

УДК 544.6;544.7

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ У ЕЕ ПОВЕРХНОСТИ

© 2019 г. Н. Д. Письменская^а, С. А. Мареев^а, Е. В. Похидня^а, К. Ларше^б,
Л. Даммак^б, В. В. Никоненко^{а, *}

^аКубанский государственный университет, Краснодар, Россия

^бInstitut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR7182 CNRS – Université Paris-Est, Paris, France

*e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2019 г.

После доработки 12.04.2019 г.

Принята к публикации 10.05.2019 г.

Электроконвекция (ЭК) является основным механизмом, позволяющим существенно увеличить скорость переноса ионов через ионообменные мембраны в интенсивных токовых режимах. В данной работе исследуется возможность интенсификации электроконвекции раствора у поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 (Щекиноазот) путем модификации ее поверхности. Показано, что использование слабосшитой ионообменной смолы при изготовлении мембраны (МА-41П) и химическая модификация ее поверхности (МА-41ПМ) позволяют увеличить предельную плотность тока почти в два раза. При этом значение приведенного скачка потенциала (за вычетом омической составляющей), при котором начинается значимая генерация ионов H^+ и OH^- , сдвигается с 0.8 В (плотность тока $0.9 i_{lim}^{Lev}$, где i_{lim}^{Lev} – теоретическое значение предельной плотности тока) в случае МА-41 до 1.7 В (плотность тока $2 i_{lim}^{Lev}$) в случае МА-41ПМ. Особенностью поведения модифицированной мембраны является наличие области скачков потенциала (в диапазоне 50–80 мВ в приведенной шкале), в которой система с МА-41ПМ имеет отрицательное дифференциальное сопротивление: с ростом плотности тока в квазистационарном режиме или с увеличением времени с момента включения постоянного тока скачок потенциала не растет, а уменьшается. Интенсификация ЭК при переходе от исходной мембраны к модифицированной происходит вследствие роста доли проводящих участков поверхности и перераспределения этих участков с формированием агломератов в центрах ячеек, образованных нитями армирующей сетки. Математическое моделирование показывает, что концентрационная поляризация модифицированной мембраны меньше, при этом структура ЭК вихрей оптимизируется: вихри становятся крупнее и не гасят друг друга, как в случае МА-41.

Ключевые слова: электроконвекция, анионообменная мембрана, ионообменная смола, модификация поверхности, интенсивные токовые режимы

DOI: 10.1134/S0424857019120132

ВВЕДЕНИЕ

Одно из направлений дальнейшего развития электромембранных технологий связано с интенсификацией массопереноса через мембраны [1], причем доминирующим механизмом, позволяющим реализовать такую интенсификацию, является электроконвекция [2–8]. Электроконвекция позволяет не только интенсифицировать массоперенос (благодаря микроконвективному перемешиванию раствора вблизи поверхности мембраны), но и добиться других положительных эффектов. Доставка “свежего” раствора из объема раствора к поверхности мембраны и отвод обед-

ненного раствора от поверхности в объем позволяет удерживать сравнительно высокую концентрацию электролита у поверхности мембраны, что сдерживает развитие процесса генерации ионов H^+ и OH^- [9, 10]. Меньший сдвиг pH раствора и его лучшее перемешивание значительно снижают скорость осадкообразования в камерах обессоливания и концентрирования [11–14].

Электроконвекция играет также важную роль в многочисленных микрофлюидных устройствах [15], таких как электрокинетические микронасосы [16, 17] и микроконцентраторы в аналитической химии [18], в процессах шокового электро-

диализа [19, 20], электрофореза [21] и в других [22–24].

В предыдущих работах показано, что увеличение доли проводящей поверхности гетерогенной мембраны [5, 25–27] и химическая модификация поверхности анионообменных мембран, приводящая к снижению концентрации вторичных и третичных аминогрупп и увеличению концентрации четвертичных аммониевых групп в поверхностном слое [9, 26, 28, 29], вызывают рост предельной плотности тока и сверхпредельного массопереноса, а также снижение скорости генерации ионов H^+ и OH^- .

