



УДК 543.544

## Влияние структурных изменений на вольтамперные характеристики анионообменных мембран после их длительного контакта с растворами амфолитов

Белашова Е.Д., Минакова Е.А., Харченко О.А., Письменская Н.Д.

*Кубанский государственный университет, Краснодар*

Поступила в редакцию 23.06.2016 г.

Исследована эволюция транспортных свойств и электрохимических характеристик анионообменной мембраны после ее продолжительного контакта с раствором дигидрофосфата натрия. Показано, что двухнедельное пребывание мембраны в данном растворе приводит к росту ее толщины, диффузионной проницаемости и величины предельного тока на вольтамперной характеристике по сравнению с образцом такой же мембраны, находившимся в растворе NaCl. При этом не происходит существенных изменений удельной электропроводности и эффективных чисел переноса противоионов. Обнаруженные изменения, по-видимому, вызваны более сильным набуханием ионообменного материала в присутствии сильно гидратированных анионов.

**Ключевые слова:** анионообменные мембраны, амфолиты, вольтамперные характеристики, диффузионная проницаемость, селективность

## Influence of structural changes on current-voltage characteristics of the anion exchange membrane after their long contact with an ampholyte solution

Belashova E.D., Minakova E.A., Kharchenko O.A., Pismenskaya N.D.

*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

This work aims to study the evolution of the transport properties and electrochemical characteristics of the anion exchange membrane Ralex AMH-PES (Mega, Czech Republic) after prolonged contact with a solution of sodium dihydrogen phosphate. The investigated membrane was divided into two pieces, one of which was balanced with a solution of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $0.02 \text{ mol/dm}^3$ ) and exposed there for 336 hours, while the other sample was kept in the NaCl solution ( $0.02 \text{ mol/dm}^3$ ). The transport and current-voltage characteristics of both samples were studied in NaCl solution.

The membrane electrical conductivity was measured by the differential method using a clip-type cell. The values of the inter-gel volume fractions were found by the tilt angles of the conductivity concentration dependences, constructed in the bilogarithmic coordinates. The membrane thickness was controlled by the precision digital micrometer. The membrane diffusion permeability was measured in a two-chamber flow cell. Current-voltage characteristics of the samples were obtained in the four-chamber flow cell.

The results showed that two weeks exposure of the anion exchange membrane in the sodium dihydrogen phosphate solution led to an increase of its thickness and diffusion permeability compared to the sample located in the NaCl solution. At the same time, it did not cause significant changes in the values of conductivity and effective transport numbers of co- and counter-ions. However, the length of the plateau on the current-voltage characteristic of the membrane decreased, and the value of limiting current increased by 9%. The detected changes in transport and electrochemical characteristics of the investigated anion exchange membrane apparently caused by a substantial swelling of the ion exchange material in the presence of strongly hydrated anions of phosphoric acid. The later led to the amplification of osmotic and electroosmotic trans-

port of water through the central part of the membrane pores and to the development of equilibrium electroconvection

**Keywords:** anion-exchange membrane, ampholytes, current-voltage characteristics, diffusion permeability, selectivity

## Введение

Многие биологически активные соединения (пептиды, белки, полифенолы, анионы органических поликислот, и т.д.) способны вступать в реакции протонирования-депротонирования друг с другом и с водой. Результатом таких реакций является способность этих веществ (амфолитов) менять заряд в зависимости от значения pH раствора. Это свойство дает уникальные возможности для безреагентного фракционирования таких веществ и их очистки от минеральных примесей с использованием электродиализных технологий [1, 2, 3]. Очень часто анионы ортофосфорной кислоты, которые проявляют амфотерные свойства, вводят в такие среды в качестве буферных соединений для поддержания заданных значений pH [4].

Следует заметить, что поведение ионообменных мембран в растворах амфолитов отличается от их поведения в растворах электролитов (в частности NaCl), которые не вступают в реакции протонирования – депротонирования с водой. Например, установлено, что при концентрациях менее 0.1 моль/дм<sup>3</sup> разбавление раствора амфолита зачастую ведет к росту удельной электропроводности [5] и увеличению диффузионной проницаемости [6, 7] мембран. Одной из основных причин этого увеличения называют обогащение анионообменных мембран (АОМ) многозарядными ионами. Вместе с тем установлено, что длительный (около 2х лет) контакт гомогенных АОМ с жидкими средами пищевой промышленности приводит к снижению их механической прочности, увеличению толщины, влагосодержания и диффузионной проницаемости [8, 9]. Авторы указанных работ считают, что наблюдаемые эффекты в первую очередь вызваны частичным разрушением поливинилхлорида (ПВХ), который является инертным связующим гомогенных АОМ. Причиной этого разрушения является взаимодействие ПВХ с ионами гидроксидов – продуктами диссоциации воды на границе мембрана / раствор. Следствием этого разрушения является образование незаряженных пор внутри ионообменной матрицы, которые заполняются внешним (перерабатываемым) раствором.

