

*На правах рукописи*



**Рулева Валентина Дмитриевна**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОММЕРЧЕСКИХ  
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН  
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА УМЕРЕННО  
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**1.4.6. Электрохимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Краснодар – 2023

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: **Никоненко Виктор Васильевич**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Паршина Анна Валерьевна**  
доктор химических наук  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»,  
доцент кафедры аналитической химии

**Баженов Степан Дмитриевич**  
кандидат химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева,  
заведующий лабораторией «Извлечения и утилизации диоксида углерода»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

Защита диссертации состоится «19» декабря 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <http://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» октября 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



С.А. Шкирская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования.**

Одной из актуальных задач современного общества является рациональное использование водных ресурсов. Решение данной проблемы многие учёные видят в организации замкнутых циклов по воде на производствах и в муниципальном хозяйстве. Наиболее подходящим инструментом для решения задачи опреснения и одновременного концентрирования природных и промышленных водных растворов являются мембранные технологии, характеризующиеся высокой экономической и экологической эффективностью. Важным этапом комплексной технологии переработки воды, приводящей к получению чистой воды и предельно концентрированного раствора, является электродиализ (ЭД) умеренно концентрированных растворов электролитов ( $0,1-1,0$  моль·л<sup>-1</sup>) с применением ионообменных мембран (ИОМ). К таким растворам относятся морская вода, соковый пар аммиачной селитры, диффузионный сок при производстве сахара, технические воды гальванических производств и др. Этап ЭД умеренно концентрированных растворов может использоваться как первая стадия переработки технологического раствора или после предварительной стадии ЭД опреснения исходного раствора. В свою очередь, полученный на данном этапе умеренно концентрированный раствор может быть использован для последующего предельного концентрирования.

### **Степень разработанности темы.**

Успешное промышленное применение ЭД для концентрирования морской воды показано в работах японских исследователей. В 1961 г они добились концентрации рассолов для получения поваренной соли на уровне 20-22 %. Изучением закономерностей ЭД умеренно разбавленных растворов с получением концентратов в разные годы занимались Sata T., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В., Письменский В.Ф., Смагин В.Н., Шудренко А.А., Мельников С.С. и др. Было обнаружено, что эффективность процесса ЭД зависит не только от концентрации ионов, но также от температуры перерабатываемого раствора и скорости его протока, плотности тока, типа сепараторов-турбулизаторов и пр.

Процесс получения сильно (предельно) концентрированных рассолов (до  $3-4$  моль·л<sup>-1</sup>) в электродиализаторах-концентраторах, в том числе с непроточными камерами концентрирования, подробно изучен в работах Заболоцкого В.И., Письменского В.Ф. и соавторов. Было показано, что осмотический и электроосмотический перенос воды в таких процессах вносит значительный вклад в значения концентрации и объёма получаемого рассола. Важное значение имеет также селективность ИОМ в отношении переноса противоионов. Закономерности электроосмотического переноса воды описаны в

работах Oda Y., Lakshminarayanaiah N., Березиной Н.П., Дёминой О.А., Шкирской С.А. и других авторов.

В работах Strathmann H., Pourcelly G., Oren Y. и других авторов оптимизированы условия ЭД умеренно концентрированных растворов солей и кислот (плотность тока, соотношение скоростей потоков в трактах обессоливания и концентрирования и др.). Однако этот процесс изучен в меньшей степени по сравнению с процессом предельного концентрирования. В частности, не выяснено, как влияет на процесс ЭД присутствие в обрабатываемом растворе двухзарядных ионов, которые остаются в природных растворах даже после их предварительной подготовки. Проведение исследования электрохимических характеристик ионообменных мембран, установление диапазона их значений, наиболее подходящих для ЭД умеренно концентрированных растворов, позволили бы выявить существующие ограничения и найти пути совершенствования ИОМ для данного процесса.

Модифицирование коммерческих ИОМ является наиболее доступным и эффективным инструментом для направленного изменения их свойств. Изготовление мембран, подходящих для целей ЭД умеренно концентрированных растворов электролитов, возможно с применением модификаторов, увеличивающих гидрофобность образцов, а также селективность в отношении переноса противоионов. Применение проводящих полимеров, например, полипиррола, для получения мембран, селективных к переносу однозарядных противоионов в присутствии двухзарядных, было исследовано в работах Sata T. Однако использование полипиррола для повышения селективности анионообменных мембран (АОМ) к переносу анионов ранее не изучалось.

**Цель работы:** установить, какие электрохимические характеристики ионообменных мембран являются наиболее значимыми для процессов электролиза умеренно концентрированных растворов электролитов. Выявить возможности повышения селективности и проводимости АОМ путем их модификации проводящими полимерами пиррола.

**Задачи исследования:**

1. Осуществить сравнительную характеристику некоторых коммерческих ИОМ, а также модификаций этих мембран на основе пиррола. Получить набор данных с использованием измерений удельной электропроводности, диффузионной проницаемости, вольтамперометрии, хронопотенциометрии и других методов.

2. Исследовать возможности использования вольтамперометрии и хронопотенциометрии для оценки селективности ИОМ.

3. Найти способы повышения селективности коммерческих анионообменных мембран путём их модификации, направленной на заполнение макропор проводящими полимерами пиррола.

4. Изучить влияние двухзарядных ионов, присутствующих в питающем растворе, на селективность и сопротивление катионообменных мембран при электродиализе.

5. Оценить, какой эффект оказывает модифицирование АОМ на характеристики процесса электродиализа умеренно концентрированного раствора NaCl.

#### **Научная новизна.**

Теоретически обосновано введение в рассмотрение нового понятия – «кажущаяся объёмная доля межгелевых промежутков»,  $f_{2app}$ , – для описания электропроводности в растворах электролитов, концентрация которых существенно выше концентрации в точке изоэлектропроводности.

Экспериментально установлено, что причиной появления локального максимума (пика) на хронопотенциограммах катионо- и анионообменных мембран при сверхпредельных плотностях тока может быть индуцированная током (обратная) диффузия коионов в мембране. По высоте пика можно судить о селективности ИОМ.

Обнаружено явление специфической адсорбции ионов кальция на поверхности сульфокатионитовых мембран, длительное время проработавших в условиях протекания сверхпредельной плотности тока. Наличие ионов  $Ca^{2+}$  на поверхности мембраны приводит к изменению знака заряда поверхности и снижению скорости массопереноса в сверхпредельных токовых режимах в результате подавления электроконвекции.

Обнаружено, что учёт влияния потенциала жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита на расчётное значение кажущегося числа переноса противоионов позволяет более реалистично оценить числа переноса воды, особенно в анионообменных мембранах.

#### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы.**

Получены теоретические и экспериментальные результаты, доказывающие, что заполнение макропор ионообменной мембраны полимерами пиррола позволяет существенно улучшить электропроводность и селективность мембраны.

Модификация поверхности анионообменных мембран полипирролом позволяет снизить скорость каталитической реакции диссоциации воды на границе этой мембраны с обеднённым раствором.

Способность мембраны СМХ к специфической адсорбции ионов  $Ca^{2+}$  позволяет сформировать на её поверхности слой с зарядом, противоположным заряду фиксированных групп. В результате мембрана становится селективной к переносу однозарядных ионов в процессе электродиализа и может быть использована для электродиализной переработки смешанного раствора хлоридов натрия и кальция.

Показано, что числа переноса ионов в ионообменных мембранах, полученные с помощью измерения диффузионной проницаемости и электропроводности, могут быть использованы для расчёта выхода по току в практике электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов.

#### **Методология и методы диссертационного исследования.**

Методологической основой представляемого диссертационного исследования послужили современные теоретические представления о явлениях переноса в системах, содержащих ИОМ; экспериментальные результаты российских и зарубежных исследователей, включающие описание транспортных и электрохимических характеристик коммерческих и модифицированных ИОМ, а также данные об ЭД концентрировании растворов электролитов. Для достижения поставленных целей были использованы такие методы, как мембранная кондуктометрия, рН-метрия, измерение диффузионной проницаемости при диффузии электролита через мембрану в воду и мембранного потенциала, хронопотенциометрия, вольтамперометрия, визуализация вихревых структур в обеднённом растворе вблизи поверхности мембраны и другие.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Введение в рассмотрение нового понятия – «кажущаяся объёмная доля межгелевых промежутков»,  $f_{2app}$  – облегчает интерпретацию концентрационной зависимости удельной электропроводности ИОМ в широком диапазоне концентраций внешнего раствора электролита.

2. Появление локального максимума (пика) на хронопотенциограммах ИОМ обусловлено индуцированной током (обратной) диффузией коионов. Данное явление может быть использовано для оценки селективности ИОМ.

3. Причина удлинения участка плато вольтамперных характеристик сульфокатионитовых мембран при наличии ионов кальция в растворе состоит в перезарядке поверхности мембран вследствие специфической адсорбции ионов  $Ca^{2+}$ .