Нетрудно видеть, что электрическая неоднородность поверхности мембраны подлежит оптимизации. Слишком низкая поверхностная доля проводящих участков поверхности мембраны (γ) приводит к очень высокой концентрационной поляризации (резкому локальному снижению концентрации электролита у проводящих участков поверхности) вследствие эффекта “воронки” [30]: сгущения линий тока на проводящих участках поверхности. Однако можно представить, что определенная неоднородность поверхности могла бы эффективно усиливать электроконвекцию, и лишь незначительно увеличивать концентрационную поляризацию. Моделирование, выполненное Дэвидсоном с соавт. [31] и Заболоцкий с соавт. [27] предсказывает, что скорость электроконвекции и, как следствие, скорость массопереноса проходят через максимум с увеличением γ при фиксированном напряжении. Согласно [31], максимум близок к $\gamma = 0.5$; согласно [27], оптимальное значение γ близко к 0.8. Обе модели основаны на одних и тех же уравнениях (уравнения Нернста–Планка–Пуассона–Навье–Стокса). Разница, видимо, связана с тем, что Davidson et al. [31] не учитывают вынужденное течение раствора между мембранами, в то время как Заболоцкий и соавторы [27] этот учет проводят.

В данной работе мы проанализируем, каким образом изменяется скорость переноса ионов через гетерогенную анионообменную мембрану МА-41 (1) после увеличения доли ее проводящей поверхности и перераспределения проводящих частиц смолы, инкорпорированных в поверхностный слой, и (2) после дополнительной химической модификации поверхности, снижающей концентрацию каталитически активных в отношении диссоциации воды ионогенных групп на поверхности. Мы более детально исследуем эффект концентрационной поляризации и электроконвекции с помощью разработанных ранее моделей [32, 33]. В частности, мы проведем оценки, каким образом изменяется предельная плотность тока и как изменяются размер и форма ЭК вихрей при изменении распределения проводящих

участков поверхности с учетом реальной геометрии поверхности.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проведены с использованием гетерогенных анионообменных мембран (АОМ) МА-41, МА-41П и МА-41ПМ. Анионообменная мембрана МА-41 изготовлена (ОАО Шекиноазот) методом горячего прессования размоленной анионообменной смолы АВ-17-8 и полиэтилена низкого давления. Смолы имеет матрицу из сополимера полистирола с дивинилбензолом (содержание ДВБ составляет 8%). Фиксированными группами являются четвертичные аммониевые основания и некоторое количество вторичных и третичных аминов [34]. Поверхность этой мембраны состоит из проводящих электрический ток частиц ионообменной смолы, вкрапленных в инертный полиэтилен (рис. 1). Мембрана МА-41П изготавливается (ОАО Шекиноазот) тем же методом, однако для ее изготовления используется слабосшитая смола АВ-17-2 с низким содержанием ДВБ (2%).

Мембраны МА-41ПМ₁ и МА-41ПМ₂ получены путем модифицирования поверхности мембраны МА-41П полиэлектролитами, содержащими четвертичные аминогруппы, в которых азот бидентантно связан с алкильной матрицей, и карбоксильные группы, благодаря которым осуществляется взаимодействие модификатора с поверхностью модифицируемых мембран. Мембраны МА-41ПМ₁ и МА-41ПМ₂ отличаются различным соотношением четвертичных аммониевых и карбоксильных групп в модификаторе.