Однако остаются открытыми такие вопросы как: степень влияния высокой гидрофильности амфолитов на процесс деградации мембран; связь между изменением структуры мембран и их электрохимическими характеристиками. Не ясно также, изменятся ли механизмы деградации мембран, если вместо поливинилхлорида (гомогенные АОМ) в качестве инертного связующего будет использован полиэтилен (гетерогенные мембраны).

Данная работа направлена на поиск ответа на эти вопросы. Целью работы является исследование эволюции транспортных свойств и вольтамперных характеристик гетерогенной анионообменной мембраны Ralex АМН-PES после ее продолжительного контакта с раствором дигидрофосфата натрия. Выбор мембраны обусловлен ее активным использованием для электродиализной переработки жидких сред пищевой промышленности [10].

## Эксперимент

Объектом исследования являлась гетерогенная анионообменная мембрана Ralex АМН-PES (Mega, Чешская Республика), которую получают методом горячего

прессования из порошков полиэтилена низкого давления (инертное связующее) и сильноосновной анионообменной смолы (диаметр гранул  $d=5.1\pm 0.3$  мкм) [11]. Матрица анионообменной смолы – сополимер стирола и дивинилбензола, а фиксированные группы – это, в основном, четвертичные аммониевые основания [11].

Для приготовления растворов использованы: дистиллированная вода (электропроводность при  $25^\circ\text{C}$  равна  $0.5$  мкСм  $\text{см}^{-1}$ ;  $\text{pH}=5.5$ ), а также кристаллические  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  квалификации ч.д.а. (производитель ОАО Вектон).

Перед проведением исследований мембрана прошла стандартную солевую подготовку [12] и была уравновешена с  $0.02$  моль/ $\text{дм}^3$  раствором  $\text{NaCl}$ . Затем мембрану разделили на два образца. Один из них уравновесили с  $0.02$  моль/ $\text{дм}^3$  раствором  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и выдерживали в нем в течение 336 часов. Потом образец вытащили из раствора дигидрофосфата натрия и в течение 24 часов уравновесили с  $0.02$  моль/ $\text{дм}^3$  раствором  $\text{NaCl}$ . Другой образец то же время находился в  $0.02$  моль/ $\text{дм}^3$  растворе  $\text{NaCl}$ .

Транспортные и вольтамперные характеристики обоих образцов изучали в растворе  $\text{NaCl}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Удельную электропроводность определяли дифференциальным методом с использованием ячейки-пинцета [13, 14]. Значения доли межгелевой фазы исследуемых образцов находили по углам наклона концентрационных зависимостей удельной электропроводности, построенных в билогарифмических координатах [15].

Толщину мембран ( $d$ ) контролировали высокоточным цифровым микрометром IP54 0-25/0.001 мм Filetta. Диффузионную проницаемость мембран измеряли в проточной двухкамерной ячейке. Схема ячейки и методика проведения экспериментов подробно изложены в [7]. Полученные концентрационные зависимости удельной электропроводности ( $\kappa$ ) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран ( $P$ ) использовали для определения эффективных чисел переноса противоионов ( $T_{Cl}$ ) и ко-ионов ( $T_{Na}$ ). Методика их определения и формулы для расчета представлены в работе [16]:

$$T_{Cl} = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{P^* F^2 C}{2RT\kappa}}; \quad (1)$$

$$T_{Na} = 1 - T_{Cl}, \quad (2)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $C$  – концентрация электролита ( $\text{NaCl}$ ),  $P^*$  – дифференциальная диффузионная проницаемость мембраны, которая связана с интегральной диффузионной проницаемостью соотношением:

$$P^* = P + C \frac{dP}{dC}. \quad (3)$$

С учетом (3) значения дифференциальной диффузионной проницаемости определяли по формуле  $P^* = P(\beta + 1)$  [17], где коэффициент  $\beta$  найден как тангенс угла наклона концентрационной зависимости интегрального коэффициента диффузии, представленной в билогарифмических координатах.