4. Оценка чисел переноса воды ( $t_w$ ) с использованием уравнения Скачарда и учётом потенциала жидкостного соединения на границе электрод/раствор позволяет получить значения  $t_w$ , близкие к найденным из прямых измерений переноса воды.

5. Выход по току для процесса электродиализа умеренно концентрированных растворов может быть оценён в пределах ошибки прямого измерения с использованием чисел переноса, найденных из значений удельной электропроводности и диффузионной проницаемости соответствующих мембран.

**Личный вклад** соискателя состоит в проведении анализа литературных источников по теме диссертационного исследования, выполнении подавляющего большинства экспериментальных исследований по получению приводимых в диссертации транспортных и электрохимических характеристик модифицированных и коммерческих ионообменных мембран, изучении

закономерностей электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов, обработке, анализе и обобщении результатов экспериментов, уточнении методики расчёта чисел переноса воды. Постановка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем. Модифицирование мембран, исследованных в диссертации, выполнено к.х.н., доцентом Порожным М.В. Основные публикации по теме диссертации написаны в соавторстве.

**Степень достоверности результатов проведённых исследований.** Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов исследования: мембранной кондуктометрии, вольтамперометрии, хронопотенциометрии, совмещённой с оптической визуализацией электроконвективных течений и других. Полученные в работе результаты согласуются с независимыми литературными данными, опубликованными в рецензируемых научных изданиях.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2018, 2021, 2023); «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (Воронеж, Россия, 2018, 2021), XV Всероссийская научная конференция (с международным участием) Мембраны-2022 (Тульская область, Россия, 2022).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 7 статей, рекомендуемых ВАК РФ, 9 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

**Структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы. Материал работы изложен на 194 страницах машинописного текста, включая 52 рисунка, 11 таблиц, список литературы из 252 наименований.

**Плановый характер работы.** Исследования по теме диссертации были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 18-08-00397\_a, 20-08-00933\_a), Российским научным фондом (проект № 21-49-00009), Кубанским научным фондом (проект № Н-21.1/22).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность и проблематика проведенного исследования, описывается новизна, а также формулируются цель и задачи работы.

В **первой главе** диссертационного исследования представлен обзор литературы по электрохимическим методам исследования и характеристикам коммерческих ИОМ (электропроводность, диффузионная проницаемость,

вольтамперометрия, хронопотенциометрия и др.). Рассмотрен научный задел в экспериментальном и теоретическом изучении транспорта ионов и воды в ЭД процессах. На основе анализа научно-технической литературы проведено обоснование выбора объектов, целей, задач и методов исследования.

Во **второй главе** описаны основные характеристики объектов исследований – гомогенных и гетерогенных катионо- и анионообменных мембран российского (МК-40, МА-41 – «Щёкиноазот», Россия), японского (СМХ, АМХ – Astom, Япония), китайского (СЈМС-3, СЈМС-5, СЈМА-3, СЈМА-6, СЈМА-7 – Hefei, Chemjoy Polymer Material Co. Ltd., Китай), чешского (Ralex АМН-PES, Ralex СМН – Mega a.s., Чехия) производства, а также модифицированных полимерами пиррола мембран, полученных на основе некоторых из коммерческих мембран. Представлены схемы используемых установок по измерению диффузионной проницаемости, электропроводности, вольтамперных характеристик (ВАХ) и хронопотенциограмм (ХП), потенциометрических (кажущихся) чисел переноса противоионов, а также визуализации электроконвективных структур в растворе у поверхности ионообменной мембраны. Изложены используемые экспериментальные методики.

В **третьей главе** представлены основные результаты характеризации коммерческих ИОМ. Некоторые характеристики представлены в таблице 1. Используются методы, позволяющие определить удельную электропроводность, диффузионную проницаемость, числа переноса катионов и анионов в мембранах, а также обменную ёмкость и влагосодержание мембран. Введена в рассмотрение новая характеристика ИОМ – «кажущаяся объёмная доля межгелевых промежутков»,  $f_{2app}$ .

Многие исследователи широко используют представление о микрогетерогенной структуре ИОМ, выделяя в мембранах две фазы: микропористую гелевую фазу и макропористые межгелевые промежутки, заполненные равновесным раствором. Объёмная доля межгелевых промежутков ( $f_2$ ) часто определяется как тангенс угла наклона зависимости  $lg(\kappa^*)$  vs.  $lg(C)$ . С точки зрения микрогетерогенной модели (МГМ) такой метод справедлив только в случае использования относительно разбавленных растворов электролитов (вблизи точки изоэлектропроводности). Эксперимент (рисунок 1а) и теория (рисунок 1б) показывают, что угол наклона зависимости  $lg(\kappa^*)$  vs.  $lg(C)$  растёт с увеличением концентрации внешнего раствора. То есть этот угол зависит не только от  $f_2$ , но и от концентрации раствора. Если не учитывать указанную особенность, тогда появляется кажущееся противоречие микрогетерогенной модели: параметр  $f_2$  как будто зависит от концентрации раствора. Для устранения этого противоречия в данной работе вводится в рассмотрение «кажущаяся объёмная доля межгелевых промежутков» – параметр  $f_{2app}$ , определяемый как  $f_{2app} = d lg(\kappa^*)/d lg(C)$ . Сравнение значений  $f_{2app}$  и  $f_2$  для некоторых мембран приведено в таблице 2. Введение в рассмотрение нового понятия  $f_{2app}$  позволяет

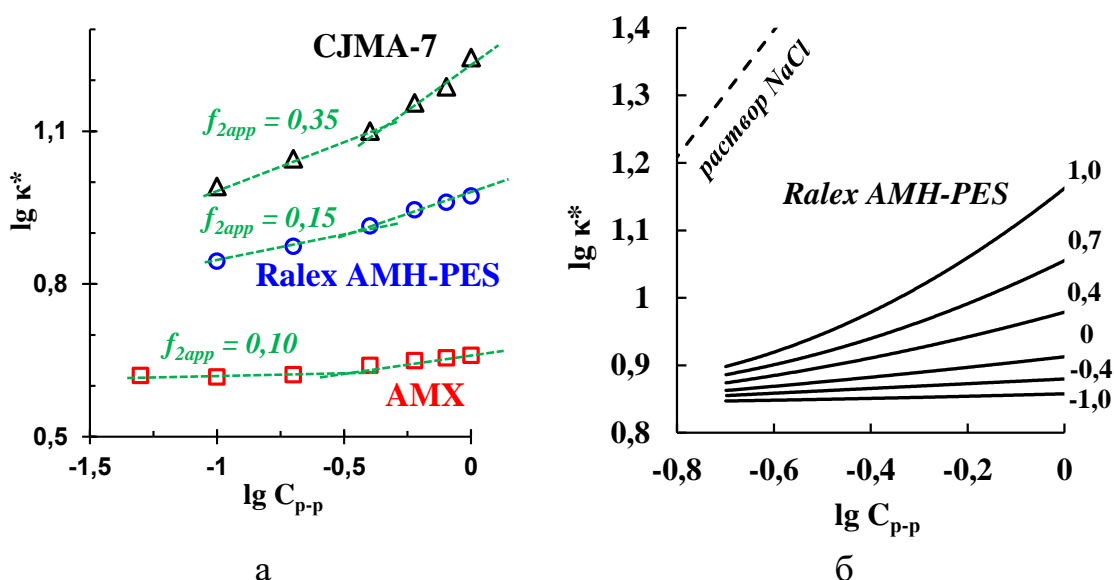


непротиворечиво интерпретировать электропроводность ИОМ в широком диапазоне концентраций (рисунок 2, таблица 2).

Таблица 1 – Исследуемые коммерческие ИОМ и их основные характеристики

Название	Производитель	Матрица, фиксированные группы	Толщина в 1,0 М NaCl, мкм	Обменная ёмкость, ммоль/Г <sub>наб</sub>	Влаго-содержание, Г <sub>H2O</sub> /Г <sub>наб</sub> , %
Гомогенные мембраны					
СМХ	Astom, Япония	ДВБ+ПС, $-SO_3^-$	$136 \pm 2$	$1,61 \pm 0,05$	$28 \pm 3$
АМХ		ДВБ+ПС, $-N^+(CH_3)_3$	$125 \pm 2$	$1,25 \pm 0,05$	$19 \pm 1$
СJMC-3	Hefei, Chemjoy Polymer Material Co. Ltd., Китай	ПВДФ, $-SO_3^-$	$186 \pm 2$	$0,63 \pm 0,05$	$44 \pm 3$
СJMC-5			$143 \pm 2$	$0,57 \pm 0,05$	$32 \pm 5$
СJMA-3		ПВДФ, $-N^+(CH_3)_3$	$155 \pm 1$	$0,57 \pm 0,05$	$17 \pm 1$
СJMA-4			$84 \pm 1$	-	-
СJMA-6	полиолефины, $-N^+(CH_3)_3$	$120 \pm 2$	$0,90 \pm 0,05$	$18 \pm 1$	
СJMA-7		$186 \pm 2$	$0,75 \pm 0,05$	$39 \pm 2$	
Гетерогенные мембраны					
МК-40	Щёкино-азот, Россия	ДВБ+ПС, $-SO_3^-$	$501 \pm 5$	$1,43 \pm 0,05$	$30 \pm 2$
МА-41		ДВБ+ПС, $-N^+(CH_3)_3$	$446 \pm 5$	$1,22 \pm 0,06$	$35 \pm 2$
Ralex CMH	Mega a.s., Чехия	ДВБ+ПС, $-SO_3^-$	$530 \pm 5$	$1,79 \pm 0,05$	-
Ralex AMH-PES	Чехия	ДВБ+ПС, $-N^+(CH_3)_3$	$535 \pm 4$	$1,33 \pm 0,01$	$46 \pm 5$

