



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.183.12:541.135

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12220>**Влияние природы соли органической кислоты на вольтамперные характеристики и спектры электрохимического импеданса анионообменных мембран**

Т. В. Карпенко✉, В. В. Шраменко, Н. В. Шельдешов

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар 350040, Российская Федерация**Аннотация**

Для совершенствования процессов получения и выделения органических кислот из растворов необходимо понимание процессов, протекающих на гетерогенных и гомогенных анионообменных мембранах, находящихся в контакте с растворами солей органических кислот в условиях протекания через мембранную систему электрического тока. Целью данного исследования являлось изучение влияния натриевых солей уксусной, малоновой и лимонной кислот на вольтамперные характеристики (ВАХ) и спектры электрохимического импеданса (ЭХИ) гетерогенных и гомогенных анионообменных мембран.

Исследованы гетерогенная Ralex AMH (Mega, Чехия) и гомогенная Lancytom® АНТ (LANRAN, Китай) мембраны, находящиеся в контакте с 0.1 моль-экв/л растворами средних и кислых натриевых солей уксусной, малоновой и лимонной кислот. В растворах средних солей ВАХ обеих мембран имеют вид, традиционный для растворов минеральных солей, за исключением гомогенной мембраны Lancytom® АНТ в растворе малоната натрия. В последнем случае и в растворах кислых солей этих кислот ВАХ обеих мембран при токах меньше предельного имеют нелинейный вид. Это вызвано протеканием реакций переноса протона между молекулами воды и карбоксильными группами анионов кислот или молекулами кислот и приводит к возрастанию на много порядков константы скорости диссоциации молекул воды в растворах солей органических кислот. Частотные спектры ЭХИ позволяют по появлению дополнительных полуокружностей в спектрах судить о возникновении новых процессов в мембранной системе при протекании через неё электрического тока.

В большинстве случаев результаты импедансных измерений исследованных систем согласуются с результатами вольтамперометрии, однако на частотных спектрах гетерогенной мембраны процессы протонирования – депротонирования в растворе с участием анионов органических кислот не находят отражения. Возможно, эта особенность вызвана большей интенсивностью электроконвекции около поверхности гетерогенных анионообменных мембран, чем в случае гомогенных анионообменных мембран.

Ключевые слова: анионообменная мембрана, вольтамперометрия, импедансметрия, органическая кислота, реакция протонирования-депротонирования

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00660, <https://rscf.ru/project/23-23-00660/>

Для цитирования: Карпенко Т. В., Шраменко В. В., Шельдешов Н. В. Влияние природы соли органической кислоты на вольтамперные характеристики и спектры электрохимического импеданса анионообменных мембран. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 447–455. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12220>

For citation: Karpenko T. V., Shramenko V. V., Sheldeshov N. V. Influence of the nature of the organic acidic salt on the current-voltage characteristics and electrochemical impedance spectra of anion-exchange membranes. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 447–455. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12220>

✉ Карпенко Татьяна Валерьевна, e-mail: tany1328@mail.ru

© Карпенко Т. В., Шраменко В. В., Шельдешов Н. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последние годы катионо- и анионообменные мембраны всё более широко применяются в мембранных технологиях получения органических кислот [1, 2, 3, 4, 5, 6]. В ферментационных растворах эти кислоты в основном находятся в виде средних солей. Перед получением органических кислот электродиализом с биполярными мембранами их средние соли концентрируются традиционным электродиализом. При этом анионы кислот переносятся из ферментационного раствора в камеру концентрирования через анионообменные мембраны. Анионообменные мембраны используются на стадии получения органических кислот из их солей [7] без предварительного концентрирования солей для выделения анионов органических кислот из смесей с минеральными солями [8, 9] и разделения смесей органических кислот [10].

Исследованию переноса органических кислот через анионообменные мембраны, а также их электрохимических характеристик в растворах этих кислот, посвящено большое число публикаций [11–21]. Исследовался перенос индивидуальных кислот через анионообменные мембраны [11, 12], формирование предельного состояния в системе с анионообменной мембраной [13, 14], находящейся в контакте с раствором органической кислоты. Кроме того исследовались сорбционные, диффузионные характеристики и электропроводность анионообменных мембран в растворах органической кислоты [15], влияние pH раствора на селективность [16] анионообменной мембраны по отношению к органическим кислотам.

Большая часть органических кислот являются многоосновными. При конверсии их средних солей в кислоты электродиализом с биполярными мембранами, а также в электродиализных аппаратах для разделения и очистки органических кислот в камерах аппаратов на промежуточных стадиях процесса образуется смесь кислых солей этих кислот. Химические реакции протонирования-депротонирования с участием кислых солей органических кислот, которые протекают в диффузионных слоях около анионообменных мембран [17–21], также влияют на электрохимические характеристики мембран и требуют дополнительного исследования. Большинство этих работ посвящено исследованию систем с гомогенными анионообменными мембранами, однако гетерогенные анионообменными мембраны также могут применяться в процессах переработки растворов, содержащих соли органических кислот.

Исследование таких мембранных систем необходимо с точки зрения расширения области применения мембранных технологий для получения органических кислот и выделения их из смесей.