Некоторые характеристики исследуемых АОМ представлены в табл. 1.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изображения поверхности набухших АОМ (рис. 1а, 1в) получали с использованием оптического микроскопа SOPTOP CX40M (Китай), снабженного 5×, 10×, 20×, 50×, 100× объективами и цифровой окулярной камерой. Эти изображения контрастировали (рис. 1б, 1г) с использованием программного обеспечения Tourview. Черный цвет соответствует выходам на поверхность мембраны ионообменной смолы; в белый цвет окрашен полиэтилен и выходы жилок капроновой армирующей ткани. Долю проводящей поверхности γ определяли по среднему процентному содержанию черного цвета на 5 изображениях, площадь которых составляла 1200 × 900 мкм². Характерный диаметр участков электрической неоднородности D_m находили в предположении, что все видимые на поверхности участки ионообменной смолы равномерно распределены по по-

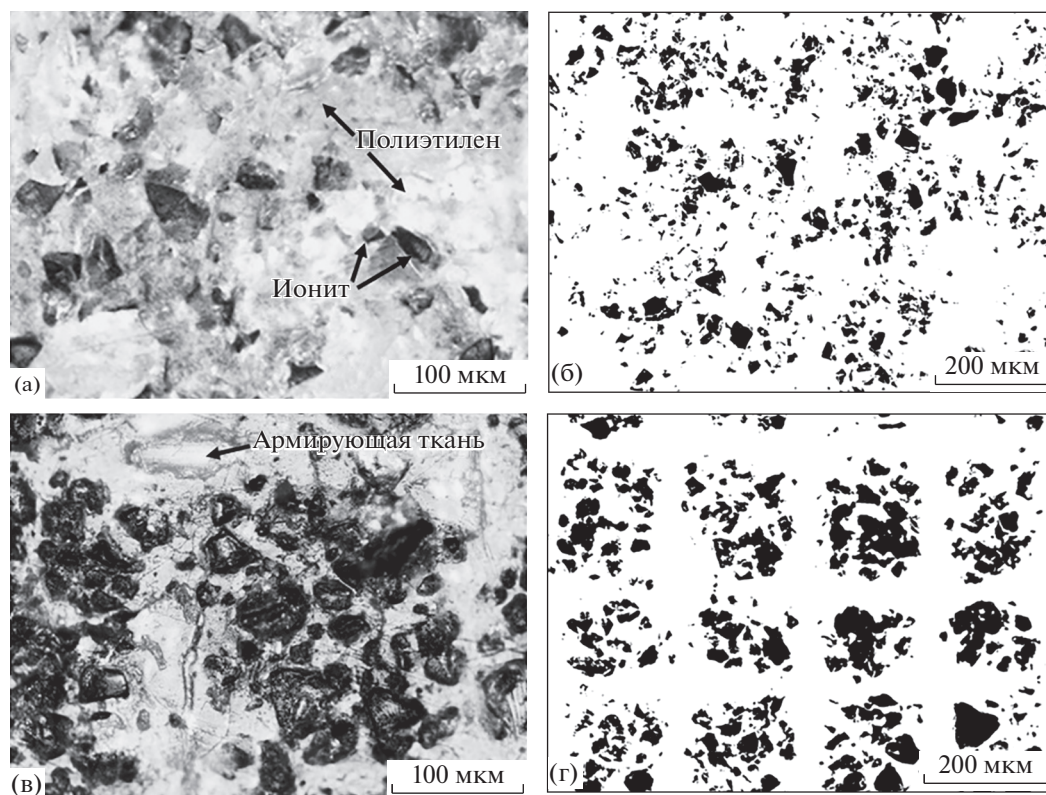


Рис. 1. Оптические изображения поверхности набухших мембран МА-41 (а), МА-41П (в) и результаты их контрастирования для определения геометрических параметров электрической неоднородности и доли проводящей поверхности (б, г).

верхности мембран и имеют сферическую форму с эффективным диаметром d_c (рис. 2а). В случае мембран МА-41П и МА-41ПМ рассматривали также электрическую неоднородность на уровне агломератов частиц смолы, считая их непрерывной проводящей фазой, которая, как и в случае единичных участков ионообменной смолы, имеет круглую форму. В этом случае диаметр самого агломерата равен D_c , а характерный диаметр электрической неоднородности – $D_{агло}$ (рис. 2б).