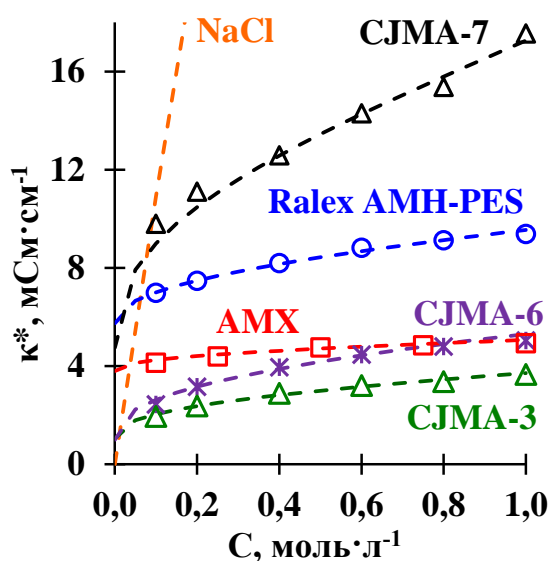
ДВБ – дивинилбензол, ПС – полистирол, ПВДФ – поливинилиденфторид



**Рис. 1.** Билогарифмическая зависимость электропроводности мембраны от концентрации NaCl: эксперимент (а), расчёт по МГМ при фиксированном значении  $f_2 = 0,06$  и различных  $\alpha$  (указаны рядом с кривыми) (б). Пунктирные прямые показывают линии тренда, проведенные для определения  $f_2$  в диапазоне концентраций  $0,1-0,4$  моль  $л^{-1}$  и  $f_{2app}$  – в диапазоне  $0,4-1,0$  моль  $л^{-1}$ .

Таблица 2 – Параметры микрогетерогенной модели для АОМ в растворах NaCl: структурный параметр  $\alpha$ , кажущаяся ( $f_{2app}$ , 0,4-1,0 моль л<sup>-1</sup>) и истинная ( $f_2$ , 0,1-0,4 моль л<sup>-1</sup>) объёмные доли межгелевых промежутков.

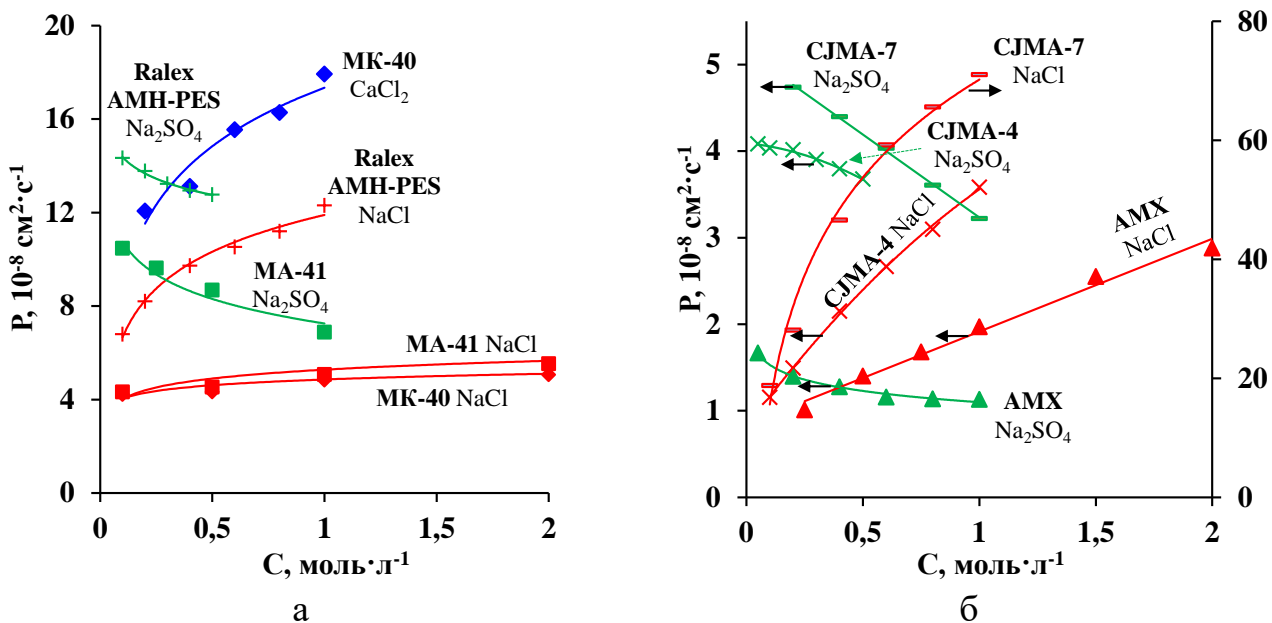
Мембрана	$f_2$	$f_{2app}$	$\alpha$
AMX	0,03 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,39 ± 0,04
Ralex AMH-PES	0,06 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,41 ± 0,04
CJMA-3	0,12 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,28 ± 0,04
CJMA-6	0,17 ± 0,02	0,30 ± 0,02	0,23 ± 0,04
CJMA-7	0,18 ± 0,02	0,35 ± 0,02	0,30 ± 0,04



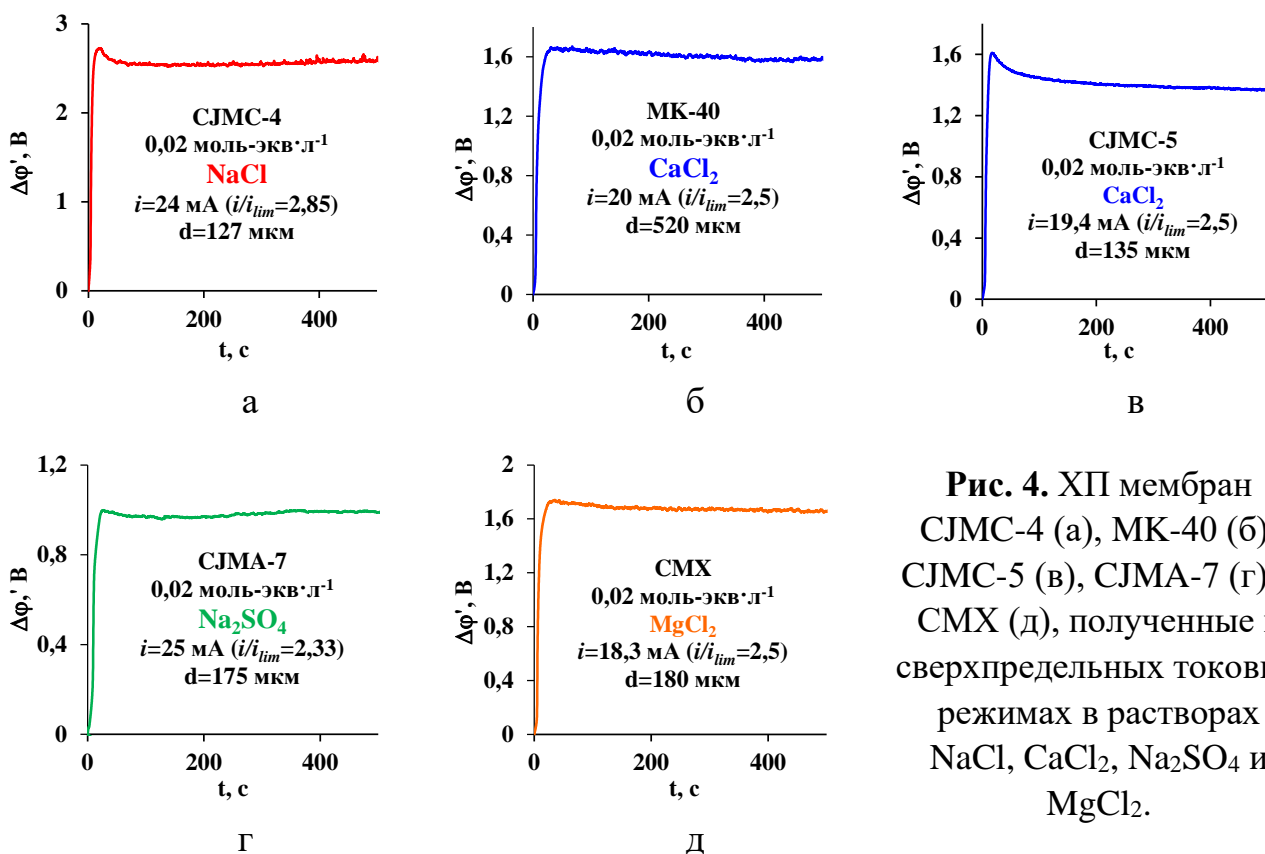
**Рис. 2.** Концентрационные зависимости электропроводности некоторых анионообменных мембран в растворе NaCl. Маркеры – экспериментальные значения, пунктирная линия – расчет по МГМ.