Вольтамперные характеристики исследуемых образцов получали в проточной четырехкамерной ячейке с использованием электрохимического комплекса Autolab PGStat-100. Установка, а также методика получения и обработки данных подробно описаны в [18, 19]. Межмембранное расстояние  $h$  равнялось  $6.7$  мм; скорость потока  $0.02$  моль/ $\text{дм}^3$  раствора  $\text{NaCl}$  ( $V$ ) составляла  $0.4$  см/с; площадь поляризуемого участка мембраны была  $2 \times 2$   $\text{см}^2$ . Мембранный пакет находился в горизонтальном положении. Обедненный диффузионный слой располагался под исследуемой мембраной.

Чтобы исключить ошибки, связанные с заменой мембран в электрохимической ячейке и возможным изменением сопротивления мембран, вольтамперные характеристики были представлены в координатах  $\Delta\varphi' - i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ . Приведённый скачок потенциала  $\Delta\varphi'$  определяли по формуле [20]:

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi - iR_{\text{ef}}, \quad (4)$$

где  $\Delta\varphi$  – это измеряемое суммарное значение скачка потенциала,  $i$  – плотность задаваемого тока;  $R_{\text{ef}}$  (Ом см<sup>2</sup>) – эффективное сопротивление мембранной системы, которое включает в себя омическое сопротивление пространства (мембрана+раствор) между измерительными электродами, а также диффузионное сопротивление межфазных границ, обедненного и обогащенного диффузионных слоев (ДС) [18, 19]. Величину  $R_{\text{ef}}$  находили экстраполяцией начального участка вольтамперной характеристики (ВАХ) представленной в координатах  $i - \varphi/\Delta i$ , к  $i \rightarrow 0$ .

Предельный ток рассчитывали по уравнению Левека, полученному в рамках конвективно-диффузионной модели [21]:

$$i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1,47 \frac{FDC}{h(T_i - t_i)} \left( \frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

где  $L$  – длина пути обессоливания;  $C$  – молярная концентрация электролита на входе в канал обессоливания;  $T_i$  и  $t_i$  – число переноса противоиона соли в мембране и электромиграционное число переноса этого иона в растворе, соответственно;  $D$  – коэффициент диффузии электролита. Для обоих исследованных образцов мембран рассчитанное значение предельного тока равнялось 3.05 мА/см<sup>2</sup>. Экспериментальные значения предельного тока  $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$  определяли по значению, отсекаемому касательной, проведенной к участку наклонного плато приведенной ВАХ (рис.1).

## Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены вольтамперные характеристики мембраны Ralex АМН-PES после ее контакта с 0.02 моль/дм<sup>3</sup> растворами NaCl или NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в течение 336 часов. Графическая обработка полученных ВАХ показывает, что длина участка плато вольтамперной характеристики уменьшается, а экспериментальный предельный ток увеличивается на 9% после ее пребывания в растворе амфолита.

Рассмотрим факторы, которые могут повлиять на величину предельных токов таких систем. Наиболее вероятным из них может быть снижение селективности мембраны после ее пребывания в растворе NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Действительно, эффективное число переноса противоиона  $T_{\text{Cl}}$  входит в уравнение (5) для расчета предельного тока. Снижение селективности мембраны, которое выражается в увеличении эффективных чисел переноса ко-ионов  $T_{\text{Na}}$  и, соответственно, уменьшении  $T_{\text{Cl}}$ , должно привести к росту  $i_{\text{lim}}$ . Оценки, сделанные с использованием уравнения (5), показывают, что наблюдаемый в эксперименте рост предельного тока будет достигнут, если значение  $T_{\text{Cl}}$  уменьшится с 1.00 до 0.97. Соответственно,  $T_{\text{Na}}$  должно вырасти от 0 до 0.03 при концентрации раствора NaCl равной 0.02 моль/дм<sup>3</sup>.