Высоту единичных выступов частиц смолы над поверхностью, покрытой полиэтиленом, находили по расстоянию, которое проходит лимб объектива оптического микроскопа при последовательном наведении на вершину и основание единичного выступа.

Кроме того, информацию о рельефе поверхности мембран и высоте выступов на ней ионообменной смолы находили из профилограмм (рис. 3б, 4б), являющихся продуктом обработки

Таблица 1. Некоторые характеристики исследованных анионообменных мембран

Мембрана	¹ Толщина, мкм	² Обменная емкость, ммоль/см ³	$z_{K_{iso}}^{*NaCl}$, мСм/см	$z_{K_{iso}}^{*NaOH}$, мСм/см	Объемная доля "межгелевого" раствора f_2	⁴ θ , град
МА-41	545 ± 10	1.25 ± 0.02	3.4 ± 0.2	2.7 ± 0.2	0.21 ± 0.02	50 ± 3
МА-41П	500 ± 10	0.92 ± 0.02	5.5 ± 0.2	5.7 ± 0.2	0.30 ± 0.02	48 ± 3
МА-41ПМ ₁	510 ± 10	1.05 ± 0.02	5.5 ± 0.2	6.6 ± 0.2	0.30 ± 0.02	47 ± 3
МА-41ПМ ₂	510 ± 10	1.02 ± 0.02	5.4 ± 0.2	6.7 ± 0.2	0.30 ± 0.02	47 ± 3

¹В сухом виде.

²Набухшая мембрана в СГ⁻форме.

³Электропроводность мембраны в точке изоэлектропроводности.

⁴Угол смачивания поверхности набухшей мембраны.

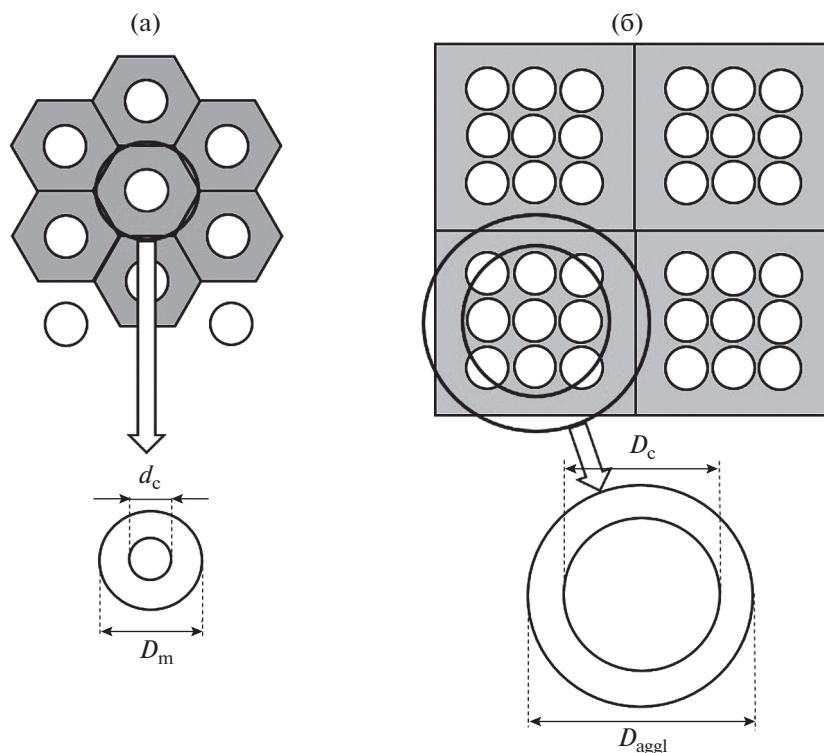


Рис. 2. Модельные представления поверхности исследованных мембран при сравнительно равномерном распределении участков смолы по поверхности (а) и в случае образования агломератов (б) для определения характерных размеров электрической неоднородности.