Основными методами, которые используются для исследования процессов, протекающих в мембранных системах, содержащих соли органических кислот, являются вольтамперометрия и метод частотного спектра электрохимического импеданса. Эти методы позволяют получить информацию о процессах, протекающих в системах с анионообменными мембранами в зависимости от плотности электрического тока, протекающего через исследуемую мембрану.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование влияния природы соли органической кислоты – уксусной, малоновой и лимонной – на вольтамперные характеристики и спектры электрохимического импеданса гетерогенных и гомогенных анионообменных мембран.

2. Экспериментальная часть

В качестве исследуемых анионообменных мембран использовались гетерогенная Ralex AMH (Mega, Чехия) [22] и гомогенная Lancyтом® АНТ (LANRAN, Китай) [23] мембраны. Мембрана Ralex AMH содержит сильноосновные четвертичные аммониевые группы, армируется полиэфирсульфоном. Толщина мембраны в набухшем состоянии составляет около 700 мкм, она устойчива в кислотах и щелочах в диапазоне pH 0–10. Мембрана Lancyтом® АНТ устойчива в концентрированных растворах кислот и щелочей в диапазоне pH 0–14, является термостабильной и сохраняет свои свойства при температурах ниже 60 °С. Толщина мембраны в набухшем состоянии составляет 220 мкм.

Для определения значения предельного электродиффузионного тока на анионообменных мембранах Ralex AMH и Lancyтом® АНТ в растворах солей органических кислот и изучения механизмов процессов, протекающих на исследуемых мембранах в различных токовых режимах, были измерены гальванодинамические вольтамперные характеристики мембран и частотные спектры электрохимического импеданса. В процессе измерений мембраны находились в контакте с 0.1 моль-экв/л растворами средних и кислых натриевых солей уксусной, малоновой и лимонной кислот.

Исследование проводили в электрохимической ячейке, образованной исследуемой анионообменной мембраной (Ralex AMH или Lancyтом®

АНТ) и расположенными по обе стороны от нее катионообменными мембранами Ralex CMH (рис. 1).

Рабочая площадь исследуемой анионообменной мембраны равнялась 0.60 см². Линейная скорость растворов в каждой камере составляла 0.06 см/с. При измерении использовались стандартные хлорид-серебряные электроды, соединенные с капиллярами, расположенными по обе стороны от исследуемой мембраны.

Измерения вольтамперных характеристик исследуемых анионообменных мембран проводили в гальванодинамическом режиме при скорости развертки $2 \cdot 10^{-5}$ А/с и температуре 25 ± 1 °С с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB 100N.

Предельные плотности тока по ВАХ находили методом касательных, проведенных к омическому участку ВАХ и последующему участку в точке перегиба кривой [24].

Спектры электрохимического импеданса мембран измерялись после установления стационарного состояния при температуре 25 ± 1 °С при помощи потенциостата-гальваностата AUTOLAB-100N с модулем измерения импеданса FRA32M. Измерения проводились в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц, распределенных равномерно в логарифмическом масштабе. Амплитуда измерительного переменного тока составляла не более 50 мВ.

3. Результаты и обсуждение

Вольтамперные характеристики гетерогенной анионообменной мембраны Ralex AMH в растворах средних солей уксусной, малоновой и лимонной кислот имеют традиционный вид с хорошо выраженным участком предельного тока (рис. 2). Вольтамперные характеристики гомо-

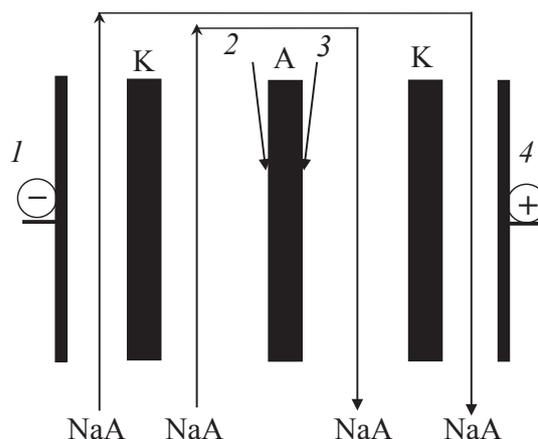


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для измерения вольтамперных характеристик и частотных спектров электрохимического импеданса исследуемых анионообменных мембран в растворах солей уксусной, малоновой и лимонной кислот. А – исследуемая анионообменная мембрана; К – вспомогательные катионообменные мембраны Ralex CMH; 1 и 4 – электроды, поляризующие исследуемую мембрану по постоянному и переменному току; 2 и 3 – стандартные хлорид-серебряные электроды для измерения разности потенциалов на мембране

генной анионообменной мембраны Lancyтом® АНТ имеют традиционный вид только в растворах средних солей уксусной и лимонной кислот (рис. 3а, 3в). В растворе малоната натрия (средняя соль) участок допредельного тока не линейен (рис. 3б). Такие же нелинейные участки при токах меньше предельных имеют вольтамперные характеристики обеих мембран в растворах кислых солей малоновой и лимонной кислот (рис. 2б, 2в и 3б, 3в). Эти особенности могут объясняться протеканием в растворе реакций протонирования-депротонирования с участи-