На рис. 2 приведены значения  $T_{\text{Na}}$  для обоих исследованных образцов мембраны Ralex АМН-PES, которые получены из данных по диффузионной проницаемости и удельной электропроводности мембран с использованием уравнений (1) и

(2). Установлено, что продолжительный контакт мембраны с раствором амфолита действительно приводит к небольшой потере селективности по сравнению с образцом, который постоянно находился в растворе NaCl. Однако значения  $T_{Na}$ , которые могут обеспечить наблюдаемый в эксперименте рост предельного тока, достигаются только в концентрированных ( $C \geq 1.0$  моль/дм<sup>3</sup>) растворах. При концентрациях NaCl равной 0.1 моль/дм<sup>3</sup> и ниже значение  $T_{Na}$  стремится к нулю для обоих исследованных образцов.

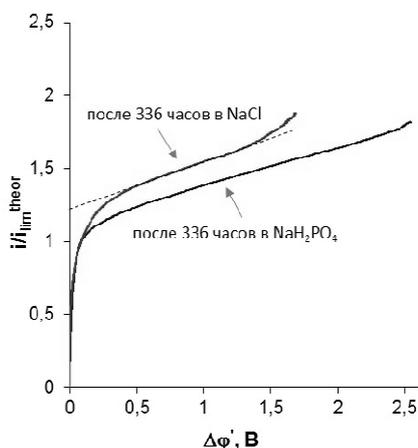


Рис. 1. Вольтамперные характеристики образцов мембраны Ralex АМН-PES после контакта с 0.02 моль/дм<sup>3</sup> растворами NaCl и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Пунктирная линия – пример определения значения экспериментального предельного тока и длины плато VAX

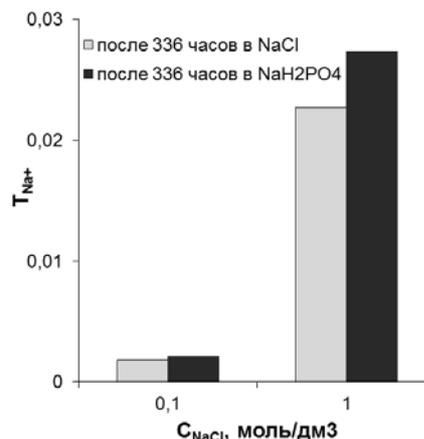


Рис. 2. Эффективные числа переноса ко-ионов в мембране Ralex АМН-PES после ее контакта с 0.02 моль/дм<sup>3</sup> растворами NaCl и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Для того, чтобы понять, какие еще факторы могут служить причиной роста предельного тока после контакта мембраны Ralex АМН-PES с раствором NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, проанализируем концентрационные зависимости диффузионной проницаемости и удельной электропроводности исследуемых образцов, а также их толщину как функцию от времени контакта с 0.02 моль/дм<sup>3</sup> растворами NaCl и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Эти зависимости представлены на рис. 3-5. Из полученных данных следует, что двухнедельное пребывание АОМ в растворе дигидрофосфата натрия не вызывает существенных изменений значений удельной электропроводности (рис. 3), но приводит к росту ее диффузионной проницаемости (рис. 4) и толщины (рис. 5) по сравнению с аналогичным образцом, все время находившимся в растворе NaCl. Представление концентрационных зависимостей электропроводности в билогарифмических координатах указывает на небольшой рост доли межгелевой фазы ( $f_2$ ) образца мембраны Ralex АМН-PES после его контакта с раствором NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, по сравнению с образцом, контактировавшим только с NaCl. Найденные значения  $f_2$  для этих образцов равны  $0.18 \pm 0.01$  и  $0.16 \pm 0.01$  соответственно.

Более наглядным является увеличение толщины Ralex АМН-PES. В первые 24 часа контакта мембраны с раствором дигидрофосфата натрия толщина образца увеличивается с  $591 \pm 1$  до  $604 \pm 1$  мкм. Этот рост продолжается в течение последующих 240 часов, когда толщина мембраны достигает  $612 \pm 1$  мкм (рис. 5).

Обнаруженные изменения структурных и транспортных характеристик исследуемой АОМ после контакта с раствором NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, по-видимому, вызваны более

значительным набуханием ионообменного материала в присутствии сильно гидратированных анионов дигидрофосфата по сравнению с ионами хлора. Числа гидратации этих ионов равны 2.3 ( $\text{Cl}^-$ ) [22] и  $9 \pm 1$  ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) [23].