3D-изображений (рис. 3а и 4а), полученных на воздушно-сухих образцах с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Jeol JSM 7500 F (Япония).

Чтобы оценить концентрацию фиксированных групп, использовали приставку для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) к микроскопу Jeol JSM 7500 F. При использовании этого метода анионообменные мембраны предварительно переводили в хлор-форму и затем отмывали дистиллированной водой. Концентрацию фиксированных групп оценивали по процентному содержанию в анализируемом образце хлора, который является противоионом. Следует заметить, что тест-сигнал РФА проникает на глубину около 1 мкм, поэтому этот метод дает информацию о концентрации фиксированных групп в приповерхностном слое толщиной примерно 1 мкм, а не на границе мембрана/раствор.

Динамические контактные углы смачивания поверхности мембран, набухших в 0.02 М растворе NaCl, определяли по методике и в ячейке, описанной в [35]. В табл. 1 приведены контактные углы смачивания, которые измерены через 20 с с момента нанесения капли воды на поверхность мембраны. Обменная емкость мембран определена кислотно-основным методом [36]. Для изме-

рения электропроводности использован дифференциальный метод с применением “ячейки-пинцета” [37]. Диффузионную проницаемость АОМ находили в двухкамерной проточной ячейке [38]: одна сторона АОМ изначально контактировала с дистиллированной водой, другая сторона – с раствором NaCl заданной концентрации.

Селективность мембран оценивали по формулам [39]:

$$T_{\text{Na}^+} = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{P^* F^2 c}{2RT\kappa^*}}, \quad T_{\text{Cl}^-} = 1 - T_{\text{Na}^+}, \quad (1)$$

где T_{Na^+} – число переноса ко-ионов в мембране, T_{Cl^-} – число переноса противоионов, κ^* – удельная электропроводность мембраны в растворе заданной концентрации; P^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости. Объемную долю раствора в межгелевых промежутках f_2 определяли из концентрационных зависимостей удельной электропроводности АОМ в растворах NaCl как тангенс угла наклона зависимости $\lg \kappa^* - \lg c$ [40].

Вольт-амперные характеристики (ВАХ), хронотенциограммы (ХП) исследуемых мембран измеряли в 0.02 М растворе NaCl с использованием проточной четырехкамерной ячейки, содер-

