



УДК 541.135.5

Исследование электродиализного процесса разделения смешанных хлорид/нитратных растворов

Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Ачох А.Р.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 10.09.2013 г.

Аннотация

Получены новые гетерогенные анионообменные мембраны с тонким катионообменным слоем для разделения смесей содержащих нитрат и хлорид ионы на основе гетерогенной мембраны МА-41. В качестве катионообменного слоя использовалась гомогенная катионообменная плёнка МФ-4СК. Проведено изучение селективных характеристик разработанных мембран при электродиализе смешанных хлорид/нитратных растворов. Полученные мембраны обладают набором характеристик, существенно отличающихся от исходной мембраны МА-41. При обработке растворов, содержащих хлорид ионы в избытке по отношению к нитрат ионам в соотношении 1,75:1, разработанные мембраны показывают улучшение селективности к нитрат ионам в 1,5 раза по сравнению с исходной мембраной.

Ключевые слова: нитрат ионы, электродиализ, ионообменная мембрана, избирательная селективность.

A new heterogeneous anion-exchange membrane with a thin cation-exchange layer for separation of mixtures containing nitrate and chloride ions was developed on the basis of MA-41 membrane. Homogeneous cation-exchange film MF-4SK was used as a cation-exchange layer. The study of the characteristics of the developed selective membranes in electro dialysis of solutions containing chloride and nitrate ions. The mass transfer characteristics of the resulting membrane differs significantly from initial membrane MA-41. When processing solutions containing both chloride and nitrate ions (chloride ions are in excess of the nitrate ions in a ratio of 1.75:1) developed membranes show improved selectivity for nitrate ions in a 1.5-fold compared with the original membrane.

Keywords: nitrate ions, electro dialysis, ion-exchange membrane, permselectivity

Введение

Рост концентрации нитрат ионов в поверхностных и артезианских источниках пресной воды, наблюдаемый в последнее десятилетие, представляет серьезную угрозу здоровью людей [1]. Источником нитрат ионов попадающих в эти воды являются: внесение удобрений в почву, продукты выбросов химической промышленности и деятельности человека. Мировая организация здравоохранения рекомендует, чтобы максимальное содержание нитрат ионов в питьевой воде не превышало 50 мг/л [2]. Особенно опасным является попадание нитрат ионов в пищевые продукты [3, 4] и, в частности, в молочную продукцию. При производстве сыров и творога образуется молочная сыворотка, около 70% сухих веществ которой представлены лактозой. Белки сыворотки характеризуются полноценным и сбалансированным набором аминокислот, что делает их ценнейшим компонентом

рационов питания. Жиры в сыворотке содержатся в небольшом количестве, но они находятся в хорошо диспергированном состоянии, что способствовало его лучшему усвоению организмом. Кроме того, молочная сыворотка содержит минеральные вещества, органические кислоты, витамины и другие соединения. Сыворотка служит сырьем для получения разнообразных продуктов (подсырные сливки, молочный сахар, напитки, сгущенные и сухие концентраты). Ее используют в производстве хлебобулочных и кондитерских изделий, мороженого, плавленых сыров, в приготовлении лечебных и косметических средств, а также в кормопроизводстве.

Бесспорным лидером при переработке молочной сыворотки являются мембранные методы [5, 6]. Недостатком электродиализного метода является низкая селективность применяемых ионообменных мембран к нитрат-ионам.

Работы последнего времени [7-9] показывают, что селективные и транспортные свойства ионселективных мембран определяются тонким (толщиной до нескольких нанометров) поверхностным слоем. Поэтому наиболее перспективным направлением в плане изменения свойств мембраны и придания ей селективных свойств является поверхностное модифицирование. Изменение состава поверхности зачастую позволяет улучшить характеристики катионо- или анионообменных мембран, повысить их массообменные характеристики [7] или селективные свойства [9]. После обработки поверхности исходных мембран ионполимерным модификатором с зарядом, противоположным заряду матрицы, такие мембраны фактически становятся асимметричными биполярными [10] или заряд селективными [9, 11]. Увеличение толщины одного из слоев заряд селективной мембраны [12] позволяет увеличить селективность одного или обоих слоев. Недостатком таких мембран является уменьшение величины предельного тока и увеличение скорости диссоциации воды на границе катионообменного и анионообменного слоев, поскольку такая мембрана приобретает свойства близкие к биполярным мембранам.