При исследовании концентрационных зависимостей диффузионной проницаемости ИОМ в растворах электролитов CaCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> было отмечено, что в случае диффузии электролита с двухзарядным противоионом для каждого из типов мембран наблюдается увеличение диффузионной проницаемости по сравнению со случаем бинарного электролита (NaCl). Для катионообменных мембран диффузионная проницаемость с ростом концентрации электролита с двухзарядным противоионом увеличивается, в то время как для анионообменных – снижается (рисунок 3). Последнее объясняется уменьшением коэффициента диффузии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе с увеличением концентрации.

Для ряда катионо- и анионообменных мембран в растворах различных электролитов (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) были получены хронопотенциограммы, на которых наблюдалось появление локального максимума (пика) скачка потенциала (рисунок 4). Данное явление известно в литературе, однако его интерпретация неоднозначна. Часть авторов объясняет появление локального максимума гравитационной конвекцией, другие связывают его с диссоциацией воды в сверхпредельных токовых режимах или химическими реакциями с участием амфолитов, а также с переносом коионов в мембранах со стороны камеры концентрирования в камеру обессоливания.



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембран МК-40, МА-41, Ralex АМН-РЕS (а), АМХ, СЈМА-4, СЈМА-7 (б) в растворах NaCl, CaCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сплошные линии проведены для наглядности.



**Рис. 4.** ХП мембран CJMS-4 (а), МК-40 (б), CJMS-5 (в), CJMA-7 (г) и CMX (д), полученные в сверхпредельных токовых режимах в растворах NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и MgCl<sub>2</sub>.

Были выполнены эксперименты для проверки указанных гипотез. Исследуемая мембрана располагалась в ЭД ячейке таким образом, чтобы исключить влияние гравитационной конвекции (обессоливаемый раствор

находился под ней). Было показано, что причиной появления максимума не может быть также диссоциация воды, так как в моменты времени  $t$ , близкие к переходному времени  $\tau$ , изменение рН между входом и выходом из канала обессоливания ( $\Delta\text{pH}$ ) для разных мембран не превышало 0,1.

Большинство исследованных ИОМ в умеренно разбавленных ( $\approx 0,1$  моль·л<sup>-1</sup>) растворах демонстрируют селективность, близкую к 1. Для электродиализа умеренно концентрированных растворов ( $\approx 1,0$  моль·л<sup>-1</sup>) перспективным видится применение японских мембран Neosepta CMX и AMX, являющихся одними из наиболее селективных коммерческих мембран на мировом рынке. Российские мембраны МК-40 и МА-41 лишь ненамного уступают по селективности японским мембранам; они обладают высокой устойчивостью к химическим воздействиям и являются наиболее доступными. Китайские мембраны CJMC-5, CJMA-3, CJMA-6 также показывают достаточно высокую селективность и являются сравнительно недорогими.

В четвертой главе представлены результаты по улучшению свойств некоторых коммерческих мембран путем их модифицирования полимерами пиррола с использованием различных инициаторов полимеризации ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Характеристики модифицированных полипирролом (ПП) мембран приведены в таблице 3.

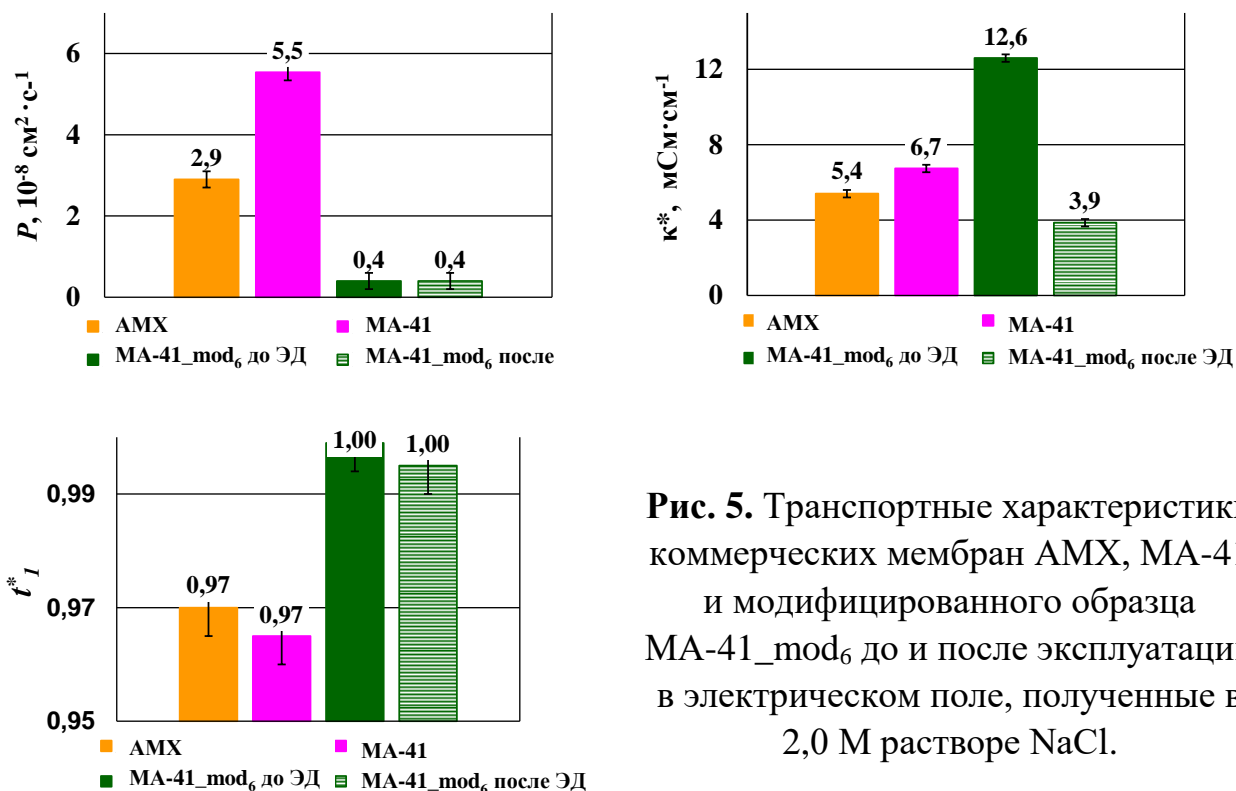
Таблица 3 – Исследуемые исходные и некоторые модифицированные анионообменные мембраны и их основные характеристики в 2,0 моль·л<sup>-1</sup> NaCl.

Мембрана	Концентрация мономера: концентрация инициатора полимеризации	Толщина (набухшая мембрана), мкм	Удельная электропроводность, мСм см <sup>-1</sup>	Поверхностное сопротивление, Ом·см <sup>2</sup>	Диффузионная проницаемость, 10 <sup>-8</sup> см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	Число переноса противоионов, $t_1^*$
МА-41	-	429 ± 5	6,7 ± 0,2	6,6 ± 0,2	5,5 ± 0,1	0,97 ± 0,01
МА-41_mod <sub>2</sub>	0,1 М: 1,0 М Fe <sup>3+</sup>	436 ± 6	4,5 ± 0,2	9,8 ± 0,2	2,7 ± 0,1	0,98 ± 0,01
МА-41_mod <sub>3</sub>	0,4 М: 1,0 М Fe <sup>3+</sup>	473 ± 3	3,2 ± 0,2	14,1 ± 0,2	1,7 ± 0,1	0,98 ± 0,01
*МА-41_mod <sub>6</sub>	0,4 М: 0,5 М Fe <sup>3+</sup>	517 ± 6	15,7 ± 0,2	4,0 ± 0,2	0,4 ± 0,1	1,00 ± 0,01
МА-41_mod <sub>7</sub>	0,1 М: 0,1 М S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	455 ± 10	5,3 ± 0,2	8,6 ± 0,2	5,0 ± 0,1	0,96 ± 0,01
CJMA-3	-	139 ± 2	10,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1	14,0 ± 0,1	0,92 ± 0,01
CJMA-3_mod <sub>1</sub>	0,1 М: 1,0 М Fe <sup>3+</sup>	140 ± 2	8,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	10,0 ± 0,1	0,95 ± 0,01
CJMA-3_mod <sub>2</sub>	0,4 М: 1,0 М Fe <sup>3+</sup>	139 ± 1	4,5 ± 0,1	3,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,99 ± 0,01

\*Получена в результате модифицирования её объема, все остальные представленные образцы получены путем модифицирования поверхности

