



УДК 541.183

## Влияние гидроксидов меди и никеля на реакцию диссоциации воды при электродиализе в сверхпредельном токовом режиме

Желонкина Е.А., Шишкина С.В., Ананченко Б.А.

*Вятский государственный университет, Киров*

Поступила в редакцию 19.06.2017 г.

Изучена каталитическая активность труднорастворимых осадков гидроксидов меди и никеля по отношению к реакции диссоциации воды на границе катионообменная мембрана/раствор сульфата меди или никеля. Показано, что каталитическая активность осадка гидроксида меди снижается вследствие его постепенного перехода в оксид меди, в результате чего раствор камеры обессоливания подкисляется. Осадок гидроксида никеля не изменяет состав, сохраняя каталитическую активность, вследствие чего раствор камеры обессоливания подщелачивается. Потоки ионов соли и числа переноса ионов  $H^+(OH^-)$  определяются особенностями взаимодействия функциональных групп с катионами меди и никеля и свойствами поверхности мембран.

**Ключевые слова:** катионообменные и анионообменные гетерогенные мембраны, каталитическая активность функциональных групп и труднорастворимых осадков гидроксидов в реакции диссоциации воды.

## Effect of copper and nickel hydroxides on water dissociation reaction during electro dialysis in overlimiting conditions

Zhelonkina E.A., Shishkina S.V., Ananchenko B.A.

*Vyatka State University, Kirov*

The formation of sparingly mineral precipitates on the membrane surface complicates the practical implementation and deteriorates economic parameters of the electro dialysis process. The most serious problems arise in the demineralization of hard natural waters and solutions containing toxic heavy metals ions.

The aim of this work was to study the catalytic activity of sparingly soluble precipitates of copper and nickel hydroxides with respect to the water dissociation reaction at the interface the cation-exchange membrane/copper or nickel sulfate solution. It was shown that the presence of catalytically active secondary and tertiary aminogroups in the anion-exchange membranes or their formation during electro dialysis leads to the appearance of hydrogen ions stream moving from the anion-exchange membrane in the desalting chamber. Cation-exchange membranes in the region of overlimiting current densities form precipitates of copper or nickel hydroxides catalytically active with respect to the water dissociation reaction, which causes the flux of hydroxyl ions from the cation-exchange membrane.

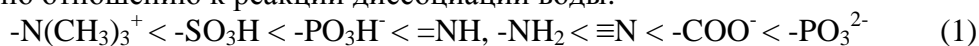
In the case of electro dialysis of copper sulfate solution, the desalting chamber solution is acidified, because the precipitate of copper hydroxide gradually degrades to catalytically inactive copper oxide, whereupon the flux of hydrogen ions from the anion-exchange membrane predominates. In the case of electro dialysis of a solution of nickel sulfate, the precipitate does not change the composition and retains the catalytic activity, which leads to a stable alkalization of the desalting chamber solution and a drastic decrease in the transport numbers of the electrolyte ions.

**Keywords:** cation-exchange and anion-exchange heterogeneous membranes, catalytic activity of functional groups and sparingly soluble hydroxide precipitates with respect to the water dissociation reaction

## Введение

Электродиализ достаточно широко используется в процессах очистки сточных вод, в том числе и от токсичных солей тяжелых металлов [1-3]. Так как стоимость процесса электролиза зависит от площади применяемых мембран, целесообразно осуществлять процесс при максимально возможной плотности тока. Однако значения рабочего тока ограничиваются концентрационной поляризацией и в условиях превышения предельного тока происходит реакция разложения воды [4-6], появляются ионы  $H^+(OH^-)$ , переносящие электрический ток наряду с противоионами электролита. Тем не менее, для электродиализного обессоливания многими авторами рекомендуется использование рабочих плотностей тока, значительно превышающих предельные значения [7,8].