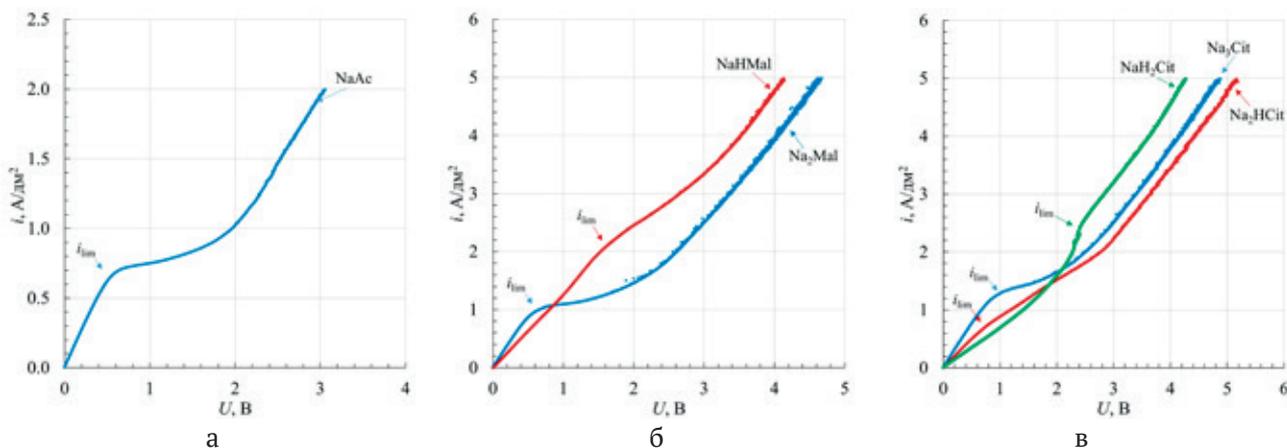


Рис. 2. Вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex AMH в 0.1 моль-экв/л растворах солей уксусной (а), малоновой (б) и лимонной кислот (в)

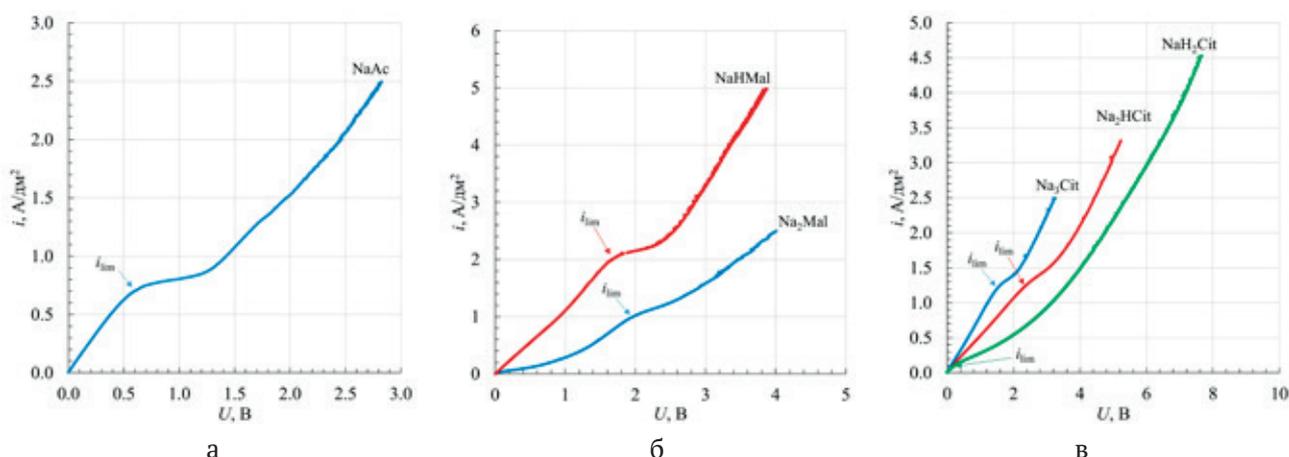


Рис. 3. Вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Lancyтом® АНТ в 0.1 моль-экв/л растворах солей уксусной (а), малоновой (б) и лимонной кислот (в)

ем анионов кислых солей [18, 19, 21]. Механизм этих реакций такой же, который впервые был предложен для системы «мембрана – раствор» [25]. Увеличение скорости диссоциации молекул воды на много порядков в таких системах в [25] объясняется протеканием реакций переноса протона между молекулами воды и ионогенными группами соединений, находящихся в растворах, или ионогенными группами мембран. Применительно для уксусной, малоновой и лимонной кислот, а также их солей в водных

растворах, механизм диссоциации молекул воды соответствует уравнениям (1)–(12) (табл. 1–3).