Для мембраны МА-41\_mod<sub>6</sub> наблюдался наибольший прирост электропроводности и снижение диффузионной проницаемости по сравнению с аналогичными характеристиками исходной коммерческой мембраны МА-41. Из

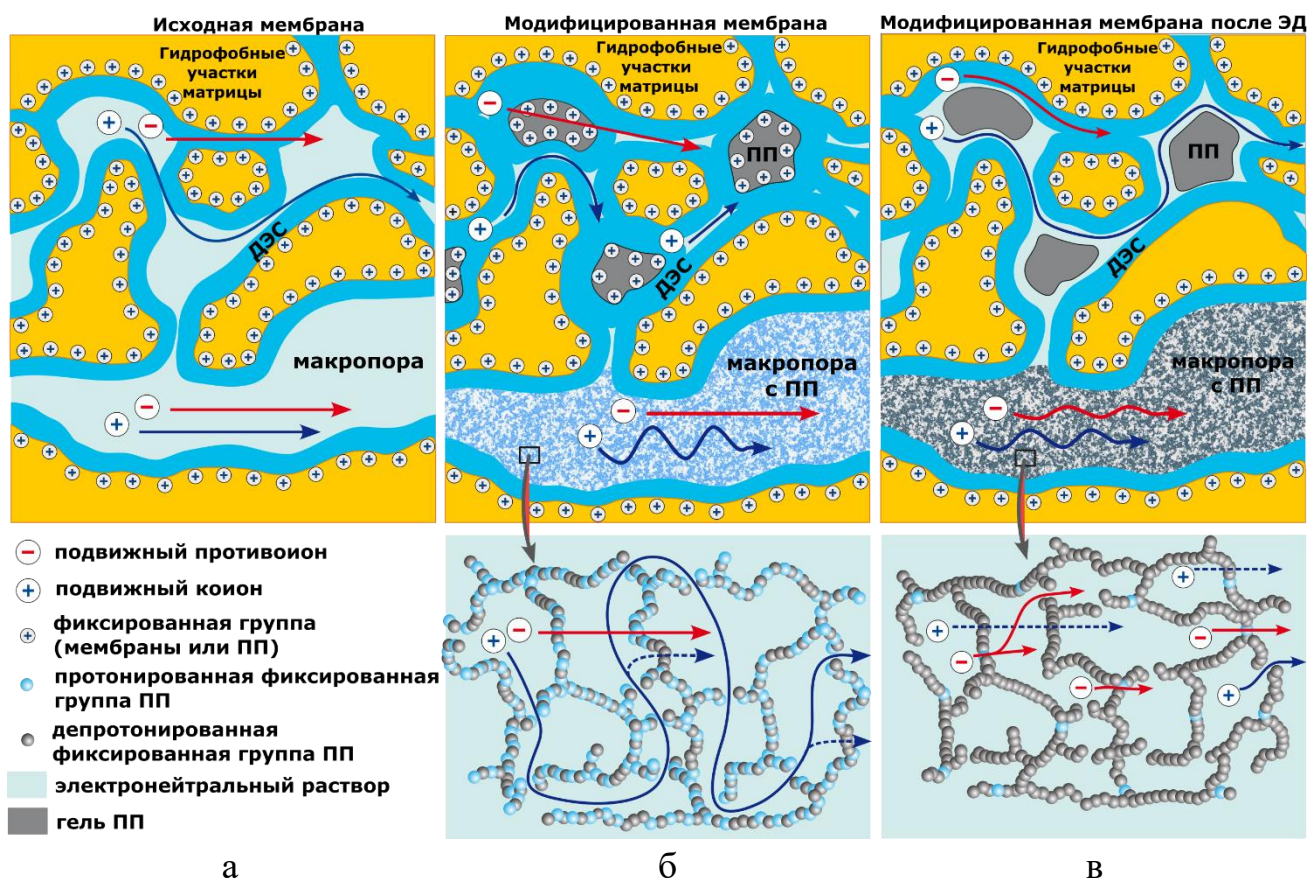
рисунка 5 видно, что характеристики свежеприготовленной мембраны MA-41\_mod<sub>6</sub> превосходят характеристики мембраны AMX, одной из лучших на мировом рынке. Однако уже через пять часов воздействия электрического тока на модифицированную мембрану наблюдалось изменение её характеристик, а именно, резкое снижение электропроводности, что, впрочем, лишь в незначительной степени сказалось на её селективности (рисунок 5).



**Рис. 5.** Транспортные характеристики коммерческих мембран AMX, MA-41 и модифицированного образца MA-41\_mod<sub>6</sub> до и после эксплуатации в электрическом поле, полученные в 2,0 М растворе NaCl.

Причины наблюдаемых явлений могут быть следующие. Полипиррол, попадающий в мезо- и макропоры анионообменной мембраны, вытесняет из них электронейтральный раствор, наличие которого снижает её селективность. Рост проводимости и снижение переноса коионов обуславливают полимерные цепи полипиррола, несущие положительный заряд и служащие селективными барьерами для ионов. Эти барьеры с лёгкостью преодолевают анионы (противоионы в АОМ), однако для катионов они служат препятствием (рисунок 6).

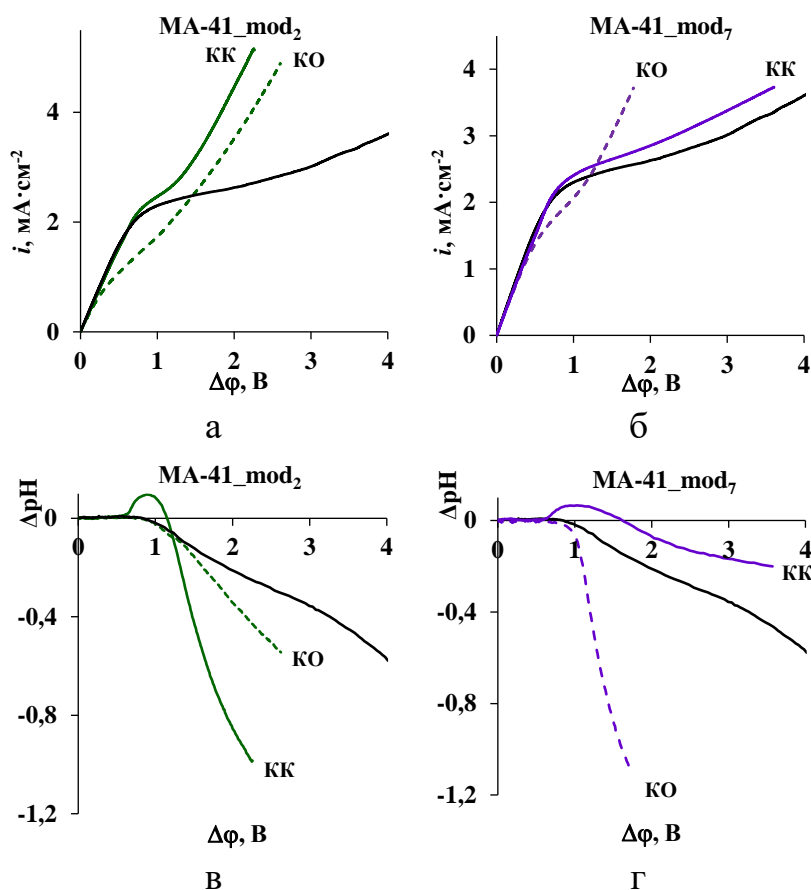
Снижение электропроводности мембраны после её использования в электродиализе при плотности тока близкой или превышающей предельную происходит вследствие деградации полипиррола (потеря фиксированных зарядов на цепях), которая вызвана увеличением концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в мембране вследствие диссоциации молекул воды на границе мембрана/обедненный раствор. Это приводит к росту сопротивления перегородок, делящих макропоры на отсеки.



**Рис. 6.** Схема структуры мембран: (а) мембрана МА-41, (б) мембрана МА-41\_mod<sub>6</sub> до использования в ЭД, (в) мембрана МА-41\_mod<sub>6</sub> после использования в ЭД. Стрелками показан путь ионов при их диффузии через мембрану.

Обнаружено, что использование в качестве инициатора полимеризации пиррола окислителя  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к увеличению скорости диссоциации воды у поверхности модифицированной АОМ. Известно, что ионы *d*-металлов являются катализаторами реакции диссоциации воды. Установлено, что смена инициатора полимеризации  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  приводит к уменьшению скорости диссоциации воды. Результаты вольтамперометрии и измерение сдвига рН в камере обессоливания, образованной модифицированной мембраной и МК-40, показаны на рисунках 7. Снижение скорости диссоциации воды было достигнуто в случае модификации поверхности, когда модифицированный слой мембраны был обращен в сторону камеры концентрирования (рисунок 7г).

В **пятой главе** обсуждается влияние состава перерабатываемого многокомпонентного раствора на электрохимические характеристики мембраны в условиях протекания электрического тока. В частности, проведена оценка влияния наличия ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в перерабатываемом растворе на поведение сульфокатионитовых мембран.