Согласно каталитическому механизму диссоциации воды на ионообменных мембранах ионы  $H^+(OH^-)$  могут возникать в реакциях переноса протона между заряженными группами в мембране и молекулами воды [9,10]. Обнаружено, что диссоциация воды более выражена на анионообменных мембранах и не так значительна на катионообменных [10]. В [11] предложен ряд каталитической активности ионогенных групп по отношению к реакции диссоциации воды:



В работах [12,13] показано, что катализировать процесс генерации ионов  $H^+(OH^-)$  могут гидроксиды переходных металлов, образующиеся на поверхности катионообменной мембраны со стороны камеры обессоливания. В.И. Заболоцкий с соавторами [14] предлагают дополнить ряд каталитической активности (1) гидроксидами некоторых металлов, поскольку константа скорости реакции диссоциации молекул воды в биполярных мембранах в их присутствии может существенно возрасть.

В [15] изучена модификация мембраны МА-40 ионами меди и никеля за счет комплексообразования с вторичными и третичными функциональными аминогруппами. Показано, что образующиеся комплексные соединения увеличивают скорость генерации ионов  $H^+(OH^-)$  вследствие возникновения в составе мембраны поляризованных катионами металлов молекул воды.

Цель настоящей работы – изучение каталитической активности гидроксидов меди и никеля по отношению к реакции диссоциации воды на границе раздела ионообменная мембрана/раствор сульфата меди или никеля.

## Эксперимент

Для исследования были выбраны ионообменные мембраны с различными функциональными группами: МК-40, МА-40 и МА-41 (ОАО «Щекиноазот», Россия) и Ralex: АМН, СМН («МЕГА», Чехия) (таблица 1).

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых ионообменных мембран

Тип мембраны	Функциональные группы	Обменная емкость, мг-экв/г <sub>наб.</sub>	Влагосодержание, %
МК-40	-SO <sub>3</sub> H	1.54 [26]	51±4 [27]
МА-41	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.44 [26]	37±1 [27]
МА-40	=NH, -NH <sub>2</sub> , ≡N	2.19 [26]	31 [27]
СМН-РР	-SO <sub>3</sub> H	≥ 1.3*	55±5*
АМН-РР	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.9*	60±5*

\*значение указано в каталоге фирмы-производителя

Смола и полиэтилен в композиции чешских мембран имеют гораздо более мелкий помол с размером частиц 10-12 мкм (у российских – 30-40 мкм [16]). Россий-

ские мембраны изготавливаются методом горячего прессования, а чешские – горячим вальцеванием [17]. Приведение мембран в рабочее (набухшее) состояние (кондиционирование) проводилось по общепринятой методике [18]. Далее образцы мембран уравнивались с растворами сульфатов меди или никеля 0.5 М для приведения катионообменных мембран в форму соответствующих ионов и сорбционного насыщения анионообменных мембран [15]. После отмывания мембраны уравнивались с исследуемыми растворами  $\text{NiSO}_4$  или  $\text{CuSO}_4$  0.005М, рН=4.0-4.2.

Для определения потоков ионов  $\text{H}^+$ ( $\text{OH}^-$ ) через мембраны при электродиализе был применен метод избирательной поляризации [19], в основу которого положена зависимость предельного тока от концентрации:

$$i_{\text{lim}} = \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_o}{(\bar{t}_i - t_i) \cdot \delta}, \quad (2)$$

где  $z_i$  - заряд иона,  $F$  - число Фарадея,  $D_i$  - коэффициент диффузии,  $c_o$  - начальная концентрация раствора,  $\bar{t}_i$  и  $t_i$  - числа переноса противоиона в мембране и растворе,  $\delta$  - толщина диффузионного пограничного слоя.

В камеры электродиализатора (рис.1) подавались растворы с концентрацией, исключая наступление предельного тока на всех мембранах, кроме ограничивающих исследуемую камеру обессоливания (4). Благодаря этому создавалась возможность изменения рН в камерах, прилегающих к исследуемой, чтобы рассчитать потоки ионов  $\text{H}^+$ ( $\text{OH}^-$ ) через мембраны. Концентрации ионов меди и никеля в камерах определялись комплексометрическим титрованием трилоном Б в присутствии индикатора мурексида, сульфат-ионов – титрованием раствором хлорида бария в присутствии индикатора нитхромазо. Относительное стандартное отклонение при определении концентрации ионов не превышало 4 %.