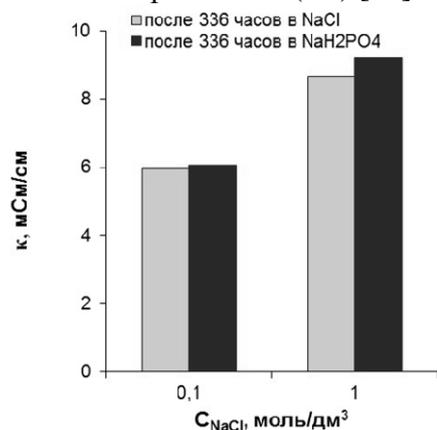


Рис.3. Удельная электропроводность мембраны Ralex AMH-PES после ее контакта с  $0,02$  моль/дм<sup>3</sup> растворами NaCl и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

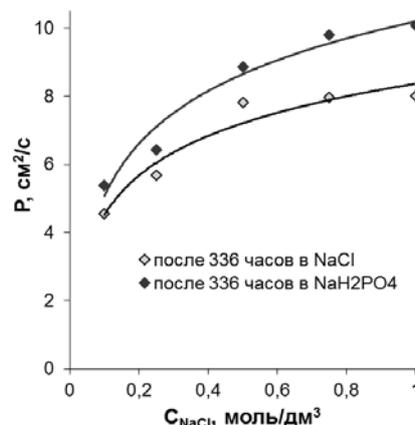


Рис. 4. Концентрационная зависимость диффузионной проницаемости мембраны Ralex AMH-PES после ее контакта с  $0,02$  моль/дм<sup>3</sup> растворами NaCl и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

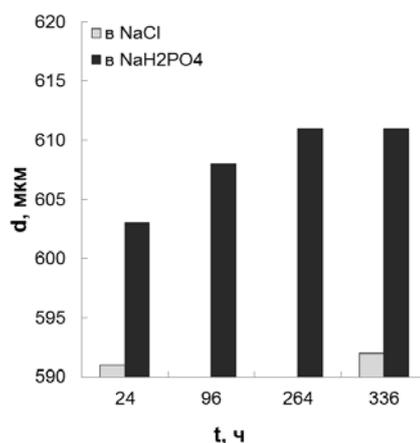


Рис. 5. Зависимость толщины мембраны Ralex AMH-PES от времени ее контакта с  $0,02$  моль/дм<sup>3</sup> растворами NaCl и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

Известно, что внутренний раствор АОМ имеет более высокие значения pH по сравнению с внешним раствором вследствие доннановского исключения протонов, которые являются продуктами протолиза амфолитов, и, в частности, гидрофосфатов [5, 24]. В результате внутренний раствор мембраны обогащается еще более гидратированными многозарядными анионами ортофосфорной кислоты:  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $13 \pm 1$ ) и  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $15 \pm 3$ ) [25]. Замена менее гидратированных ионов хлора на сильно гидратированные анионы ортофосфорной кислоты приводит к росту осмотического давления внутри пор, что способствует увеличению их диаметра [26]. Новое равновесное состояние устанавливается через 260-300 часов пребывания мембраны в растворе сильно гидратированного амфолита, так как процесс трансформации ионообменной матрицы требует времени. Последующее кратковременное (24 часа) пребывание образца в растворе NaCl в пределах погрешности измерений не приводит к изменению толщины исследуемого образца. Этот экспериментальный факт является косвенным подтверждением того, что релаксационные процессы в ионообменной матрице идут

чрезвычайно медленно. Вместе с тем, этого времени оказывается достаточно, чтобы внутри образца и на его поверхности произошел обмен анионов фосфорной кислоты на анионы хлора. Поэтому электропроводность мембраны близка к полученной для образца, контактировавшего только с NaCl. Небольшой рост этого параметра связан только с увеличением содержания в «растянутых» порах ионообменного материала электронейтрального раствора, концентрация NaCl в котором равна концентрации соли во внешнем растворе [14]. Исследуемая мембрана является гетерогенной, поэтому наибольший вклад в значение  $f_2$  дают макропоры. Вместе с тем, более сильное набухание Ralex AMH-PES в растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , скорее всего, обусловлено внедрением сильно гидратированного амфолита в микро- и мезопоры. Поэтому относительный рост доли гелевой фазы мембраны не является существенным, однако увеличение диаметра этих пор оказывается достаточно для роста диффузионной проницаемости Ralex AMH-PES.