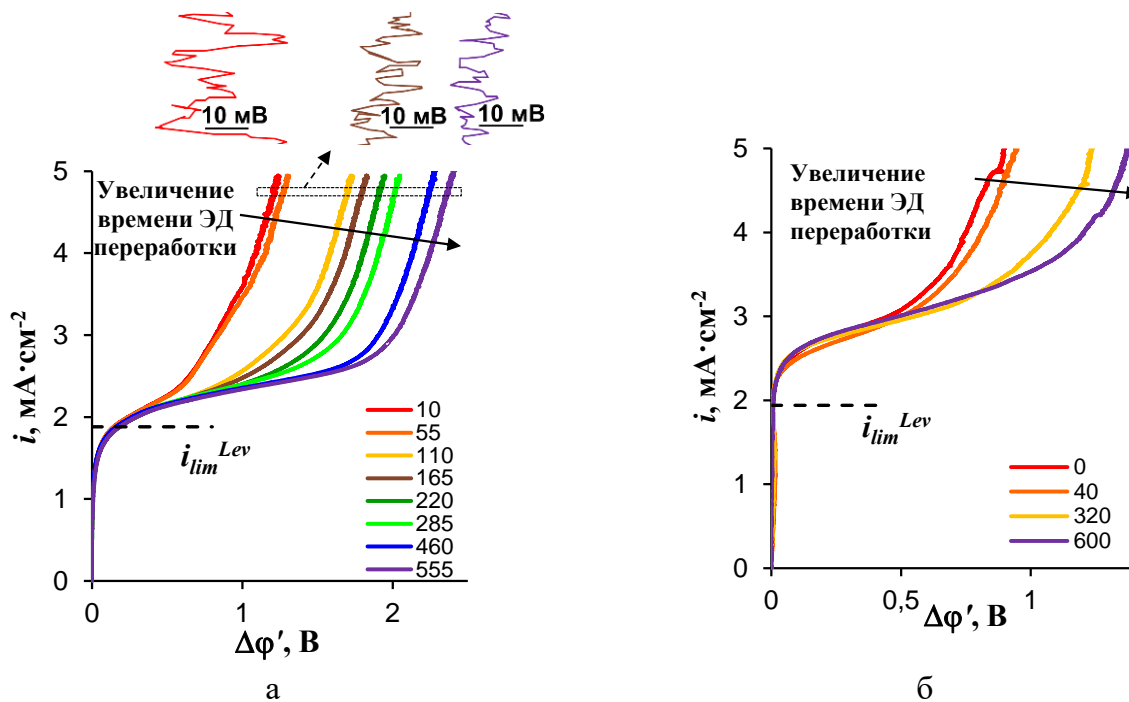


**Рис. 7.** ВАХ и  $\Delta pH$  ( $\Delta pH = pN_{\text{выходКО}} - pN_{\text{входКО}}$ ) в камере обессоливания (КО), образованной МК-40 и модифицированной мембраной, полученной с использованием в качестве окислителя полимеризации  $Fe^{3+}$  (а, в) и  $S_2O_8^{2-}$  (б, г), либо исходной мембраной МА-41 (показана чёрным цветом на всех рисунках). Буквы КО и КК возле кривых указывают на то, в какую камеру обращена модифицированная поверхность мембраны.

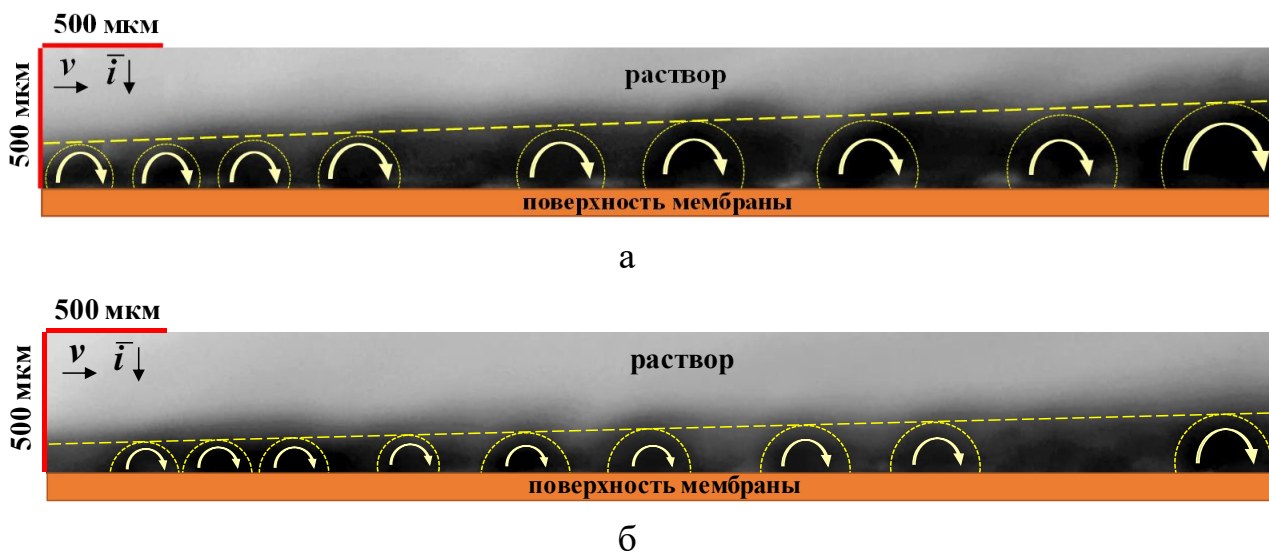
Показано, что эксплуатация сульфокатионитовых мембран СМХ, СЛМС-5, Ralex СМН в ЭД раствора  $CaCl_2$  приводит к изменению свойств, которые контролируются поверхностью мембраны. В частности, возрастает длина плато предельного тока на вольтамперных характеристиках мембран (рисунок 8) с увеличением времени их проработки под током. Причиной является смещение в область более высоких значений скачка потенциала, при котором начинает развиваться интенсивная неравновесная электроконвекция.

Влияние времени проработки мембран под током на интенсивность электроконвекции подтверждено визуализацией электроконвективных структур в обеднённом слое у поверхности мембраны СМХ, которая длительное время (более 12 ч) эксплуатировалась при сверхпредельных плотностях тока, с использованием флуоресцирующего агента родамина 6G (рисунок 9).

Изучен вопрос об обратимости изменения свойств поверхности после эксплуатации мембраны в электрическом поле в растворе  $CaCl_2$ . Показано, что уравнивание мембраны СМХ, предварительно подвергнутой воздействию электрического тока, с 0,1 моль·л<sup>-1</sup> раствором NaCl в течение 3 ч не приводит к восстановлению исходных характеристик мембраны. Вместе с тем, 48 ч выдерживания в том же растворе достаточно для того, чтобы её характеристики полностью вернулись к характеристикам исходного образца.



**Рис. 8.** ВАХ мембран CMX (а) и CJMC-5 (б) в  $0,02$  моль-экв·л<sup>-1</sup> растворе  $\text{CaCl}_2$ , полученные после различной продолжительности воздействия (в минутах, указана рядом с соответствующей кривой) на мембраны электрического тока при ЭД обессоливания этого раствора. Штриховая горизонтальная линия показывает теоретическое значение предельной плотности тока.



**Рис. 9.** Кадры, полученные из видео визуализации вихревых электроконвективных кластеров у поверхности мембраны CMX при  $\Delta\phi' = 1,5$  В: а – образец, не подвергавшийся воздействию электрического тока в растворе  $\text{CaCl}_2$ ; б – образец, подвергавшийся воздействию тока в течение 720 мин при ЭД  $0,02$  моль-экв·л<sup>-1</sup> раствора  $\text{CaCl}_2$ . Вихревые кластеры обведены для ясности.



Важную информацию о поверхности мембраны дает её дзета-потенциал. Значения дзета-потенциала, измеренные для мембран, которые были уравновешены с  $0,02$  моль·л<sup>-1</sup> раствором NaCl, имеют отрицательное значение ( $-28,3 \pm 0,5$  мВ), в то время как для мембран, длительное время использовавшихся в электродиализе  $0,02$  моль-экв·л<sup>-1</sup> раствора CaCl<sub>2</sub>, это значение положительное и равно  $+49,8 \pm 0,5$  мВ.

Дзета-потенциал – это электрический потенциал плоскости скольжения, которая находится на расстоянии около 1 нм от поверхности мембраны. Отрицательное значение дзета-потенциала в случае, когда мембрана уравновешена с раствором NaCl, обусловлено отрицательными зарядами фиксированных сульфогрупп катионообменной мембраны; электрический потенциал заряженной части раствора (диффузного слоя) также отрицателен. Положительная величина дзета-потенциала в растворе CaCl<sub>2</sub> возможна в том случае, если ионы Ca<sup>2+</sup> настолько сильно взаимодействуют с группами SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, что они частично дегидратируются и их специфическая адсорбция становится сверхэквивалентной. Это приводит к изменению знака заряда поверхности. Как следствие, заряд в диффузном слое становится отрицательным, а потенциал в плоскости скольжения – положительным. Знак заряда диффузного слоя определяет направление вращения ЭК вихрей в условиях равновесной электроконвекции, развивающейся при допредельных и предельном токах. При сверхпредельных токах развивается интенсивная неравновесная электроконвекция, при этом направление вращения вихрей зависит только от заряда фиксированных ионов в объеме мембраны. Изменение направления вращения ЭК вихрей при переходе от равновесной ЭК к неравновесной требует большого скачка потенциала. Таким образом, смена знака заряда поверхности задерживает развитие неравновесной неустойчивой электроконвекции, способной интенсифицировать массоперенос в мембранной системе (рисунок 9).