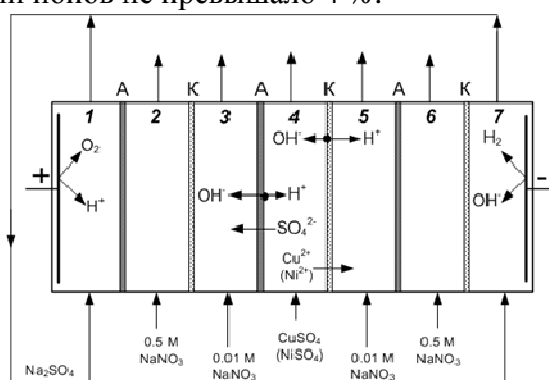


Рис. 1. Схема электродиализного аппарата: 1, 7 – электродные камеры, 2, 6 – буферные камеры; 4 – камера обессоливания; 3, 5 – камеры концентрирования; К – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана.

Исследования микрорельефа поверхности мембран проводились методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели NTegra Prima (Россия, Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения АСМ Solver P47 Pro Nova RC1.

### Обсуждение результатов

На рис.2 представлены зависимости потоков ионов сульфата (кривая 1) и гидроксидов (кривая 6) через анионообменную мембрану МА-40, ионов сульфата через анионообменные мембраны АМН (кривая 3), МА-41 (кривая 5), ионов меди через

катионообменные мембраны СМН (кривая 2), МК-40 (кривая 4) при электродиализе раствора сульфата меди от безразмерной плотности тока.

Обращает на себя внимание низкое значение потока ионов гидроксила через мембрану МА-40, которая сорбирует достаточно большое количество ионов меди (до  $6.7 \text{ мг/см}^3$  [15]) за счет комплексообразования с вторичными и третичными функциональными аминогруппами.

Транспорт ионов гидроксила через такую мембрану приводит к гидролизу комплексов и образованию в фазе мембраны труднорастворимого гидроксида меди, ( $K_s=2.2 \cdot 10^{-20}$  [25]), гораздо более прочного соединения, чем комплекс с функциональными группами ( $\lg K_{\text{уст}}=5.35$ ) [20].

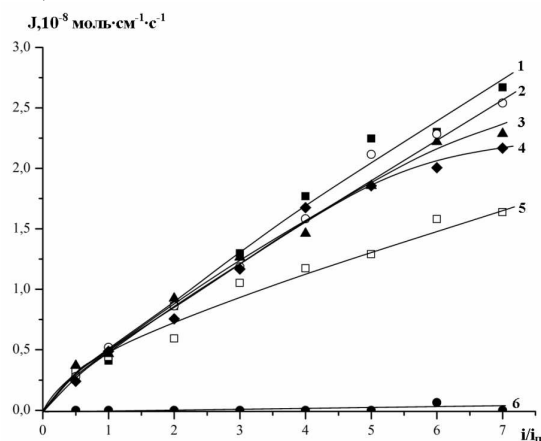


Рис. 2. Зависимости потоков ионов через мембраны от безразмерной плотности тока в растворе сульфата меди: 1 –  $\text{SO}_4^{2-}$  (МА-40); 2 –  $\text{Cu}^{2+}$  (СМН); 3 –  $\text{SO}_4^{2-}$  (АМН); 4 –  $\text{Cu}^{2+}$  (МК-40); 5 –  $\text{SO}_4^{2-}$  (МА-41); 6 –  $\text{OH}^-$  (МА-40).

Наибольший перенос ионов соли имеет место при работе мембранной пары СМН/АМН. В случае мембранной пары МК-40/МА-41 в области плотностей тока  $i \geq 3i_{\text{пр}}$  наблюдается снижение переноса ионов соли вследствие роста потока ионов  $\text{H}^+$ ( $\text{OH}^-$ ).

Более эффективное обессоливание при работе мембранной пары СМН/АМН может быть обусловлено свойствами поверхности этих мембран. В [17] показано, что доля поверхности, занятой гранулами ионита, у мембран СМН, АМН составляет 25-30%, что в 2 раза выше, чем у мембран МК-40 и МА-41.

Анализ АСМ-изображений показал, что мембраны МА-41 и МК-40 имеют более сглаженный микрорельеф с редкими выходами на поверхность, занятую полиэтиленом, достаточно крупных частиц ионообменных смол. В то же время более мелкие частицы смолы гораздо чаще выходят на поверхность мембран АМН и СМН.