Целью настоящей работы являлось исследование селективных свойств мембран, полученных путем нанесения тонкого (толщиной до 10 мкм) катионообменного слоя на поверхность анионообменной мембраны, в процессах электродиализного разделения смеси хлорида и нитрата натрия.

Эксперимент

Объектами исследования являлись как промышленные гетерогенные анионообменные мембраны МА-41 и Ralex АМН, так и бислойные мембраны, полученные путем нанесения тонкого катионообменного слоя перфторуглеродной мембраны МФ-4СК на поверхность гетерогенной мембраны МА-41. Полученная таким способом мембрана маркировалась МА-41с. Для закрепления пленки катионообменника на поверхности гетерогенной мембраны, содержащей полиэтилен, в настоящей работе применялся способ, использованный для получения асимметричных биполярных мембран [13]. Перед нанесением пленки МФ-4СК поверхностный слой полиэтилена гетерогенной мембраны предварительно обрабатывается уксусной кислотой, после чего на поверхность мембраны наносился раствор мембраны МФ-4СК, также содержащий уксусную кислоту. Уксусная кислота обеспечивала набухание полиэтилена и разрыхление его поверхностной структуры. При таком способе линейные цепи полиэтилена переплетаются с гидрофобной частью матрицы сульфированного политетрафторэтилена с образованием нового промежуточного слоя, который за счет наличия гидрофобной

части имеет высокую адгезию с гидрофобной частью МФ-4СК, а полярная часть – с мембраной-подложкой.

Количество модификатора (раствор МФ-4СК) подбиралось таким образом, чтобы толщина модифицирующего слоя составляла 10 мкм (рис. 1).

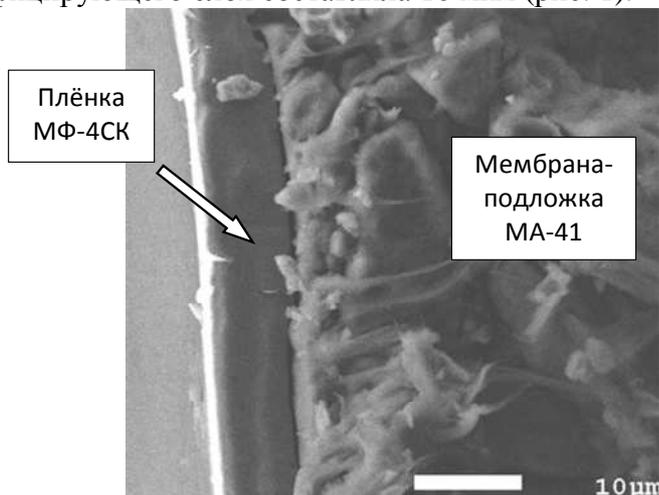


Рис. 1. Микрофотография среза анионообменной мембраны МА-41с с плёнкой МФ-4СК на поверхности одной из сторон. Увеличение 200х

Физико-химические характеристики исследованных в данной работе анионообменных мембран приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики гетерогенных анионообменных мембран, использованных в процессе электродиализа смешанных растворов

Тип	МА-41с	МА-41	Ralex АМН
Ионообменная группа	$R-N^+(CH_3)_3$ (анионообменный слой), $R-SO_3^-$ (катионообменный слой)	$R-N^+(CH_3)_3$	$R-N^+(CH_3)_3$
Связующее	Полиэтилен		
Армирующая ткань	Капрон	Капрон	Полиэфир сульфон
Толщина (мм) сухая	0.4 (анионообменный слой). 0.01 (катионообменный слой)	0.3÷0.5	макс. 0.45
набухшая			макс. 0.75
Сопротивление поверхностное ρ_p , Ом·см ²	< 12.0	< 10.0	< 7.5
удельное. ρ , Ом·см	< 180	< 150	< 120
Число переноса противоиона (1.0/0.5 М NaCl)	> 0.90	> 0.94	> 0.95
Полная обменная ёмкость, ммоль/г-сухой	1.4 (анионообменный слой). 0.7 (катионообменный слой)	1.4	1.8

Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) мембран проводились в четырёхкамерной ячейке (рис. 2) при ступенчатом увеличении плотности тока. Скачок потенциала на мембране фиксировался с помощью стандартных хлоридсеребряных электродов, сопряжённых с капиллярами Лuggина-Габбера. Полученные ВАХ аппроксимировались уравнением (1), предложенным в работе [14]

$$i = b \frac{e^{U/a} - 1}{e^{U/a} + 1} + c(e^{U/d} - 1) \quad (1)$$

где a , b , c , d – подгоночные коэффициенты. Первое слагаемое этого уравнения совпадает с уравнением ВАХ мембранной системы, выведенным в классическом приближении [15], и учитывает только диффузию и миграцию ионов в нернстовском диффузионном слое в отсутствие каких-либо сопряженных эффектов и при условии, что можно пренебречь омическим сопротивлением мембраны по сравнению с общим сопротивлением мембранной системы. Второе слагаемое является эмпирической поправкой и отражает вклад тех процессов, которые обуславливают превышение плотности тока над значением предельного электродиффузионного тока мембранной системы при жестких токовых режимах (диссоциации воды, эффекта экзальтации, электроосмотической конвекции). В этом слагаемом содержится экспонента, так как известно, что эти эффекты возникают в области далекой от линейной.

Для изучения процесса разделения хлорид и нитрат ионов с применением разработанной мембраны и промышленных анионообменных мембран применялся электродиализатор с двухкамерной элементарной ячейкой, мембранный пакет которого состоял из чередующихся анионообменных мембран (промышленной и полученной в данной работе) и катионообменной мембраны МК-40. Характеристики лабораторного электродиализатора представлены в табл. 2.

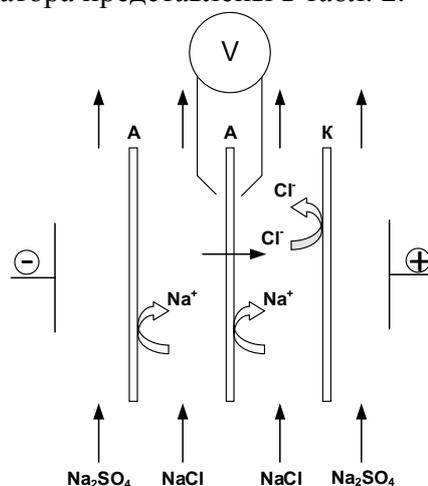


Рис. 2. Схема экспериментальной ячейки. К – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана

Скорости подачи растворов в камерах концентрирования и обессоливания поддерживались постоянными и равными 50 л/ч, в электродных камерах – 20 л/ч.

Исследования проводились с растворами хлорида натрия концентрации 10 г/л и смешанными растворами хлорид натрия/нитрат натрия (5 и 5 г/л). При этом начальное мольное соотношение составляло 1,75:1.

Использование данных концентраций позволяет изучить процесс электродиализа в широком диапазоне отношений концентраций хлорид и нитрат ионов. Кроме того, при таких высоких концентрациях единственным механизмом переноса является электродиффузия ионов через мембрану и не проявляются

сопряженные эффекты концентрационной поляризации при достаточно высоких плотностях тока.

Таблица 2. Характеристики лабораторного электродиализатора

Тип элементарной ячейки	Двухкамерная
Число элементарных ячеек	10 шт.
Распределение растворов	Параллельное
Тип мембран	
анионообменные	МА-41, Ralex АМН, МА-41с
катионообменные	МК-40
Материал	
анод	ОРТА
катод	Нержавеющая сталь
прокладки	Полиэтилен
Рабочие размеры канала	
длина	200 мм
ширина	50 мм
высота	0,9 мм

Дифференциальный выход по току рассчитывался по формуле:

$$\eta = \frac{FV}{nI} \frac{dC_i}{dt} \quad (2)$$

где C_i – концентрация i -того компонента, моль/л; V – объём раствора, циркулирующего в тракте обессоливания, л; n – число парных камер электродиализной ячейки, шт.; I – сила тока, А; F – число Фарадея, Кл/моль.