Установлено, что формирование на поверхности мембраны СМХ тонкого адсорбированного слоя ионов Ca<sup>2+</sup> с зарядом, противоположным заряду её фиксированных групп, повышает специфическую селективность мембраны к переносу однозарядных ионов в процессе ЭД переработки смешанного раствора хлоридов натрия и кальция. Значение коэффициента специфической селективной проницаемости для модифицированной таким способом мембраны в эксперименте с раствором  $0,02$  моль-экв·л<sup>-1</sup> NaCl +  $0,02$  моль-экв·л<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> составило 1,64 (для исходной мембраны это значение в аналогичном эксперименте 0,97). Наличие адсорбированного слоя ионов Ca<sup>2+</sup> не приводит к значимому увеличению скорости диссоциации воды на обеднённой межфазной границе. Предлагаемый подход в перспективе может быть использован для создания мембран, селективных к переносу однозарядных противоионов.

В **шестой главе** обсуждаются вопросы, связанные с влиянием параметров ИОМ на процесс электродиализа умеренно концентрированных растворов

электролитов. Важным параметром является число переноса воды в мембране ( $t_w$ ), которое характеризует электроосмотический перенос воды. Трудоёмкость существующего объёмного метода определения числа переноса воды в мембране не позволяет применять его широко. Ввиду этого, интересным представляется метод определения чисел переноса воды вспомогательным способом – через потенциометрические (кажущиеся) числа переноса противоионов. Для этого возможно использовать уравнение Скачарда, связывающее экспериментально определенные кажущиеся ( $t_{1,app}$ ) и истинные ( $t_1^*$ ) числа переноса противоиона:  $t_1^* = t_{1,app} + Mm_{\pm}t_w$ , где  $M$  – молекулярная масса растворителя, кг/моль,  $m_{\pm}$  – средняя моляльная концентрация внешнего раствора, моль/кг.  $t_1^*$  рассчитывают из результатов измерения диффузионной проницаемости мембран и их удельной электропроводности, используя известную формулу:  $t_1^* = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{P^*F^2C}{2RT\kappa^*}}$ .

Измеряемая на практике величина скачка потенциала ( $E_{эксн}$ ), из которой рассчитывается потенциометрическое число переноса, включает в себя не только мембранный потенциал ( $E_{mb}$ ) возникающий на границе мембраны с двумя растворами, но также потенциал асимметрии электродов ( $\Delta E_{ref}$ ), потенциал жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита ( $\Delta E_L$ ) и потенциал, возникающий в самом хлоридсеребряном электроде на границе серебряной проволоки, покрытой слоем хлорида серебра ( $\Delta E_{Ag-AgCl}$ ):  $E_{mb} = E_{эксн} - \Delta E_{ref} - \Delta E_L - \Delta E_{Ag-AgCl}$ . Большинство исследователей пренебрегает влиянием потенциала жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита. Однако эту поправку в каждой из камер ячейки можно рассчитать, используя уравнение Гендерсона, что и было сделано в данной работе.

Рассчитанные значения  $t_{1,app}$  совместно с  $t_1^*$  были использованы для определения чисел переноса воды. В данной работе впервые описанная выше известная процедура нахождения  $t_w$  была дополнена учетом  $\Delta E_L$ . Как видно из таблицы 4, учёт  $\Delta E_L$  позволяет гораздо более реалистично оценить  $t_w$ , особенно в анионообменных мембранах.

В экспериментах по электродиализу умеренно концентрированных растворов NaCl использовались коммерческие АОМ МА-41 и СЖМА-3, а также их модификации, показавшие высокую селективность при характеристике (глава 4). Применялась лабораторная четырехкамерная ячейка (размер мембран 2,00×2,15 см×см). Выход по току ( $\eta_{эксн}$ ) процесса ЭД концентрирования для различных пар мембран рассчитывался по методу Гитторфа (таблица 5). Значения  $\eta_{эксн}$  находились по приросту концентрации раствора электролита в камере концентрирования (от 2,0 до 2,3 моль·л<sup>-1</sup>); концентрация раствора в камере обессоливания поддерживалась постоянной (0,5 моль·л<sup>-1</sup>). Процесс проводился при постоянной плотности тока 70 мА см<sup>-2</sup>.

Таблица 4 – Кажущиеся числа переноса противоионов и числа переноса воды, найденные без учёта и с учётом поправки  $\Delta E_L$

СМХ						
С, моль л <sup>-1</sup>	$t_l^*$	$t_{l,app}$		$t_w$		$t_w$ (объёмный метод)
		без $\Delta E_L$	с $\Delta E_L$	без $\Delta E_L$	с $\Delta E_L$	
0,5	0,997	0,968	0,954	$3,2 \pm 1,0$	$4,7 \pm 1,0$	-
1,0	0,989	0,905	0,914	$4,6 \pm 1,0$	$4,1 \pm 1,0$	-
2,0	0,963	0,774	0,837	$5,0 \pm 1,0$	$3,4 \pm 1,0$	-
АМХ						
С, моль л <sup>-1</sup>	$t_l^*$	$t_{l,app}$		$t_w$		$t_w$ (объёмный метод)*
		без $\Delta E_L$	с $\Delta E_L$	без $\Delta E_L$	с $\Delta E_L$	
0,5	0,996	0,828	0,943	$18,4 \pm 1,0$	$5,8 \pm 1,0$	$4,7 \pm 0,2$
1,0	0,989	0,703	0,885	$15,6 \pm 1,0$	$5,7 \pm 1,0$	$4,4 \pm 0,2$
2,0	0,975	0,480	0,792	$13,2 \pm 1,0$	$4,9 \pm 1,0$	$3,8 \pm 0,2$

\*Значения  $t_w$  определены по изменению объёма раствора в камерах, прилегающих к мембране, в результате протекания тока. Эксперимент проведен в лаборатории мембранного материаловедения КубГУ, результаты предоставлены д.х.н., проф. Н.А. Кононенко и д.х.н., проф. С.А. Шкирской

Таблица 5 – Числа переноса коионов в мембранах и выход по току в процессе электродиализного концентрирования раствора NaCl с использованием коммерческих и модифицированных ионообменных мембран

Пара мембран, формирующих канал концентрирования	$t_-^{*C} / t_+^{*A}$ в 2,4 М растворе NaCl	$\eta_{эксп} = \frac{(C_2 \cdot V_2 - C_1 \cdot V_1) \cdot F}{It}$	$\eta_{теор} = 1 - T_+^A - T_-^C \approx 1 - t_+^{*A} - t_-^{*C}$
МК-40 / МА-41	0,03 / 0,04	$0,96 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,02$
МК-40 / СЈМА-3	0,03 / 0,10	$0,89 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,02$
МК-40 / МА-41_mod <sub>2</sub>	0,03 / 0,02	$0,96 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,02$
МК-40 / СЈМА-3_mod <sub>2</sub>	0,03 / 0,03	$0,93 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$

В то же время выход по току может быть связан с числами переноса ионов в мембранах:  $\eta_{теор} = 1 - T_+^A - T_-^C$ , где  $T_+^A$  и  $T_-^C$  – эффективные числа переноса катионов в АОМ и анионов в КОМ, соответственно. При этом значения  $T_+^A$  и  $T_-^C$  принимались приближенно равными истинным числам переноса, найденным из значений электропроводности и диффузионной проницаемости мембран (глава 3). Как видно из таблицы 5, имеется хорошее согласие (в пределах экспериментальных ошибок) между значениями выхода по току, определёнными этими двумя различными способами.

Показано, что повышение селективности модифицированного образца СЈМА-3\_mod<sub>2</sub> по сравнению с исходной мембраной приводит к увеличению выхода по току процесса концентрирования на 5 %; при этом время, которое требуется для достижения концентрации в камере концентрирования 2,3 моль · л<sup>-1</sup> NaCl, снижается на 60 мин (с 290 до 230 мин). Изменение объёма раствора в

камере концентрирования в процессе электродиализа умеренно концентрированных растворов (которое определяется значениями  $t_w$  в АОМ и КОМ) не является решающим для степени концентрирования, как в случае предельного концентрирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований можно сделать следующие **выводы**:

1. Получены результаты характеристики коммерческих ИОМ некоторых производителей, а также модификаций этих мембран на основе полимеров пиррола с использованием измерений удельной электропроводности, диффузионной проницаемости в широком диапазоне концентраций внешнего раствора электролита и методов вольтамперометрии и хронопотенциометрии. Сформулированы рекомендации по использованию изученных мембран для ЭД умеренно концентрированных растворов.