Константы равновесия реакций $K_1 - K_{12}$ взяты из [26], константы скорости обратных реакций (k_{-1} и k_{-12}) взяты из [27, 28]. Анализ этих уравнений показывает, что лимитирующими стадиями реакции диссоциации молекул воды с участием анионов уксусной, малоновой и лимонной кислот являются реакции (2), (4), (6), (8), (10) и (12) с константами скоростей 5.75, 0.0676, 49.0, 0.135, 5.75 и 245 с^{-1} соответственно. Эти константы на

Таблица 1. Реакции переноса протона в растворе уксусной кислоты

Реакции переноса протона	Константы равновесия реакций	Константы скорости реакций	
$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_1 = 1.74 \cdot 10^{-5}$ моль/л	$k_1 = 8.7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	(1)
		$k_{-1} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	
$\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{HAc} + \text{OH}^-$	$K_2 = 5.75 \cdot 10^{-10}$ моль/л	$k_2 = 5.75 \text{ с}^{-1}$	(2)
		$k_{-2} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	

Таблица 2. Реакции переноса протона в растворе малоновой кислоты

Реакции переноса протона	Константы равновесия реакций	Константы скорости реакций	
Первая ступень диссоциации			
$\text{H}_2\text{Mal} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} \text{HMal}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_3 = 1.479 \cdot 10^{-3}$ моль/л	$k_3 = 7.39 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$	(3)
		$k_{-3} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	
$\text{HMal}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} \text{H}_2\text{Mal} + \text{OH}^-$	$K_4 = 6.761 \cdot 10^{-12}$ моль/л	$k_4 = 0.0676 \text{ с}^{-1}$	(4)
		$k_{-4} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	
Вторая ступень диссоциации			
$\text{HMal}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} \text{Mal}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_5 = 2.042 \cdot 10^{-6}$ моль/л	$k_5 = 1.02 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	(5)
		$k_{-5} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	
$\text{Mal}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-6}]{k_6} \text{HMal}^- + \text{OH}^-$	$K_6 = 4.90 \cdot 10^{-9}$ моль/л	$k_6 = 49.0 \text{ с}^{-1}$	(6)
		$k_{-6} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	

Таблица 3. Реакции переноса протона в растворе лимонной кислоты

Реакции переноса протона	Константы равновесия реакций	Константы скорости реакций	
Первая ступень диссоциации			
$H_3Cit + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-7}]{k_7} H_2Cit^- + H_3O^+$	$K_7 = 7.413 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$k_7 = 3.71 \cdot 10^7$ с ⁻¹ $k_{-7} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(7)
$H_2Cit^- + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-8}]{k_8} H_3Cit + OH^-$	$K_8 = 1.349 \cdot 10^{-11}$ моль/л	$k_8 = 0.135$ с ⁻¹ $k_{-8} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(8)
Вторая ступень диссоциации			
$H_2Cit^- + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-9}]{k_9} HCit^{2-} + H_3O^+$	$K_9 = 1.738 \cdot 10^{-5}$ моль/л	$k_9 = 8.69 \cdot 10^5$ с ⁻¹ $k_{-9} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(9)
$HCit^{2-} + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-10}]{k_{10}} H_2Cit^- + OH^-$	$K_{10} = 5.751 \cdot 10^{-10}$ моль/л	$k_{10} = 5.75$ с ⁻¹ $k_{-10} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(10)
Третья ступень диссоциации			
$HCit^{2-} + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-11}]{k_{11}} Cit^{3-} + H_3O^+$	$K_{11} = 4.074 \cdot 10^{-7}$ моль/л	$k_{11} = 2.04 \cdot 10^4$ с ⁻¹ $k_{-11} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(11)
$Cit^{3-} + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-12}]{k_{12}} HCit^{2-} + OH^-$	$K_{12} = 2.45 \cdot 10^{-8}$ моль/л	$k_{12} = 245$ с ⁻¹ $k_{-12} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(12)

много порядков больше, чем константа скорости диссоциации молекул воды в чистой воде, равная $2.5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Вследствие этого скорость реакции диссоциации молекул воды в диффузионных слоях мембранных систем значительно превышает скорость диссоциации воды в чистой воде. Конечно, в точном варианте расчёта скорости диссоциации воды в рассматриваемых системах необходимо учитывать не только константы скоростей, но и концентрации анионов и молекул кислот.

При токах, превышающих предельный ток в мембранных системах, на поверхности анионообменных мембран с высокой скоростью про-

текает реакция диссоциации молекул воды. Это приводит к повышению напряжения на мембране, и на вольтамперной характеристике становятся незаметны вклады от реакций с участием анионов кислот, протекающих в прилегающем к мембране растворе.

Несмотря на то, что при токах, меньших предельных, в системе «Ralex АМН – раствор кислой соли» протекают реакции протонирования – депротонирования с участием анионов органических кислот, это не находит отражения в частотных спектрах импеданса гетерогенной мембраны Ralex АМН (рис. 4, 5). В них в диапазоне