Более сильное набухание ионообменного материала в растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  может являться основной причиной роста предельного и сверхпредельного переноса после контакта мембраны с раствором амфолита. С одной стороны, увеличение диаметра пор ионообменного материала способствует усилению осмотического и электроосмотического переноса воды через центральную часть этих пор в наложенном электрическом поле [27]. Результатом этого усиления может стать рост неоднородности распределения концентраций ионов соли у поверхности мембраны. С другой стороны, более сильное набухание ионообменного материала приводит к росту доли проводящей фазы поверхности и увеличению размаха высот ее шероховатости [28]. Как показано в экспериментальных работах [28, 29], такое изменение морфологии и геометрии поверхности способствует развитию равновесной электроконвекции [30, 31], которая проявляется в увеличении значений предельного тока при относительно небольших величинах приведенного скачка потенциала. Другим проявлением роста электрической и геометрической неоднородности поверхности является снижение пороговых значений скачка потенциала [28], при которых развивается неравновесная электроконвекция [32], что выражается в уменьшении длины плато ВАХ. Именно такие изменения формы ВАХ наблюдаются в эксперименте (рис. 1). Схожие результаты были получены в работе [33] при исследовании мембран с заведомо разной долей проводящей поверхности методом вольтамперометрии; влияние морфологии поверхности на электрохимические характеристики мембран также было подтверждено методом лазерной интерферометрии в работе [34], где было показано снижение значения скачка потенциала, необходимого для возникновения электроконвективной неустойчивости, с увеличением шероховатости и доли проводящей поверхности мембраны. Это позволяет рассматривать фактор роста доли активной поверхности исследуемой мембраны Ralex AMH-PES и увеличение размаха высот ее шероховатости как доминирующий. Однако подтверждение этой гипотезы требует дополнительных исследований.

## Заключение

Таким образом, контакт мембраны Ralex AMH-PES с раствором дигидрофосфата натрия в течение 336 часов приводит к увеличению размеров пор ее ионообменной матрицы, представляющей собой сополимер дивинилбензола с полистиролом. Эти структурные изменения выражаются в увеличении диффузионной проницаемости мембраны, ее толщины и объемной доли межгелевой фазы по сравнению с мембраной, которая все время находилась в растворе NaCl, но слабо влияют на

удельную электропроводность и эффективные числа переноса ко-ионов и противоионов.

Наблюдаемый в эксперименте рост предельного тока и сокращение длины участка плато вольтамперной характеристики, по-видимому, связан с ростом доли проводящей фазы поверхности мембраны и увеличением размаха высот ее шероховатости. Эти изменения морфологии и геометрии поверхности могут быть вызваны более сильным набуханием Ralex AMH-PES в растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  по сравнению с раствором  $\text{NaCl}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проекты № 16-48-230852 рег\_а.*

### Список литературы

1. Sanders J.P.M., Clark J.H., Harmsen G.J., Heeres H.J. et al. // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2012. Vol. 51. pp. 117-136.
2. Kattan Readı O.M., Gironès M., Wiratha W., Nijmeijer K. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52. pp. 1069-1078.
3. Ramirez P., Alcaraz A., Mafe S., Pellicer J. // *Journal of Membrane Science*. 1999. Vol. 161. pp. 143-155.
4. Kattan Readı O.M., Rolevink E., Nijmeijer K. // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2014. Vol. 89. pp. 425-435.
5. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L. et al. // *Journal of Membrane Science*. 2015. Vol. 479. pp. 28-38.
6. Невакшенова Е.Е., Коржова Е.С., Письменная Н.Д. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 6. С. 893-900.
7. Шуткина Е.А., Невакшенова Е.Е., Письменная Н.Д., Мареев С.А. и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015. Т. 17. № 4. С. 566-578.
8. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Chaabane L., Dammak L. et al. // *Journal of Membrane Science*. 2013. Vol. 436. pp. 68-78.
9. Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V. et al. // *Journal of Membrane Science*. 2013. Vol. 446. pp. 255-256.
10. Ečer J., Kinčl J., Čurda L. // *Desalination and Water Treatment*. 2015. Vol. 56. pp. 3273-3277.
11. Заболоцкий В.И., Бугаков В.В., Шарфан М.В., Чермит Р.Х. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 6. С. 721-731.
12. ГОСТ 17553-72. Мембраны ионообменные. Методы подготовки к испытанию. М. Издательство стандартов. 1972. 4 с.
13. Lteif R., Dammak L., Larchet C., Auclair B. // *European Polymer Journal*. 1999. Vol. 35. pp. 1187-1195.
14. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б. и др. // *Электрохимия*. 2001. Т. 37. № 3. С. 328-335.
15. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // *Journal of Membrane Science*. 1993. Vol. 79. pp. 181-198.
16. Larchet C., Auclair B., Nikonenko V. // *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 49. pp. 1711-1717.
17. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Шудренко А.А., Ивина О.П. // *Журнал физической химии*. 1994. Т. 68. № 3. С. 565.
18. Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A. et al. // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 59. pp. 412-423.
19. Письменная Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю. и др. // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 3. С. 325-343.
20. Rösler H.-W., Maletzki F., Staude E. // *Journal of Membrane Science*. 1992. Vol. 72. pp. 171-179.
21. Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sistat Ph. et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010. Vol. 160. pp. 101-123.
22. Koga Y., Kondo T., Miyazaki Y., Inaba A. // *Journal of Solution Chemistry*. 2012. Vol. 41. pp. 1388-1400.
23. Koga Y. Ultrasonic velocity and absorption studies in aqueous electrolytes; in: *Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach*. Amsterdam. Elsevier. 2007. Vol. 5. 310 p.