2. Предложено ввести в рассмотрение новое понятие – «кажущаяся объёмная доля межгелевых промежутков», вспомогательный параметр  $f_{2app}$ , который облегчает интерпретацию концентрационной зависимости удельной электропроводности.

3. Показано, что модификация ионообменных мембран полимерами на основе пиррола приводит к увеличению их селективности в отношении переноса противоионов. Эффект модифицирования более значим для мембран с изначально низкой селективностью: числа переноса противоионов в мембране СЖМА-3\_mod<sub>2</sub> после введения полипиррола увеличиваются с 0,92 до 0,99 в 2,0 моль·л<sup>-1</sup> растворе NaCl.

4. Установлена причина удлинения участка плато вольтамперных характеристик сульфокатионитовых мембран при наличии ионов кальция в растворе. Впервые показано, что это явление обусловлено изменением знака заряда поверхности мембраны вследствие специфической адсорбции ионов кальция. Смена знака заряда поверхности мембраны подавляет раннее развитие неравновесной электроконвекции, вызывающей интенсификацию массопереноса.

5. Показано, что специфическая адсорбция ионов кальция на поверхности сульфокатионитовой мембраны может быть использована для получения мембран, селективных к однозарядным катионам. Экспериментально установлено, что коэффициент специфической селективной проницаемости для мембраны с адсорбированными ионами кальция в процессе электродиализа смешанного эквинормального раствора (NaCl+CaCl<sub>2</sub>) составляет 1,64, что сопоставимо с аналогичной величиной для коммерчески производимых мембран, селективных к однозарядным противоионам.

6. Впервые оценка чисел переноса воды косвенным методом с использованием уравнения Скачарда проведена при учёте потенциала жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита. Найдено, что

такой способ позволяет более реалистично оценивать числа переноса воды, особенно в анионообменных мембранах.

7. Показано, что числа переноса ионов в ионообменных мембранах, рассчитанные на основании экспериментальных значений диффузионной проницаемости и электропроводности, могут быть использованы для оценки выхода по току,  $\eta_{\text{эксп}}$ , в практике электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов. Установлено, что полученные таким образом значения  $\eta_{\text{эксп}}$  близки к значениям, определенным методом Гитторфа, в пределах экспериментальной ошибки последнего.

Полученные результаты позволяют предложить проведение дальнейших исследований: (1) поиск путей стабилизации характеристик мембран, модифицированных полимерами пиррола; (2) оптимизация структуры слоя адсорбированных ионов кальция на поверхности сульфокатионитовых мембран с целью получения устойчивых ИОМ, селективных к переносу однозарядных катионов; (3) развитие экспериментальных и теоретических исследований ЭД умеренно концентрированных растворов электролитов, уделяя большее внимание изучению механизма переноса воды.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи

1. Sarapulova V., **Titorova V. (Ruleva V.)**, Nikonenko V., Pismenskaya N. Transport characteristics of homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in sodium chloride, calcium chloride, and sodium sulfate solutions // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2019. – V. 1, No. 3. – P. 168-182. [Сарапулова В.В., **Титорова В.Д. (Рулева В.Д.)**, Никоненко В.В., Письменская Н.Д. // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 3. – С. 198-213.]

2. Sarapulova V., Butylskii D., **Titorova V. (Ruleva V.)**, Wang Y., Xu T., Zhang Y., Nikonenko V., Pismenskaya N. Transport and electrochemical characteristics of CJMCED homogeneous cation exchange membranes in sodium chloride, calcium chloride, and sodium sulfate solutions // *Membranes*. – 2020. – №10(8). – Art. 165.

3. Sarapulova V., Pismenskaya N., **Titorova V. (Ruleva V.)**, Sharafan M., Wang Y., Xu T., Zhang Y., Nikonenko V. Transport characteristics of CJMAED<sup>TM</sup> homogeneous anion exchange membranes in sodium chloride and sodium sulfate solutions // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – V. 22. – №. 3. – Art. 1415.

4. **Titorova V.D. (Ruleva V.D.)**, Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Gil V.V., Nikonenko V.V., Sabbatovskii K.G., Pismenskaya N.D. Effect of current-induced coion transfer on the shape of chronopotentiograms of cation-exchange membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – V. 624. – Art. 119036.

5. **Titorova V.D. (Ruleva V.D.)**, Moroz I.A., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Sabbatovskii K.G., Wang Y., Xu T., Nikonenko V.V. How bulk and surface properties

of sulfonated cation-exchange membranes response to their exposure to electric current during electrodialysis of a  $\text{Ca}^{2+}$  containing solution // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – V. 644. – Art. 120149.

6. Kozmai A., Porozhnyy M., **Ruleva V.**, Gorobchenko A., Pismenskaya N., Nikonenko V. Is it possible to prepare a “super” anion-exchange membrane by a polypyrrole-based modification? // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – №. 1. – Art. 103.

7. Gil V., **Ruleva V.**, Porozhnyy M., Sharafan M. Study of the specific adsorption of calcium ions on the surface of heterogeneous and homogeneous cation-exchange membranes to increase their selectivity to singly charged ions // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2023. – V. 5, No. 3. – P. 156-167. [Гиль В.В., Рулева В.Д., Порожный М.В., Шарафан М.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2023. – Т. 12. – №. 1. – С. 181-193.]

#### **Тезисы докладов**

8. **Titorova V. (Ruleva V.)**, Sarapulova V., Pismenskaya N. Effect of the nature of fixed groups on transport characteristics of ion exchange membranes in NaCl and  $\text{CaCl}_2$  solutions // *Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”*, May 21-26. – Sochi, Russia. – 2018. – P. 273-275.

9. **Титорова В.Д. (Рулева В.Д.)**, Сарапулова В.В., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Электропроводность катионо- и анионообменных мембран в растворах NaCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  // *Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета, 8-11 октября*. – Воронеж, Россия. – 2018. – С. 581-583.

10. Письменская Н.Д., **Титорова В.Д. (Рулева В.Д.)**, Сарапулова В.В., Мареев С.А., Кононов А.В. Транспортные и электрохимические характеристики катионообменных мембран в растворах хлорида и сульфата натрия, а также хлорида кальция // *Мембраны-2019: сборник тезисов докладов XIV Всероссийской научной конференции (с международным участием), 21-25 октября*. – Сочи, Россия. – 2019. – С. 111-113.

11. Pismenskaya N.D., **Titorova V.D. (Ruleva V.D.)**, Mareev S.A., Nikonenko V.V. Decrease in selectivity of cation-exchange membranes during ED desalination of calcium-containing solutions // *Book of abstracts of international conference on membrane processes MELPRO 2020, November 8-11*. – Prague, Czech Republic. – 2020. – P. 70.

12. **Титорова В.Д. (Рулева В.Д.)**, Порожный М.В., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Модификация анионообменной мембраны для увеличения селективности переноса противоионов // *Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-*

летию со дня рождения Я.А. Угая, 4-7 октября. – Воронеж, Россия. – 2021. – С. 541-544.

13. **Титорова В.Д. (Рулева В.Д.)** Изменение характеристик объема и поверхности катионообменных мембран при длительной электродиализной переработке кальций-содержащих растворов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я.А. Угая, 4-7 октября. – Воронеж, Россия. – 2021. – С. 596-598.

14. **Titorova V. (Ruleva V.),** Moroz I., Wang Y., Jiang Ch., Xu T., Sabbatovskii K., Nikonenko V., Pismenskaya N. Influence of long-term electro dialysis of calcium-containing solutions on the surface and bulk properties of cation-exchange membranes with fixed sulfonate groups // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, September 20-25. – Sochi, Russia. – 2021. – P. 297-299.

15. **Титорова В.Д. (Рулева В.Д.),** Никоненко В.В. Оценка электроосмотического переноса воды через ионообменные мембраны // Мембраны-2022: сборник тезисов докладов XV Всероссийской научной конференции (с международным участием), 26-30 сентября. – Тульская область, Россия. – 2022. – С. 461-463.

16. **Ruleva V.,** Ponomar M., Nikonenko V. Efficiency of anion exchange membranes modified with polypyrrol for electro dialysis concentration // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 22-27. – Sochi, Russia. – 2023. – P. 246-248.

*Автор выражает глубокую признательность д.х.н. профессору **Письменской Н.Д.** за постоянное внимание к настоящей работе и полезные дискуссии при интерпретации данных. Автор также благодарит **Мороза И.А.** за помощь в проведении экспериментов по визуализации электроконвективных структур, к.х.н. **Саббатовского К.Г.** за предоставление результатов измерения потенциала течения и значений дзета-потенциала для мембран, д.х.н. **Кононенко Н.А.** и д.х.н. **Шкирскую С.А.** за предоставление данных по числам переноса воды, измеренных объёмным методом, а также их обсуждение. Кроме того, автор благодарен каждому из коллег научной группы за создание по-настоящему дружеской атмосферы, в которой есть возможность плодотворно трудиться.*