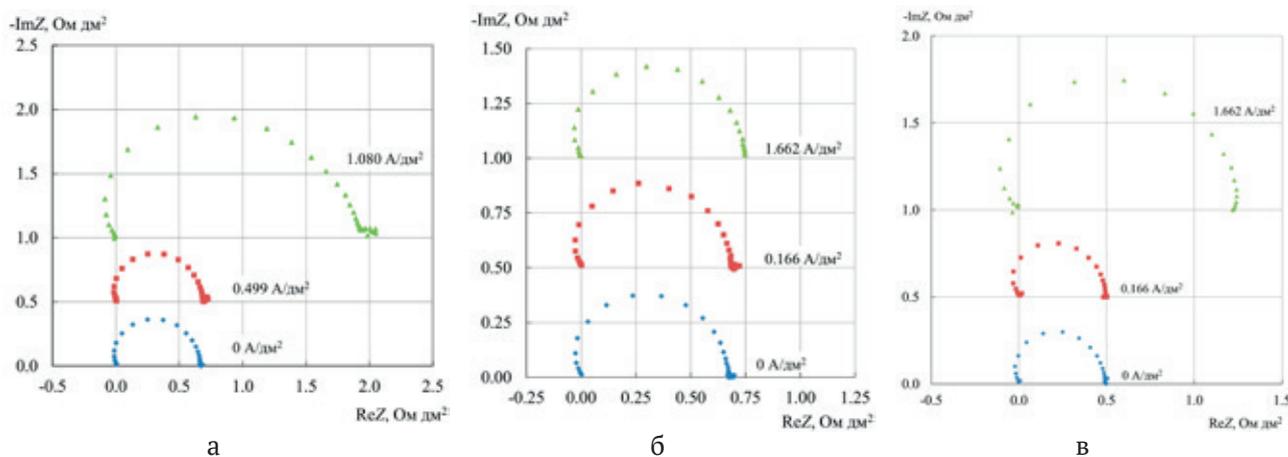


Рис. 4. Частотные спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны Ralex АМН в 0.1 моль-экв/л растворах NaAc (а), Na₂Mal (б) и NaHMal (в)

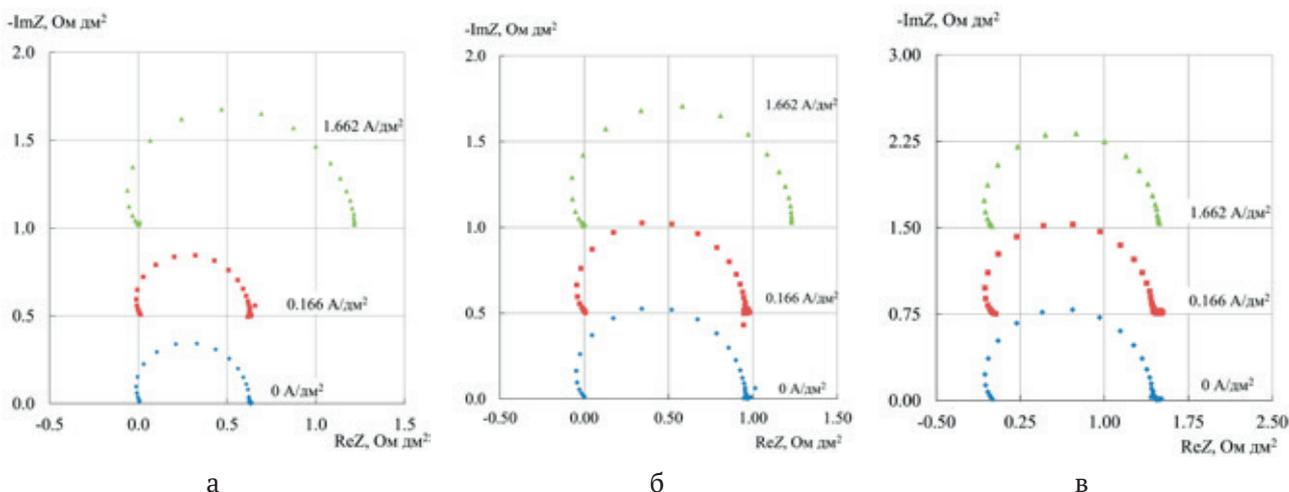


Рис. 5. Частотные спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны Ralex АМН в 0.1 моль-экв/л растворах Na_3Cit (а), Na_2HCit (б) и NaH_2Cit (в)

частот 0.1 Гц – 1 МГц присутствует только одна искажённая полуокружность. Возможно, что появление в таких же случаях дополнительных полуокружностей в системе с гомогенной мембраной Lancyтом® АНТ (рис. 6, 7) вызвано более интенсивной электроконвекцией, возникающей

на поверхности гетерогенной анионообменной мембраны при протекании через неё электрического тока [29, с. 240].

В области допредельных плотностей тока на поверхности мембраны Lancyтом® АНТ в растворах Na_2Mal протекают процессы протони-