Гистограммы плотности распределения высот микрорельефа мембран Ralex (рис.3) характеризуются размытым максимумом, соответствующим области макроскопически развитой поверхности, что свидетельствует о наличии более значительной доли микрошероховатости по сравнению с образцами мембран российского производства. Шероховатость поверхности  $R_z$  соответствовала 286 нм, а средний масштаб шероховатости  $R_a$  характеризовался размером 33 нм. Для российских мембран эти параметры составляли 127 и 20 нм соответственно.

В условиях течения раствора вдоль более шероховатой поверхности мембраны возникают вихревые возмущения [21], в результате чего увеличивается доля толщины ДПС, занимаемая областью пространственного заряда, что способствует развитию электроконвекции и интенсификации массопереноса к межфазной границе.

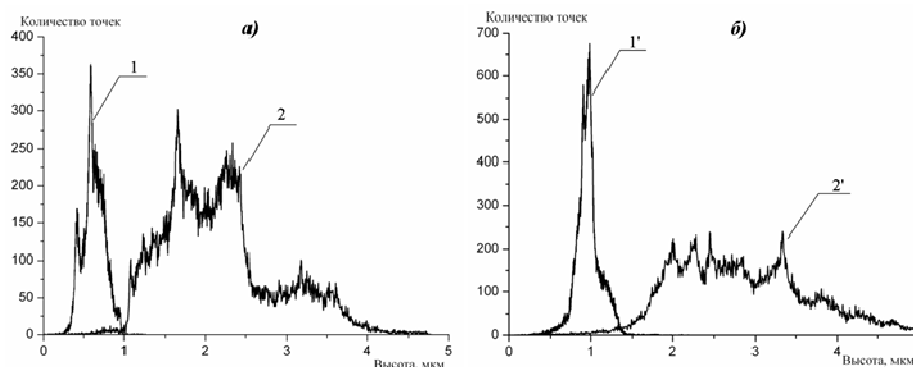


Рис. 3. Гистограммы плотности распределения значений высот поверхности катионообменных (а) и анионообменных (б) мембран при площади сканирования  $40 \times 40 \text{ мкм}^2$ . 1 – МК-40, 2 – СМН; 1' – МА-41, 2' – АМН.

На рис.4 представлены зависимости чисел переноса ионов водорода и гидроксила через исследуемые мембраны от плотности тока. Максимальное значение числа переноса ионов гидроксила наблюдается через мембрану МА-41 (рис.4а). Известно [22], что исходная мембрана МА-41 содержит до 25% вторичных и третичных аминогрупп с высокой каталитической активностью в реакции диссоциации воды. Кроме того, в [23] установлено, что при сверхпредельных токах, в условиях увеличения pH и температуры в области пространственного заряда, происходит термогидролиз четвертичных аммониевых оснований с образованием третичных аминогрупп. Это также приводит к ускорению диссоциации воды на анионообменной мембране МА-41. Определенный вклад в ускорение реакции диссоциации воды могут вносить координационные центры, образуемые ионами переходных металлов и вторичными и третичными аминогруппами [15], присутствующими в исходной мембране. Таким образом, ускорение реакции диссоциации воды на мембране МА-41 является результатом трансформации функциональных групп и протекания реакции комплексообразования в фазе мембраны.

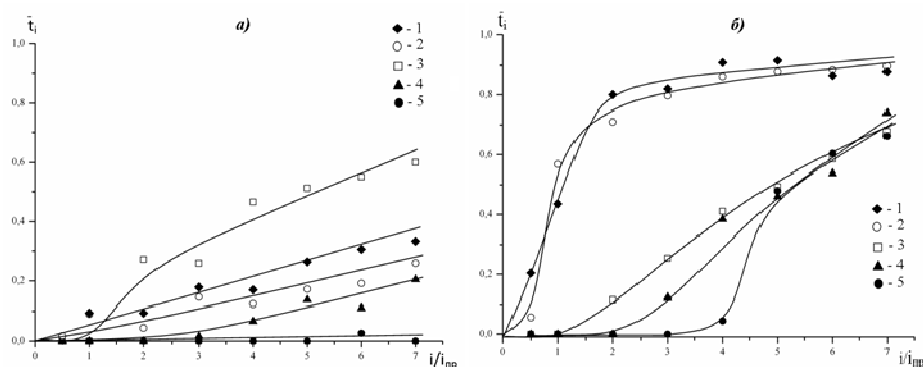
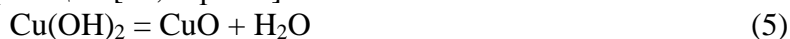


