soltani M., Shetab-Boushehri S.F., Mohammadi H. et al. // J. Medical Hypotheses and Ideas. 2013. V. 7. P. 21.
4. Hsu C.F., Lin S.Y., Peir J.J. et al. // Applied Radiation and Isotopes. 2011. V. 69. P. 1782.
5. Hernandez-Patlan D., Solis-Cruz B., Adhikari B. et al. // Research in Veterinary Sci. 2019. V. 123. P. 7.

6. Lopalco A., Lopedota A.A., Laquintana V. et al. // J. Pharm. Sci. 2020. V. 109. P. 2375.
7. Wu Z., Liu Y., Deng C. et al. // J. Energy Storage. 2020. V. 27. № 101076.
8. Badawy W.A., El-Egamy S.S. // J. Power Sources. 1995. V. 55 P. 11.
9. Campari E.G., Bianchi M., Tomesani L. // Energy Procedia. 2017. V. 126. P. 541.
10. Myerscough P.B. Eds., Nuclear physics and basic technology, Nuclear Power Generation, Elsevier, 1992. 110 p.
11. Vaghetto R., Childs M., Kee E. et al. // Progress in Nuclear Energy. 2016. V. 91. P. 302.
12. Chen X., Chen T., Li J. et al. // J. Memb. Sci. 2019. V. 579. P. 294.
13. Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Савкин А.Е., Лащенко С.М. // Атомная энергия. 2000. Т. 89. С. 365. (англоязычная версия: Dmitriev S.A., Lifanov F.A., Savkin A.E., Laschenov S.M. Rus. J. Atomic Energy. V. 9. P.365.).
14. Wolska J., Bryjak M. // Desalination. 2013. V. 310. P. 18–24.
15. Hussain A., Sharma R., Minier-Matar J. et al. // J. Wat. Proc. Engin. 2019. V. 32. № 100906.
16. Arias M.F.Ch., Bru L.V., Rico D.P., Galvañ P.V. // Desalination. 2011. V. 278. P. 244.
17. Kalaitzidou K., Tzika A.M., Simeonidis K., Mitrakas M. // Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 27599.
18. Ryosuke A., Yoshihiro F., Shintaro K. et al. Пат. Republic of Korea. № KR20140031195A, заявл. 16.02.2013; опублик. 12.03.2014.
19. Guihua D. Пат. China. № CN101003375A, заявл. 19.01.2007; опублик. 25.07.2005.
20. Valdez S., Orce A., Flores H., Mattenella L. // In. J. Mineral Processing. 2014. V. 133. P. 23.
21. Bártošová Š., Kůs P., Skala M., Vonková K. // Nuclear Engineering and Design. 2016. V. 300. P. 107.
22. Bornemissza E., Kis E., Kubo S. et al. Пат. German Democratic Republic. № DD 259274A1, заявл. 13.05.1985; опублик. 17.08.1988.
23. Иваненко В.И., Седнева Т.А., Локишин Э.П., Корнейков Р.И. Пат. РФ № 2652978, заявл. 12.04.2017; опублик. 04.05.2018.
24. Emeléus H.J., Sharpe A.G. Eds., In Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. N.Y.: Academic Press, 1982. 372 p.
25. Edwards J.O., Morrison G.C., Ross V.F., Schultz J.W. // J. American Chemical Society. 1955. V. 77. P. 266.
26. Zhou Y., Fang C., Fang Y., Zhu F. // Spectrochimica Acta — Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. V. 83. P. 82–87.
27. Melnyk L., Goncharuk V., Butnyk I. et al. // Desalination. 2005. V. 185. P. 147.
28. Białek R., Mitko K., Dydo P., Turek, M. // Desalination. 2014. V. 342. P. 29.
29. Dydo P., Turek M. // Desalination. 2014. V. 342. P. 35.
30. Mel'nik L.A., Butnik I.A., Goncharuk V.V. // J. Water Chem. Technol. 2008. V. 30. P. 167.
31. Dydo P. // J. Memb. Sci. 2012. V. 407–408. P. 202.
32. Dydo P. // Desalination. 2013. V. 310. P. 43.
33. Goli E., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. et al. // Anal. Chem. 2010. V. 82. P. 8438.
34. Melnik L., Vysotskaja O., Kornilovich B. // Desalination. 1999. V. 124. P. 125.
35. Kabay N., Arar O., Acar F. et al. // Desalination. 2008. V. 223. P. 63.
36. Yazicigil Z., Oztekin Y. // Desalination. 2006. V. 190. P. 71.
37. Ayyildiz H.F., Kara H. // Desalination. 2005. V. 180. P. 99.
38. Turek M., Bandura B., Dydo P. // Desalination. 2008. V. 223. P. 119.
39. Product data sheet Ralex® Membrane CMH PES: <https://www.mega.cz/files/datasheet/MEGA-RALEX-CMH-PES-en.pdf>. Дата обращения: 07.09.2022.
40. Product data sheet Ralex® Membrane AMH PES: <https://www.mega.cz/files/datasheet/MEGA-RALEX-AMH-PES-en.pdf>. Дата обращения: 07.09.2022.
41. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В., Ловцов Е.Г. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 155. (англоязычная версия: Zabolotskii V.I., Sharafan M.V., Sheldeshov N.V., Lovtsov E.G. // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. P. 141.)
42. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Бугаков В.В. // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 1252. (англоязычная версия: Sharafan M.V., Zabolotskii V.I., Bugakov V.V. // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. P. 1162.)
43. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 700 с. (англоязычная версия: Levich V.G., Physico-chemical hydrodynamics. Moscow: Fizmatgiz, 1959. 700 p.)
44. ГОСТ 14021.1-78. Ферробор. Методы определения бора.
45. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2021. Т. 57. С. 96. (англоязычная версия: Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I. // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. P. 122.)
46. Simons R. // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. P. 151.
47. Загородных Л.А., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Аристов И.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 68. (англоязычная версия: Zagorodnykh L.A., Bobreshova O.V., Kulintsov P.I., Aristov I.V. // Russ. J. Electrochem. 2006. V. 42. P. 59.)
48. Загородных Л.А., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Аристов И.В. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 310. (англоязычная версия: Zagorodnykh L.A., Bobreshova O.V., Kulintsov P.I., Aristov I.V. // Russ. J. Electrochem. 2005. V. 41. P. 275.)

## Electrochemical Properties and Specific Selectivity of Ion-Exchange Membranes in Borate-Nitrate Electrolyte Solutions

V. I. Zabolotsky<sup>1, \*</sup>, N. A. Romanyuk<sup>1, \*\*</sup>, and S. A. Loza<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: vizab@chem.kubsu.ru*

<sup>\*\*</sup>*e-mail: romanyuknazar@mail.ru*

Electrochemical characteristics of heterogeneous cation- and anion-exchange Ralex membranes and the mechanism of transfer of ions of salt, boric acid and its anions through membranes at different pH values were investigated by the method of rotating membrane disk (RMD). It is shown that boric acid is transported mainly through an anion exchange membrane. At pH 9.5, the limiting stage of anion transfer through the anion exchange membrane is the reaction of tetrahydroxyborate  $B(OH)_4^-$  anion formation. The study of the electrodialysis separation of a solution of sodium nitrate and boric acid showed that the electrodialysis method makes it possible to effectively separate the components of the mixture, while the value of the specific selectivity coefficient  $P_{B/NaNO_3} = (0.02-0.06)$ , depending on the voltage on the electrodialyzer.

**Keywords:** boric acid, rotating membrane disk, electrodialysis, selectivity