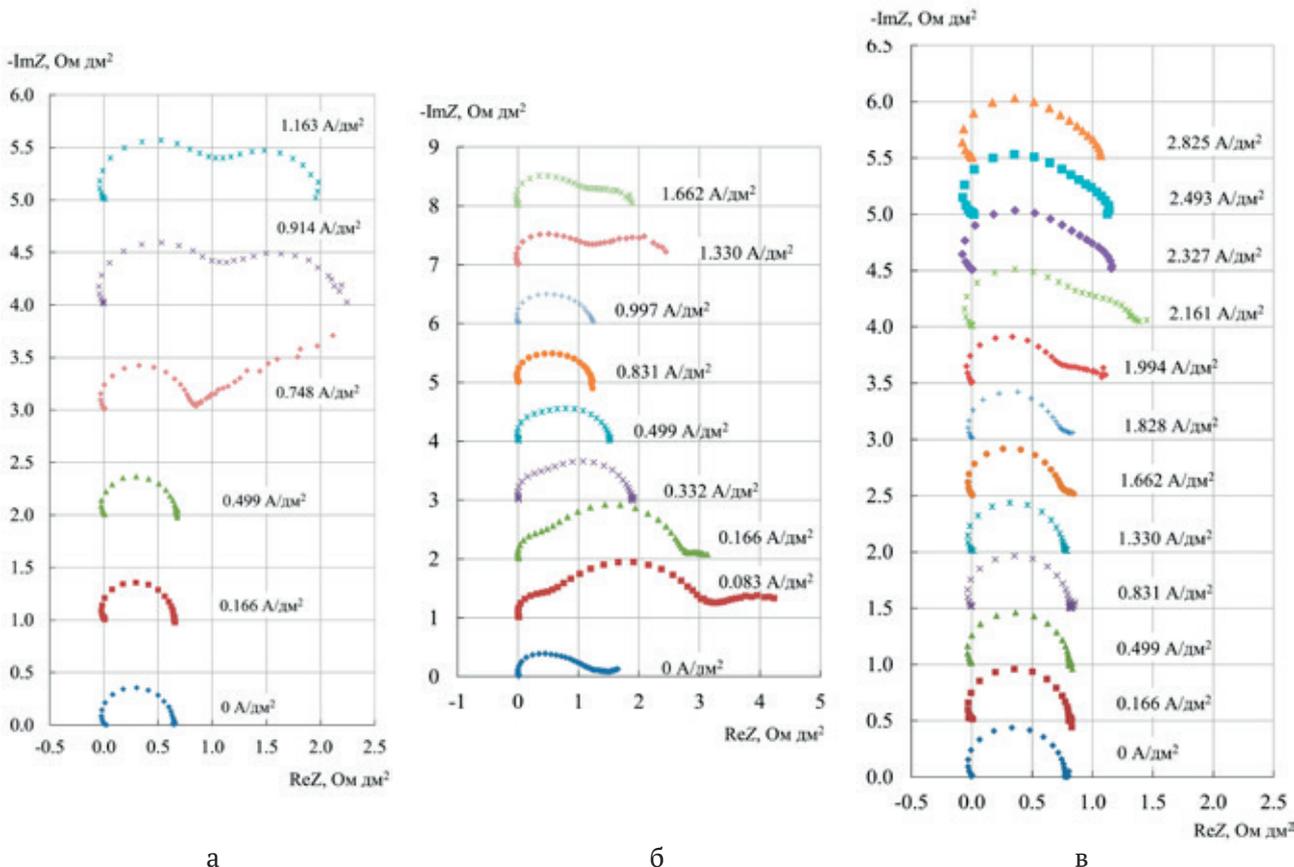


Рис. 6. Частотные спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны Lancyтом® АНТ в 0.1 моль-экв/л растворах NaAc (а), Na_2Mal (б) и NaHMal (в)