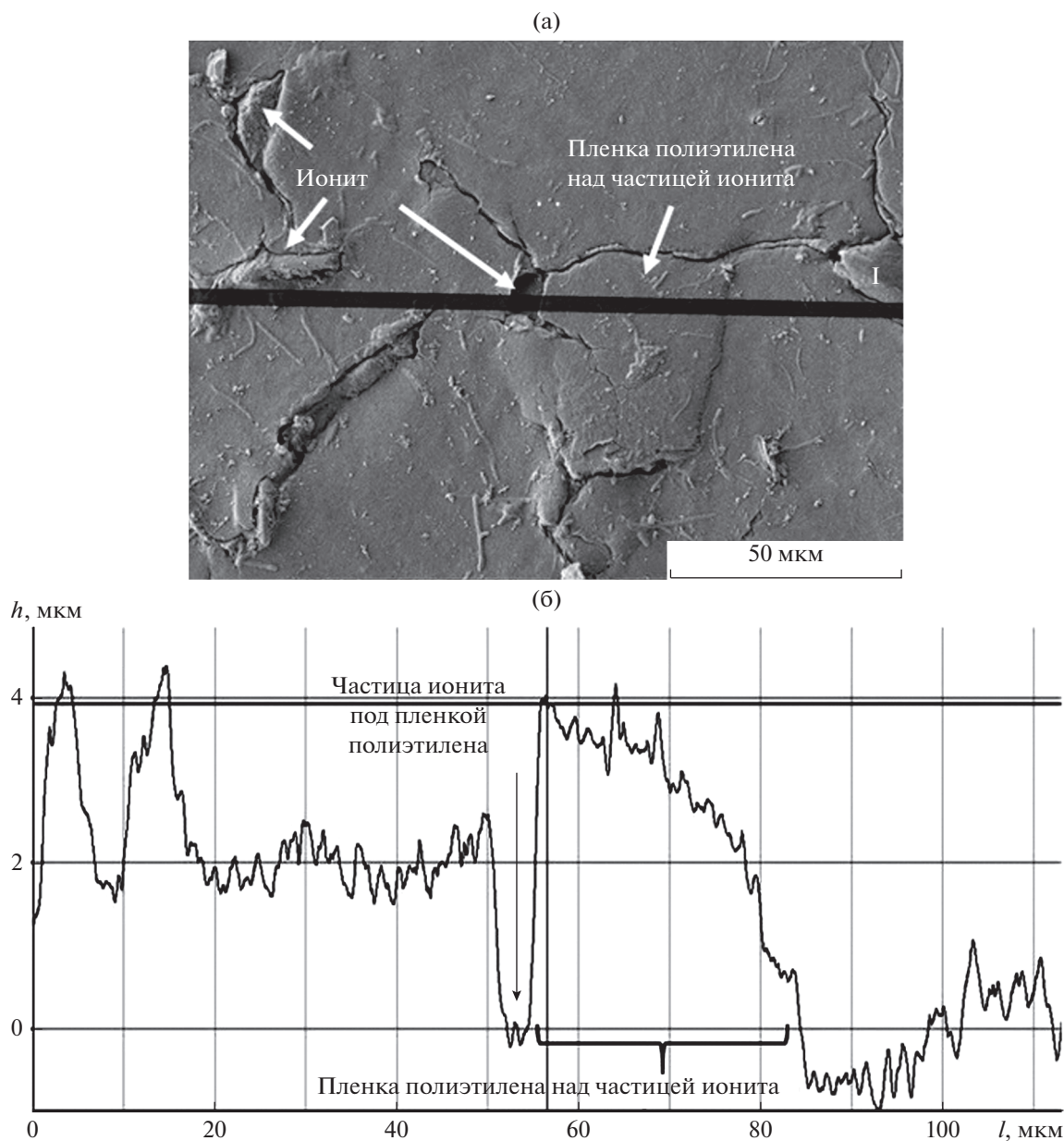


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности сухого образца МА-41 (а) и профилограмма этой поверхности по линии I (б).

жашей две АОМ и одну КОМ. Устройство ячейки подробно описано в работе [41]. Исследуемая АОМ образовывала канал обессоливания (КО) совместно со вспомогательной сульфокислотной катионообменной мембраной МК-40. Расположенная со стороны анода вспомогательная АОМ (МА-41) предотвращала проникновение продуктов электродных реакций к исследуемой мембране. Площадь поляризуемого участка мембраны $S = 2 \times 2 \text{ см}^2$, межмембранное расстояние $h = 0.65 \text{ см}$, средняя линейная скорость протока раствора между мембранами $V = 0.4 \text{ см/с}$. Все эксперименты проводили при $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Средние по

длине канала значения предельной плотности тока $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ и толщины диффузионного слоя δ рассчитывали по уравнениям Левека [42]:

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = \frac{FDz_1c_1^0}{h(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{h^2V}{LD} \right)^{1/3} - 0.2 \right], \quad (2)$$

$$\delta \approx 0.68h \left(\frac{LD}{h^2V_0} \right)^{1/3},$$

где z_1 – зарядовое число противоиона, c_1^0 – его концентрация в растворе на входе в канал обессо-