24. Koter S., Kultys M. // *Separation and Purification Technology*. 2010. Vol. 73. pp. 219-229.
25. Mason P.E., Cruickshank J.M., Neilson G.W., Buchanan P. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003. Vol. 5. pp. 4686-4690.
26. Гельферих Ф. *Иониты*. Москва. Издательство Иностранная литература. 1962. 490 с.
27. Berezina N., Gnusinn N., Dyomina O., Timofeyev S. // *Journal of Membrane Science*. 1994. Vol. 86. pp. 207-229.
28. Княгиничева Е.В., Белашова Е.Д., Сарапулова В.В., Письменная Н.Д. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 3. С. 282-287.
29. Korzhova E., Pismenskaya N., Lopatin D., Baranov O. et al. // *Journal of Membrane Science*. 2016. Vol. 500. pp. 161-170.
30. Mishchuk N.A. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010. Vol. 160. pp. 16-39.
31. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Physical Review Letters*. 2015. Vol. 114. No 114502, pp. 1-5.
32. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Physical review E*. 2000. Vol. 62. pp. 2238-2251.
33. Васильева В.И., Жильцова А.В., Акберова Э.М., Фатаева А.И. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 3. С. 257-261.
34. Акберова Э.М., Васильева В.И., Малыхин М.Д. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015. Т. 17. № 3. С. 273-280.

## References

1. Sanders J.P.M., Clark J.H., Harmsen G.J., Heeres H.J. et al., *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2012, Vol. 51, pp. 117-136.
2. Kattan Read O.M., Gironès M., Wiratha W., Nijmeijer K., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, Vol. 52, pp. 1069-1078.
3. Ramirez P., Alcaraz A., Mafe S., Pellicer J., *Journal of Membrane Science*, 1999, Vol. 161, pp. 143-155.
4. Kattan Read O.M., Rolevink E., Nijmeijer K., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2014, Vol. 89, pp. 425-435.
5. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L. et al., *Journal of Membrane Science*, 2015, Vol. 479, pp. 28-38.
6. Nevakshenova E.E., Korzhova E.C., Pismenskaya N.D., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 6, pp. 893-900.
7. Shutkina E.A., Nevakshenova E.E., Pismenskaya N.D., Mareev S.A. et al., *Condensed matter and interphases*, 2015, Vol. 17, No 4, pp. 566-578.
8. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Chaabane L., Dammak L. et al., *Journal of Membrane Science*, 2013, Vol. 436, pp. 68-78.
9. Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V.V. et al., *Journal of Membrane Science*, 2013, Vol. 446, pp. 255-256.
10. Ečer J., Kinčl J., Čurda L., *Desalination and Water Treatment*, 2015, Vol. 56, pp. 3273-3277.
11. Zabolotskiy V.I., Bugakov V.V., Sharafan M.V., Chermit R.Kh., *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012, Vol. 48, No 6, pp. 650-659.
12. GOST 17553-72. Membrany ionoobmennye. Metody podgotovki k ispytaniyam. M., Izdatel'stvo standartov, 1972, 4 p.
13. Lteif R., Dammak L., Larchet C., Auclair B., *European Polymer Journal*, 1999, Vol. 35, pp. 1187-1195.
14. Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B. et al., *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001, Vol. 37, pp. 287-293.
15. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., *Journal of Membrane Science*, 1993, Vol. 79, pp. 181-198.
16. Larchet C., Auclair B., Nikonenko V., *Electrochimica Acta.*, 2004, Vol. 49, pp. 1711-1717.
17. Gnusin N.P., Berezina N.P., Shudrenko A.A., Ivina O.P., *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1994, Vol. 68, No 3, pp. 565.
18. Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A., et al., *Acta*, 2012, Vol. 59, pp. 412-423.
19. Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Belova E.I., Lopatkova G.Yu. et al., *Russian Journal of Electrochemistry*, 2007, Vol. 43, No 3, pp. 307-327.