Так как толщина модифицирующей плёнки мала, по сравнению с толщиной мембраны-подложки, а её химическая природа (катионообменник) не предполагает проявления селективности к анионам, то классический термодинамический метод изучения селективности (изотерма сорбции) не позволяет выявить какие-либо изменения в селективности исследуемой мембраны, по сравнению с исходной мембраной МА-41. Поэтому в качестве первичных данных нами исследовалось отношение потоков нитрат и хлорид ионов через мембрану в процессе электродиализа:

$$P_{Cl^-}^{NO_3^-} = \frac{j_{NO_3^-}}{j_{Cl^-}} \quad (3)$$

где j_i – поток ионов i -того типа через мембрану, моль/(дм²·с):

$$j_i = \frac{V}{nS} \frac{dC_i}{dt} \quad (4)$$

где S – площадь одной мембраны, дм².

Из полученных данных рассчитывался фактор разделения нитрат и хлорид ионов:

$$T_{Cl^-}^{NO_3^-} = P_{Cl^-}^{NO_3^-} \frac{C_{Cl^-}}{C_{NO_3^-}} \quad (5)$$

Обсуждение результатов

Вольтамперные характеристик анионообменных мембран. Вольтамперные характеристики, измеренные в растворе хлорида натрия, показывают, что нанесение тонкой плёнки катионообменника на поверхность анионообменной мембраны приводит снижению предельной электродиффузионной плотности тока в три раза по сравнению с исходной мембраной (рис. 3). Подобный эффект наблюдался в работах, посвящённых как экспериментальному [10, 9], так и теоретическому [16] изучению бислойных мембран. Эффект вызван тем, что высокоселективный катионообменный слой «запирает» принимающую сторону анионообменной мембраны и препятствует переносу анионов. В катионообменном слое анионы (как ко-ионы) могут перемещаться в основном по межгелевым участкам, заполненным нейтральным раствором, при этом известно, что доля таких участков в мембране МФ-4СК меньше, чем в гетерогенных мембранах [17], что дополнительно осложняет перенос ко-ионов. Величина предельного тока для мембраны МА-41с составляет 13,4 мА/см².

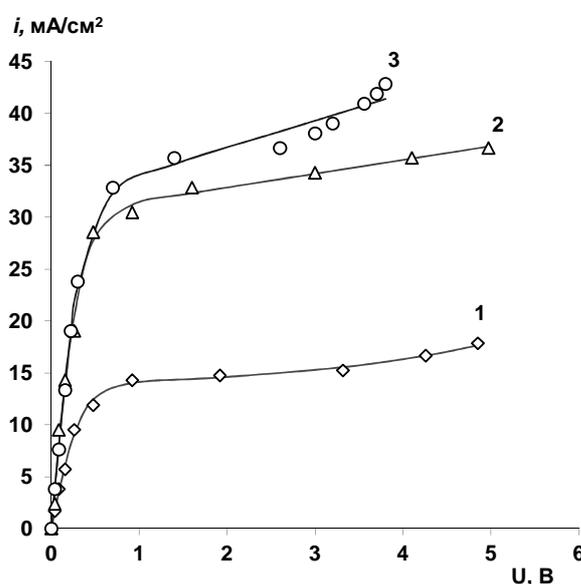


Рис. 3. Вольтамперные характеристики анионообменных мембран в 0,17 М растворе хлорида натрия: мембраны МА-41с (1), МА-41 (2), Ralex АМН (3)

Изучение процесса электродиализного обессоливания раствора хлорида натрия и смешанных растворов. Результаты исследований процесса электродиализного обессоливания раствора хлорида натрия с исходной концентрацией 0,17 М показывают, что скорость обессоливания и выходы по току для всех изученных анионообменных мембран отличается незначительно (рис. 4-5).

Более высокий выход по току по хлорид ионам на мембране Ralex АМН связан с большей долей активной поверхности данной мембраны по сравнению с российской гетерогенной мембраной МА-41. Доля активной поверхности по результатам обработки её изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, для мембраны Ralex АМН составляет 46-52 %, для мембраны МА-41 – 22-28 %.

Дифференциальный выход по току по ионам хлора для мембраны МА-41с ниже на 10-20 % по сравнению с немодифицированными мембранами. Очевидно этот эффект вызван затруднениями как диффузионного, так и миграционного механизмов транспорта анионов через плёнку катионообменника на поверхности анионообменной мембраны, что согласуется с данными полученными при

измерении вольтамперных характеристик исследуемых мембран. При этом интегральные выходы по току для мембран Ralex АМН, МА-41 и МА-41с составляют – 0,92; 0,87; 0,77 соответственно.