Рис. 4. Зависимости чисел переноса ионов водорода (1,2) и гидроксила (3-5) через мембраны в растворах сульфатов меди (а) и никеля (б) от безразмерной плотности тока: МК-40 (1), СМН (2), МА-41 (3), АМН (4), МА-40 (5)

Числа переноса ионов водорода через катионообменные мембраны при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  достаточно близки (рис.4а, маркеры 1,2). Механизм катализа реакции диссоциации воды гидроксидами переходных металлов предложен в [14]:



Образование голубого осадка гидроксида меди на поверхности катионообменной мембраны наблюдалось визуально. Однако по окончании эксперимента при  $i > 4i_{пр}$  поверхность катионообменной мембраны была практически полностью покрыта черным осадком с небольшими зеленовато-голубыми включениями. Осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  из-за джоулева разогрева границы мембрана/раствор все в большей степени переходит в оксид меди по реакции [24, стр.384]:



что снижает его каталитическую активность по механизму (3)-(4).

В растворе сульфата меди доля конкурирующего переноса ионов  $\text{H}^+(\text{OH}^-)$  вплоть до  $i=5 i_{пр}$  не превышает 0.25, что указывает на достаточно эффективный транспорт ионов соли из камеры обессоливания. Исключение составляет мембрана МА-41.

Скорости генерации ионов  $\text{H}^+(\text{OH}^-)$  сильнокислотными сульфокатионитовыми мембранами МК-40 и СМН в растворе  $\text{NiSO}_4$  (рис.4б, маркеры 1,2) практически одинаковы и значительно превышают таковые для анионообменных мембран МА-40, МА-41 и АМН. Кроме того, числа переноса ионов водорода почти вдвое выше наблюдающихся в растворе сульфата меди (рис.4а). Визуально на поверхности катионообменных мембран МК-40 и СМН зафиксирован светло-зеленый осадок гидроксида никеля, внешний вид которого не изменялся во всей изученной области плотностей тока.

Транспорт ионов гидроксила через анионообменные мембраны сдерживается присутствием в них ионов металла, сорбируемых за счет комплексообразования с функциональными группами (рис.4б). Так, мембрана МА-40 сорбирует до  $2 \text{ мг/см}^3$  ионов никеля [15], в АМ-РР до 6% функциональных групп четвертичного аммониевого основания могут претерпевать термогидролиз, а в МА-41 – только 0.6% [16]. «Задержка» появления потока ионов гидроксила через мембраны объясняется их взаимодействием в фазе мембраны с ионами никеля, находящимися в составе координационных соединений с функциональными группами.

Изменения рН, наблюдающиеся при электродиализе раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $\Delta\text{pH}=\pm 1$ ) (рис.5), не выходят за пределы значений рН гидратообразования ионов меди (4.2-6.2 [25]). В случае раствора  $\text{NiSO}_4$   $\Delta\text{pH}=(3.5-4.5)$  и превышает рН гидратообразования ионов никеля (6.7-7.7 [25]).

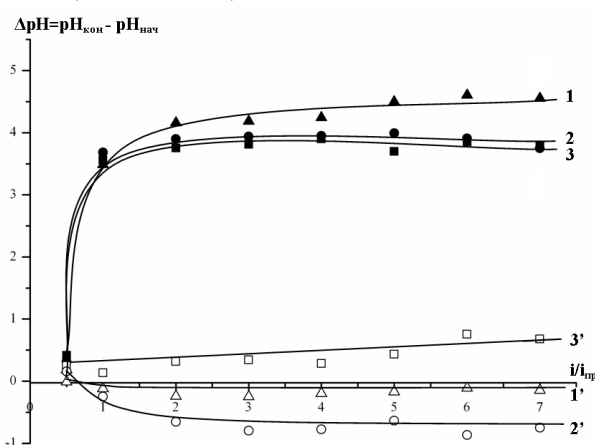


Рис. 5 Изменение рН растворов  $\text{NiSO}_4$  (1-3) и  $\text{CuSO}_4$  (1'-3') в камере обессоливания, образованной мембранными парами: МК-40/ МА-40 (1,1'), МК-40/ МА-41 (2,2'), СМН/АМН (3,3')