20. Rösler H.-W., Maletzki F., Staude E., *Journal of Membrane Science*, 1992, Vol. 72, pp. 171-179.
21. Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sistat Ph. et al., *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, Vol. 160, pp. 101-123.
22. Koga Y., Kondo T., Miyazaki Y., Inaba A., *Journal of Solution Chemistry*, 2012, Vol. 41, pp. 1388-1400.
23. Koga Y. Ultrasonic velocity and absorption studies in aqueous electrolytes; in: *Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach*, Amsterdam, Elsevier, 2007, Vol. 5, 310 p.
24. Koter S., Kultys M., *Separation and Purification Technology*, 2010, Vol. 73, pp. 219-229.
25. Mason P.E., Cruickshank J.M., Neilson G.W., Buchanan P., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, Vol. 5, pp. 4686-4690.
26. Helfferich F. *Ion Exchange*, New York, McGraw-Hill, 1962, 624 p.
27. Berezina N., Gnusinn N., Dyomina O., Timofeyev S., *Journal of Membrane Science*, 1994, Vol. 86, pp. 207-229.
28. Kniaginicheva E.V., Belashova E.D., Sarapulova V.V., Pismenskaya N.D., *Condensed matter and interphases*, 2014, Vol. 16, No 3, pp. 282-287.
29. Korzhova E., Pismenskaya N., Lopatin D., Baranov O. et al., *Journal of Membrane Science*, 2016, Vol. 500, pp. 161-170.
30. Mishchuk N.A., *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, Vol. 160, pp. 16-39.
31. Rubinstein I., Zaltzman B., *Physical Review Letters*, 2015, Vol. 114, No 114502, pp. 1-5.
32. Rubinstein I., Zaltzman B., *Physical review E*, 2000, Vol. 62, pp. 2238-2251.
33. Vasil'eva V.I., Zhiltsova A.V., Akberova E.M., Fataeva A.I., *Condensed matter and interphases*, 2014, Vol. 16, No 3, pp. 257-261.
34. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Malykhin M.D., *Condensed matter and interphases*, 2015, Vol. 17, No 3, pp. 273-280.

**Белашова Екатерина Дмитриевна** – к.х.н., инженер НИИ Мембран, Кубанский Государственный Университет, Краснодар

**Минакова Евгения Андреевна** – магистрант кафедры физической химии, Кубанский Государственный Университет, Краснодар

**Харченко Олеся Алексеевна** – бакалавр кафедры физической химии, Кубанский Государственный Университет, Краснодар

**Письменская Наталия Дмитриевна** – д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский Государственный Университет, Краснодар

**Belashova Ekaterina D.** – Cand. Sci. (Chem.), Engineer of Research Institute of Membranes, Kuban State University, Krasnodar. E-mail: [ekaterinabelashova23@gmail.com](mailto:ekaterinabelashova23@gmail.com)

**Minakova Evgeniya A.** – Master, Physical Chemistry Department, Kuban State University, Krasnodar. E-mail: [evgeniya.shutkina@gmail.com](mailto:evgeniya.shutkina@gmail.com)

**Kharchenko Olesia A.** – Bachelor, Physical Chemistry Department, Kuban State University, Krasnodar. E-mail: [olesia93rus@mail.com](mailto:olesia93rus@mail.com)

**Pismenskaya Natalia D.** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Physical Chemistry Department, Kuban State University, Krasnodar. E-mail: [n\\_pismen@mail.ru](mailto:n_pismen@mail.ru)