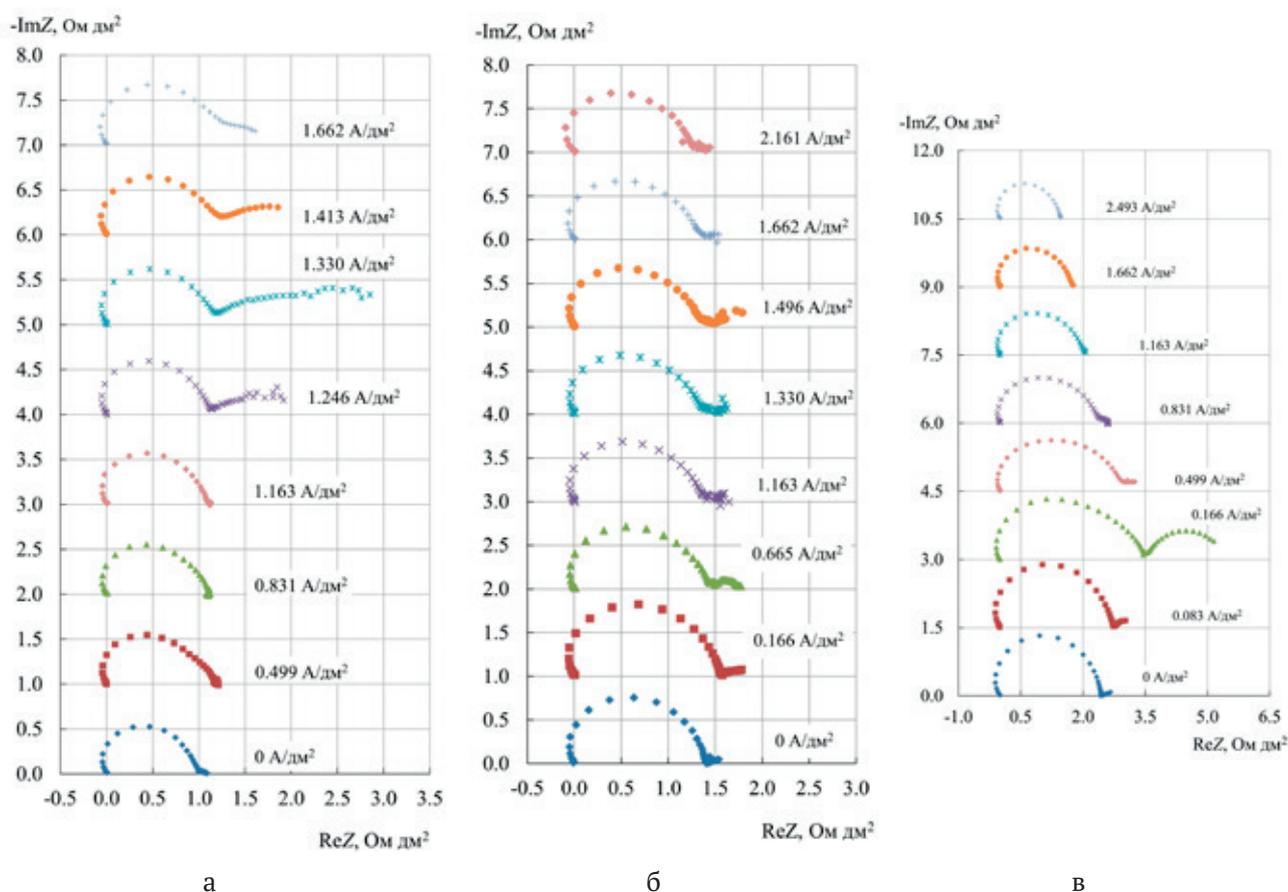


Рис. 7. Частотные спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны Lancyтом® АНТ в 0.1 моль-экв/л растворах Na_3Cit (а), Na_2HCit (б) и NaN_2Cit (в)

рования – депротонирования анионов органических кислот, вызывающие появление дополнительного полукруга в низкочастотной части спектра импеданса (рис. 6б). В растворах Na_2HCit и NaN_2Cit в этой области токов этот процесс выражен слабо (рис. 7б, 7в).

4. Заключение

Вольтамперные характеристики анионообменных мембран Ralex АМН и Lancyтом® АНТ в растворах средних солей уксусной, малоновой и лимонной кислот имеют традиционный вид за исключением системы «мембрана Lancyтом® АНТ – малонат натрия». Причина нелинейности участка допредельного тока в последней системе не ясна, эта система требует дополнительного исследования. Нелинейный вид участков вольтамперных кривых при токах меньше предельного вызван протеканием реакций переноса протона между молекулами воды и карбоксильными группами анионов кислот, или молекулами кислот. Это приводит к возрастанию на много порядков константы скорости диссоциации