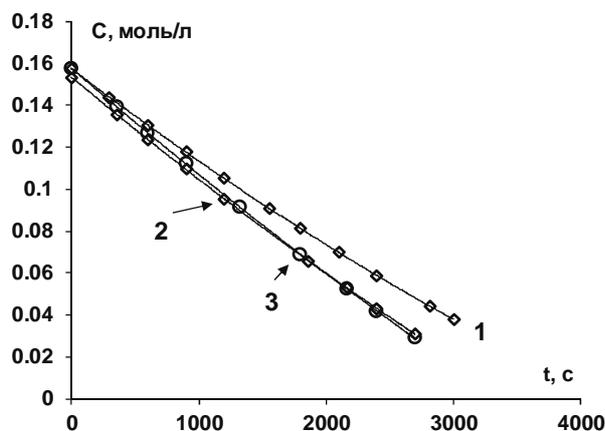


Рис. 4. Зависимость концентрации хлорида натрия в обессоливаемом растворе от времени проведения процесса электродиализа при использовании анионообменных мембран: МА-41с (1), МА-41 (2), Ralex АМН (3)

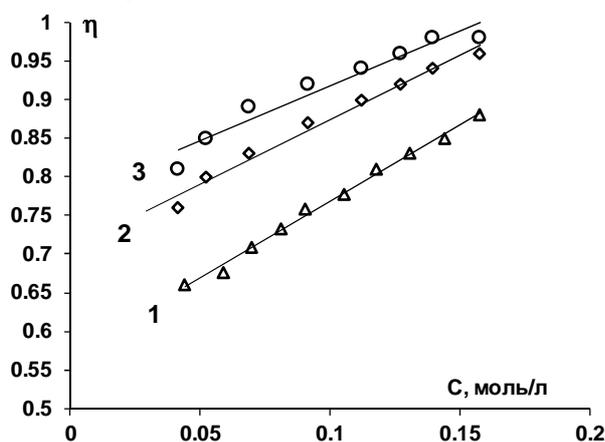


Рис. 5. Зависимость выхода по току по хлорид ионам от концентрации обрабатываемого раствора для исследуемых анионообменных мембран: МА-41с (1), МА-41 (2), Ralex АМН (3)

При обработке смешанного раствора нитрата натрия и хлорида натрия для всех мембран наблюдается снижение выхода по току по хлориду натрия по сравнению с раствором индивидуального компонента (рис. 6 а), что вызвано присутствием двух сортов анионов в растворе и их конкурентному переносу через анионообменную мембрану. Особенно сильно этот эффект выражен для разработанной мембраны МА-41с, что связано с её большей селективностью к нитрат ионам по сравнению с другими исследованными мембранами (рис. 6 б).

Необычная форма зависимости чисел переноса как хлорид, так и нитрат ионов от концентрации соответствующих ионов в обрабатываемом растворе, наблюдаемая для мембраны МА-41с, требует отдельного объяснения. При исходном соотношении хлорид ионов к нитрат ионам равном 1,7 отношение потоков нитрат ионов к хлорид ионам составляет 1,56, что в 3 раза выше по сравнению с исходной мембраной (рис. 7 а). При таком соотношении концентраций числа переноса нитрат и хлорид ионов через мембрану МА-41с практически совпадают, что приводит к увеличению отношения концентрации хлорид ионов к нитрат ионам в ходе

электродиализного процесса, что, в свою очередь, вызывает уменьшение селективности к нитрат ионам и увеличение селективности к хлорид ионам. При этом повышенная селективность к нитрат ионам для мембраны МА-41с сохраняется до пятикратного избытка хлорид ионов. Дальнейшее увеличение избытка хлорид ионов приводит к тому, что при их восьми-девятикратном избытке отношение потоков анионов через мембрану МА-41с сравнивается с исходной мембраной.