Каталитическое влияние гидроксида никеля на скорость генерации ионов  $\text{H}^+(\text{OH}^-)$  приводит к появлению потока ионов гидроксила в направлении анода, кото-

рый при всех плотностях тока остается выше, чем поток ионов водорода от анионообменной мембраны в сторону катода.

### Заключение

На катионообменных мембранах в области сверхпредельных плотностей тока образуются осадки гидроксидов меди или никеля, ускоряющие реакцию диссоциации воды, что вызывает поток ионов гидроксила от катионообменной мембраны. Присутствие в анионообменных мембранах каталитически активных вторичных и третичных аминогрупп или их образование в процессе электродиализа приводит к возникновению в камере обессоливания потока ионов водорода, движущихся от анионообменной мембраны. Обессоливаемый раствор сульфата меди подкисляется, т.к. осадок гидроксида меди постепенно деградирует в каталитически неактивный оксид меди и поток ионов водорода начинает превалировать. В случае электродиализа раствора сульфата никеля осадок не изменяет состав и сохраняет каталитическую активность, что приводит к быстрому и устойчивому подщелачиванию раствора камеры обессоливания.

### Список литературы

1. Bernardes A.M. // *Met. Finish.* 2000. Vol. 98. № 11. pp. 52-114.
2. Kurniawan T.A. // *Chem. Eng. J.* 2006. Vol. 118. No 1-2. pp. 83-98.
3. Tison R.P., Mikhail Y.M. // *J. Memb. Sci.* 1982. Vol. 11. No 2. pp. 147-156.
4. Belova E.I. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. No 27. pp. 13458-13469.
5. Song J.H., Yeon K.H., Moon S.H. // *J. Memb. Sci.* 2007. No 1-2. pp. 165-171.
6. Rubinstein I. // *Desalination.* 1984. Vol.51. pp.55-60.
7. Nikonenko V.V., Kovalenko A.V. et al // *Desalination.* 2014. Vol. 342. pp. 85.
8. Васильева В.И., Акберова Э.М., Заболоцкий В.И. // *Электрохимия.* 2017. Т. 53. № 4. С. 452-465.
9. Simons R. // *Electrochimica Acta.* 1984. Vol.29. pp. 151-158.
10. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. No 1. pp. 188-195.
11. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // *Успехи химии.* 1988. Т. 57. № 8. С.1403-1414.
12. Такака Ю. // *J. Memb. Sci.* 2007. Vol. 303. No 1-2. pp. 234-243.
13. Такака Ё // *Электрохимия.* 2012. Т. 48. № 7. С. 739-755.
14. Мельников С.С. // *Мембраны и мембранные технологии.* 2011. Т. 1. № 2. С.149-156.
15. Заболоцкий В.И., Ганыч В.В., Шельдешов Н.В. // *Электрохимия.* 1991. Т. 27. С. 1245-1249.
16. Заболоцкий В.И. // *Электрохимия.* 2012. Т. 48. № 6. С. 721-731.
17. Васильева В.И. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2014. Т. 16. № 3. С. 257-261.
18. Березина Н.П. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Краснодар. Изд-во Кубан. гос.ун-та. 1999. 82 с.
19. Малиновская Е.М., Шапошник В.А., Исаев Н.И. // *Теория и практика сорбционных процессов.* 1974. Вып. 9. С. 158.
20. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М. Химия. 1980. 336 с.
21. Васильева В.И., Григорчук О.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2008. Т.8. Вып.3. С.359-379.
22. Невакшенова Е.Е., Коржова Е.С., Письменская Н.Д. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т. 12. № 6. С. 893-900.
23. Choi J.H., Moon S.H. // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 265. pp. 93-100.
24. Реми Г. Курс неорганической химии. М. Мир. 1974. Т. 2. 775 с.
25. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. Химия. 1989. 448 с.
26. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М. Наука. 1996. 392 с.
27. Желонкина Е.А., Шишкина С.В., Кононова Т.В. // *Мембраны и мембранные технологии.* 2013. Т. 3. № 1. С.63-68.