молекул воды в растворах солей органических кислот. Частотные спектры электрохимического импеданса позволяют по появлению дополнительных полукружностей в спектрах выявить протекание новых процессов в мембранной системе при протекании через неё электрического тока. В большинстве случаев результаты импедансных измерений исследованных систем согласуются с результатами вольтамперометрии, однако на частотных спектрах импеданса гетерогенной мембраны процессы протонирования – депротонирования в растворе с участием анионов органических кислот не находят отражения. Возможно, эта особенность вызвана большей интенсивностью электроконвекции около поверхности гетерогенных анионообменных мембран, чем в случае гомогенных анионообменных мембран. Дополнительную информацию о процессах переноса ионов через анионообменные мембраны в системах, содержащих соли органических кислот, может дать измерение потоков ионов и эффективных чисел переноса иона через эти мембраны.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Kemperman A. J. B. *Handbook bipolar membrane technology*. Enschede: Twente University Press (TUP). 2000. 275 p. Режим доступа: <https://research.utwente.nl/en/publications/handbook-bipolar-membrane-technology>
2. Hoek E. M. V., Tarabara V. V. (eds). *Encyclopedia of membrane science and technology*. Vol. 3. Hoboken, NJ: Wiley; 2013. 2328 p. <https://doi.org/10.1002/9781118522318>
3. Tanaka Y. *Ion exchange membranes. Fundamentals and applications, 2nd Edition*. Amsterdam: Elsevier Science; 2015. 522 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63319-4.00002-x>
4. Jiang C., Wang Y., Xu T. Membranes for the recovery of organic acids from fermentation broths. *Membrane Technologies for Biorefining*. 2016: 135–161. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100451-7.00006-2>
5. Ran J., Wu L., He Y., ... Xu T. Ion exchange membranes: New developments and applications. *Journal of Membrane Science*. 2017;522: 267–291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033>
6. Karaffa L., Ch. P. Kubicek Ch. P. Production of organic acids by fungi. In: *Encyclopedia of Mycology*. Óscar Zaragoza, Arturo Casadevall (eds.). Elsevier; 2021. pp. 406–419. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809633-8.21066-2>
7. Szczygiełda M., Prochaska K. Effective separation of bio-based alpha-ketoglutaric acid from post-fermentation broth using bipolar membrane electrodialysis (EDBM) and fouling analysis. *Biochemical Engineering Journal*. 2021;166: 107883. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107883>
8. Melnikov S. S., Nosova E. N., Melnikova E. D., Zabolotsky V. I. Reactive separation of inorganic and organic ions in electrodialysis with bilayer membranes. *Separation and Purification Technology*. 2021;268: 118561. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118561>
9. Mandal P., Mondal R., Goel P., Bhuvanesh E., Chatterjee U., Chattopadhyay S. Selective recovery of carboxylic acid through PVDF blended anion exchange membranes using electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2022;292: 121069. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121069>
10. Karpenko T. V., Kovalev N. V., Kirillova K. R., ... Zabolotsky V. I. Competing transport of malonic and acetic acids across commercial and modified RALEX AMH anion-exchange membranes. *Membranes and Membrane Technologies*. 2022;4: 118–126. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020056>
11. Котов В. В., Исаев Н. И., Шапошник В. А. Перенос слабых электролитов через ионообменные мембраны. *Журнал физической химии*. 1972;46: 539–540. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28901705> (Kotov V. V., Isaev N. I., Shaposhnik V. A. Transfer of weak electrolytes through ion-exchange membranes. *Journal of Physical Chemistry*. 1972;46: 539–540.)*
12. Решетникова А. К. Рожкова М. В., Котов В. В., Акименко И. Б. Перенос дикарбоновых кислот через ионообменные мембраны. *Электрохимия*. 1996;32(2): 200–203. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28932488>
13. Vasil'eva V. I., Reshetnikova A. K. Diffusion boundary layers in transport of aliphatic acids in electromembrane systems. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2002;38: 965–971. <https://doi.org/10.1023/A:1020284826862>
14. Vasil'eva V. I., Grigor'chuk O. V., Shaposhnik V. A. Limiting current density in electromembrane systems with weak electrolytes. *Desalination*. 2006;192(1–3): 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.07.044>
15. Козадерова О. А. Сорбционные, диффузионные характеристики и электропроводность анионообменных мембран в растворах молочной кислоты и хлорида натрия. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023;23(4): 539–546.
16. Chandra A., Tadimetri J. G. D., Bhuvanesh E., Pathiwada D., Chattopadhyay S. Switching selectivity of carboxylic acids and associated physico-chemical changes with pH during electrodialysis of ternary mixtures. *Separation and Purification Technology*. 2018;193: 327–344. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.048>
17. Martí-Calatayud M. C., Evdochenko E., Bär J., García-Gabaldón M., Wessling M., Pérez-Herranz V. Tracking homogeneous reactions during electrodialysis of organic acids via EIS. *Journal of Membrane Science*. 2020;595: 117592. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117592>
18. Pismenskaya N. D., Rybalkina O. A., Kozmai A. E., Tsygurina K. A., Melnikova E. D., Nikonenko V. V. Generation of H⁺ and OH⁻ ions in anion-exchange membrane/ampholyte-containing solution systems: A study using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Membrane Science*. 2020;601: 117920. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117920>
19. Rybalkina O. A., Sharafan M. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. Two mechanisms of H⁺/OH⁻

ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions. *Journal of Membrane Science*. 2022;651: 120449. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120449>

20. Chandra A., Bhuvanesh E., Chattopadhyay S. A critical analysis on ion transport of organic acid mixture through an anion-exchange membrane during electro dialysis. *Chemical Engineering Research and Design*. 2022;178: 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.035>

21. Gorobchenko A. D., Mareev S. A., Rybalkina O. A., Tsygurina K. A., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. How do proton-transfer reactions affect current-voltage characteristics of anion-exchange membranes in salt solutions of a polybasic acid? Modeling and experiment. *Journal of Membrane Science*. 2023;683: 121786. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121786>

22. MEGA Group; RALEX® electro separation membranes. Режим доступа: <https://www.mega.cz/membranes>

23. Acid/Alkali resistance Anion IEM-LANCYТОМ® IEM-Bipolar-ED-RED-LiOH-LANRAN. Режим доступа: http://lanran.com.cn/?list_8/102.html

24. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Шарфан М. В. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска. *Электрохимия*. 2006;42(12): 1494–1500. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9433364>

25. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta*. 1984;29: 151–158. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87040-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87040-1)

26. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия; 1989. 448 с

27. Eigen M. Proton transfer, acid-base catalysis, and enzymatic hydrolysis. Part I: Elementary processes. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1964;3(1): 1–19. <https://doi.org/10.1002/anie.196400011>

28. Фёршт Э. Структура и механизм действия ферментов. М.: Мир; 1977. 432 с.

29. Nikonenko V. V., Vasil'eva V. I., Akberova E. M., ... Pourcelly G. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016;235: 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.014>

Информация об авторах

Карпенко Татьяна Валерьевна, м. н. с. научно-исследовательской части Кубанского государственного университета (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5840-7984>
tany1328@mail.ru

Шраменко Владислава Владимировна, лаборант научно-исследовательской части Кубанского государственного университета (Краснодар, Российская Федерация).

vladislava.19991211@gmail.com

Шельдешов Николай Викторович, д. х. н., профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0577-6265>
sheld_nv@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 06.12.2023; принята к публикации 11.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.