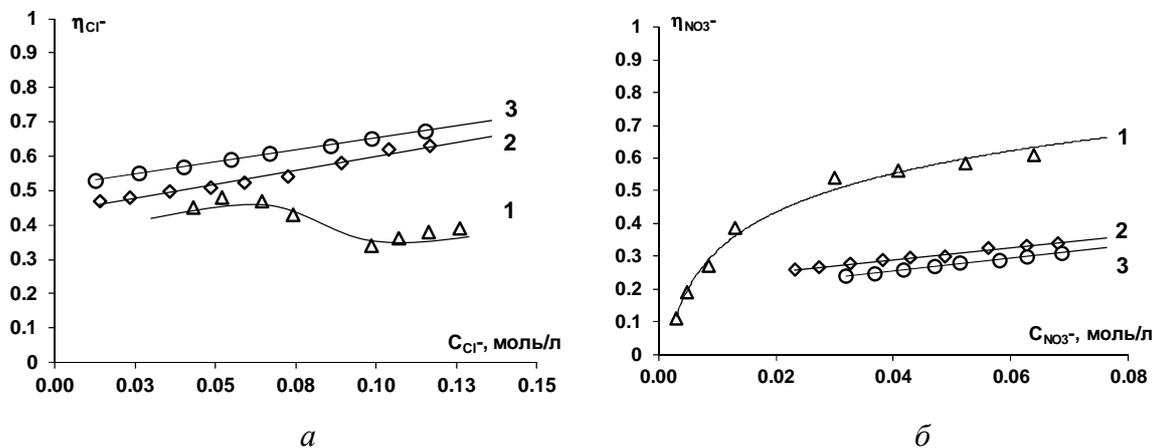


Рис. 6. Зависимость выхода по току по хлорид (а) и нитрат (б) ионам от концентрации соответствующего компонента в обессоливаемом смешанном растворе. Мембраны: МА-41с (1), МА-41(2), Ralex АМН (3)

При небольшом избытке хлорид ионов (меньше четырёхкратного) для всех мембран характерно практически постоянное значение величины соотношения потоков, не зависящее от соотношения концентраций.

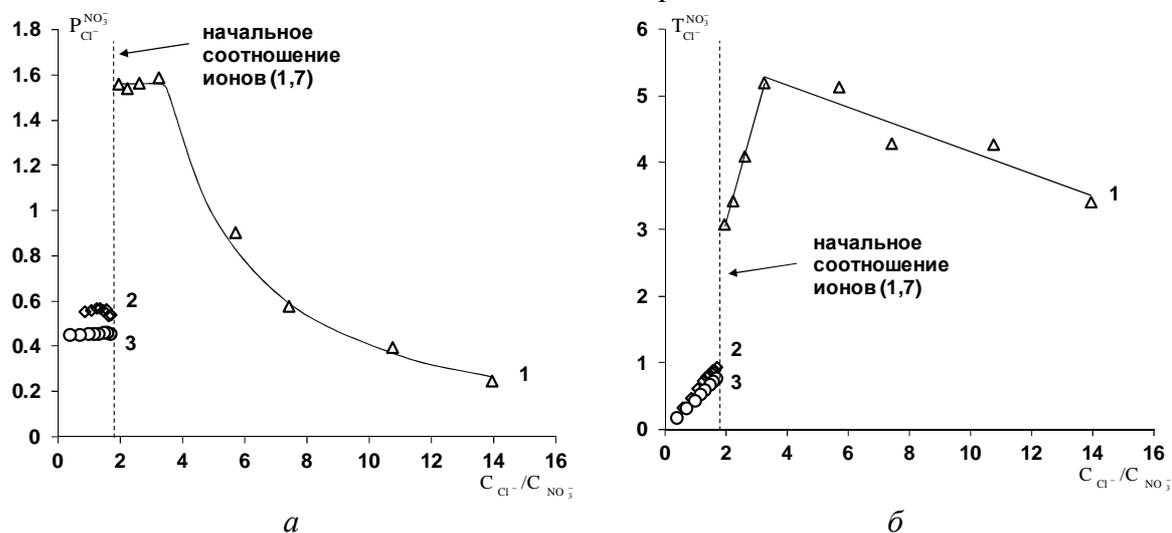


Рис. 7. Зависимость отношения потоков нитрат и хлорид ионов через мембрану (а) и коэффициента разделения (б) от отношения концентрации хлорид ионов к нитрат ионами в обессоливаемом растворе для анионообменных мембран: МА-41с (1), МА-41 (2), Ralex АМН (3)

Рассчитанные коэффициенты разделения (рис. 7 б), также показывают, что при малых избытках хлорид ионов наблюдается рост коэффициента разделения, а при достижении соотношения концентраций хлорид/нитрат равного 3,3 начинается его линейное снижение, для мембраны МА-41с. Стоит предположить, что и для не модифицированных мембран будет наблюдаться такой же нелинейный вид

зависимости в широком диапазоне соотношений концентраций ионов. Первоначальный рост коэффициента разделения обусловлен тем, что в данных условиях соотношение потоков ионов через мембрану остаётся постоянным, а отношение концентраций ионов увеличивается.