## References

- Bernardes A.M. et al., *Met. Finish*, 2000, Vol. 98, No 11, pp. 52-114.
- Kurniawan T.A. et al., *Chem. Eng. J.*, 2006, Vol. 118, No 1-2, pp. 83-98.
- Tison R.P., Mikhail Y.M., *J. Memb. Sci.*, 1982, Vol. 11, No 2, pp. 147-156.
- Belova E.I. et al., *J. Phys. Chem. B.*, 2006, Vol. 110, No 27, pp. 13458-13469.
- Song J.H., Yeon K.H., Moon S.H., *J. Memb. Sci.*, 2007, No 1-2, pp. 165-171
- Rubinstein I. et al., *Desalination*. 1984. Vol.51. pp.55-60.
- Nikonenko V.V., Kovalenko A.V. et al, *Desalination*, 2014, Vol. 342, pp. 85.
- Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Zabolotskiy V.I., *Elektrokhimiya*, 2017, Vol. 53, No4, pp. 452-465.
- Simons R., *Electrochimica Acta*, 1984, Vol.29, pp. 151-158.
- Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H., *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, No 1, pp. 188-195.
- Zabolotskiy V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P., *Uspekhi khimii*, 1988, Vol.57, No8, pp.1403-1414.
- Tanaka Y., *J. Memb. Sci.*, 2007, Vol. 303, No 1-2, pp. 234-243.
- Tanaka Y., *Elektrokhimiya*. 2012. Vol. 48. No7. pp. 739-755.
- Mel'nikov S.S. i dr., *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2011, Vol. 1, No 2, pp.149-156.
- Zabolotskiy V.I., Ganych V.V., Shel'deshov N.V., *Elektrokhimiya*, 1991, Vol. 27, pp. 1245-1249.
- Zabolotskiy V.I. i dr., *Elektrokhimiya*, 2012, Vol.48, No6, pp. 721-731.
- Vasil'eva V.I. i dr., *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, Vol.16, No3, pp.257-261.
- Berezina N.P. Fiziko-khimicheskie svoystva ionoobmennyykh materialov. Krasnodar, Izd-vo Kuban, gos,un-ta, 1999, 82 pp.
- Malinovskaja E.M., Shaposhnik V.A., Isaev N.I., *Teoriya i praktika sorbcionnykh processov*, 1974, Vyp, 9, pp. 158.
- Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Kompleksoobrazuyushchie ionity (kompleksity), M.: Khimiya, 1980, 336 pp.
- Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V. i dr., Sorbcionnye i khromatograficheskie protsessy, 2008, Vol.8, No,3, pp.359-379.
- Nevakshenova E.E., Korzhova E.S., Pis'menskaya N.D., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 6, pp. 893-900.
- Choi J.H., Moon S.H., *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, Vol. 265, pp. 93-100.
- Remi G. Kurs neorganicheskoy khimii, M.: Mir, 1974, Vol.2. 775 pp.
- Lur'e Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoy khimii. M.: Khimiya, 1989. 448 pp.
- Zabolotskiy V.I., Nikonenko V.V. Perenos ionov v membranakh. M.: Nauka, 1996. 392 pp.
- Zhelonkina E.A., Shishkina S.V., Kononova T.V., *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2013, Vol. 3, No 1, pp.63-68.

**Желонкина Евгения Андреевна** – преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет, Киров

**Шишкина Светлана Васильевна** – профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, к.т.н., Вятский государственный университет, Киров.

**Ананченко Борис Александрович** – ассистент кафедры неорганической и физической химии, Вятский государственный университет, Киров

**Zhelonkina Evgenia A.** – lecturer, Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Productions, Vyatka State University, Kirov, e-mail: [eazhelonkina@gmail.com](mailto:eazhelonkina@gmail.com)

**Shishkina Svetlana V.** – Ph.D., prof., Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Productions, Vyatka State University, Kirov, e-mail: [vgu\\_tep@mail.com](mailto:vgu_tep@mail.com)

**Ananchenko Boris A.** – assistant, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Vyatka State University, Kirov