Для объяснения механизма повышения селективности мембраны к нитрат ионам рассмотрим физико-химические свойства гидратированных ионов (табл.3).

Таблица 3. Свойства гидратированных ионов в воде [18]

Параметр	Cl^-	NO_3^-
Ионный радиус, Å	1.8	3.0
Радиус гидратированного иона, Å	3.8	5.1
Энергия Гиббса гидратации, кДж/моль	-374.5	-298.9
Число гидратации	6 [19]	1.3 [20]

Сравнение свойств гидратированных нитрат и хлорид ионов показывает, что хлорид ион обладает меньшими размерами гидратированного иона и более высоким значением энергии Гиббса гидратации, по сравнению с нитрат ионом.

Из литературы известно, что нитрат ионы являются одними из наименее гидратированных анионов, что в первую очередь связано с низкой плотностью заряда аниона. Кроме того, для нитрат иона характерно маленькое значение свободной энергии гидратации [18], что обуславливает слабую связь между молекулами воды и ионом. В работе [20] с использованием метода нейтронной дифракции найдено значение числа гидратации равное 1,3.

Повышение селективности разработанной мембраны к нитрат ионам, согласно [21] объясняется повышением гидрофобности поверхности анионообменной мембраны. При этом происходит облегчение транспорта гидрофобных ионов со слабой связью ион-гидратные молекулы воды (нитрат ионов) по сравнению с более гидрофильными хлорид ионами.

Стоит отметить, что нанесение антиполярной ионполимерной плёнки на поверхность мембраны позволяет перерабатывать лишь смеси с высокой концентрацией разделяемых компонентов. С разбавлением раствора суммарное число переноса анионов через анионообменную мембрану снижается для всех исследованных мембран (рис. 8). Последние работы [22, 23] показывают, что несмотря на наличие четвертичных аминогрупп реакция диссоциации воды на сильноосновных мембранах МА-41 [22] и Ralex АМН [23] может протекать с заметной скоростью, особенно при высоком напряжении на элементарной ячейке электродиализатора.

Резкое снижение суммарного числа переноса ионов соли на мембране МА-41с при снижении электропроводности раствора до 7 мСм/см (что соответствует концентрациям хлорид иона и нитрат иона равной 0,064 М и 0,009 М соответственно) связано с началом диссоциации воды на границе катионообменник/анионообменник [10].

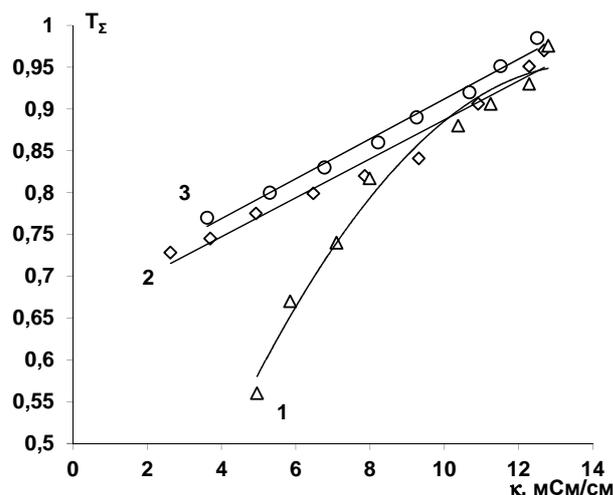


Рис. 8. Зависимость суммарного числа переноса анионов соли через анионообменные мембраны от электропроводности обрабатываемого раствора: мембрана МА-41с (1), МА-41 (2), Ralex AMH (3)

Заключение

Исследованные мембраны МА-41с обладают набором характеристик, существенно отличающихся от исходной мембраны МА-41. В первую очередь, это более низкие значения величины предельного электродиффузионного тока, что связано с наличием антиполярной плёнки катионообменника на её поверхности. Кроме того, изменение гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности мембраны МА-41с приводит к появлению селективности к нитрат ионам в смешанных хлорид-нитратных растворах, причём селективность сохраняется в диапазоне концентраций, не превышающих восьми-девятикратный избыток хлорид ионов. Полученные данные показывают, что обработка разбавленных растворов с применением бислойной мембраны МА-41с возможна только в случае когда изменение величины рН вследствие реакции диссоциации воды на смешанных границах не влияет на процесс, иначе такая мембрана может найти применение для обработки растворов с концентрацией ионных компонентов выше 5 г/л.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-31277 мол_а.

Список литературы

1. Ажипа Я.И., Реутов В.П., Каюшин Л.П. Экологические и медико-биологические аспекты проблемы загрязнения окружающей среды нитратами и нитритами // Физиология человека. 1990. Т.16. № 3. С. 131.
2. Speijers G.J.A., Fawell J.K. Nitrates and nitrites in drinking waters. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva: WHO Press. 2011.
3. Жукова Г.Ф., Филина С.А., Зайцев А.Н., Мамонова Л. Г. Поступление нитратов в состав рациона детей младшего возраста // Вопросы питания. 1991. № 6. С. 49.

4. Опопель Н.И. Об особенностях токсического воздействия нитратов, содержащихся в растительных продуктах // Вопросы питания. 1991. № 6. С. 15.
5. Липатов Н.Н., Марьин В.А., Фетисов Е.А. Мембранные методы разделения молока и молочных продуктов. Москва: Пищевая промышленность, 1976. 167 с.
6. Шапошник В.А., Мацнева В.С., Полянский К.К., Бунин А.А. Деминерализация молочной сыворотки электродиализом с ионообменными мембранами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. № 1. С.44.
7. Kedem O., Schechtmann L., Mirsky Y. et al. Low-polarisation electro dialysis membranes // Desalination. 1998. V.118. P. 305.
8. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Бугаков В.В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском // Электрохимия. 2009. Т.45. №10. С.1252.
9. Sata T. Studies on ion exchange membranes with permselectivity for specific ions in electro dialysis // J. Membr. Sci. 1994. V.93. P.117.
10. Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т.12. С.143.
11. Tanaka Y. Treatment of ion exchange membranes to decrease divalent ion permeability // J. Membr. Sci. 1981. V.8. P.115.
12. Balster J., Sumbharaju R., Srikantharajah S. et al. Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity // J. Membr. Sci. 2007. V.287. P.246.
13. Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. Асимметричная биполярная мембрана: Патент №120373 // Б.И. 2012. № 26.
14. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шарафан М.В. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану мк-40 методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. 2006. Т.42. № 12. С.1494.
15. Гребенюк В.Д., Певницкая М.В., Гнусин Н.П. Электрохимия ионитов / Новосибирск: Наука. 1972. 200 с.
16. Ramirez P., Manzanares J.A., Mafe S. Water dissociation effects in ion transport through anion exchange membranes with thin cation exchange surface films // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. P.499.
17. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. et al. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. V. 139. № 1-2. P. 3.
18. Richards L.A., Schäfer A.I., Richards B.S. et al. The importance of dehydration in determining ion transport in narrow pores // Small. 2012. V.8. P. 1701–1709.
19. Cummings S., Enderby J.E., Neilson G.W. et al. Chloride ions in aqueous solutions // Nature. 1980. V. 287. P. 714-716.
20. Neilson G.W., Enderby J.E. The structure around nitrate ions in concentrated aqueous solutions // J. Phys. C: Solid State. 1982. V.15. P. 2347.
21. Sata T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electro dialysis – effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions // J. Membr. Sci. 2000. V. 73. P. 1.
22. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // Электрохимия. 2008. Т.44. № 8. С.1155.

23. Заболоцкий В.И., Бугаков В.В., Шарафан М.В. и др. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 726.

Мельников Станислав Сергеевич — к.х.н, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (961) 5929147

Заболоцкий Виктор Иванович - профессор, зав. кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Ачох Аслан Русланович — аспирант, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (861) 2199573

Melnikov Stanislav S. - Ph.D., Kuban State University, Krasnodar; e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com

Zabolotskii Victor I. — professor, chief of physical chemistry department, Kuban State University, Krasnodar, vizab@chem.kubsu.ru

Achoh Aslan R. - Ph.D. student, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: achoh-aslan@mail.ru