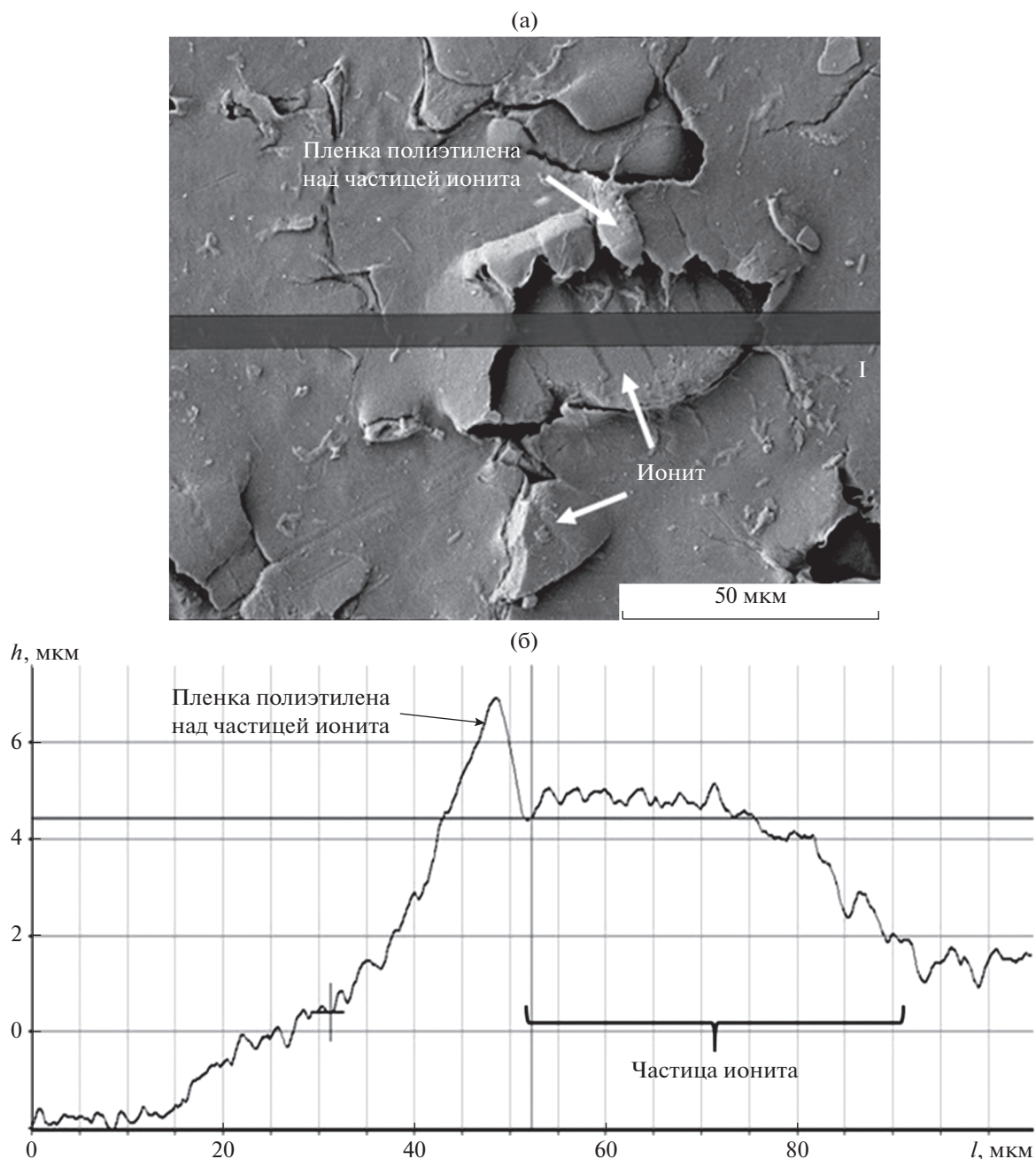


Рис. 4. СЭМ-изображение поверхности сухого образца МА-41П (а) и профилограмма этой поверхности по линии I (б).

ливания; D – коэффициент диффузии электролита ($1.50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$); L – длина пути обессоливания раствора (2 см); T_1 – эффективное число переноса противоиона в мембране; t_1 – электромиграционное число переноса этого иона в растворе ($t_{\text{Cl}} = 0.606$); F – число Фарадея. Рассчитанное по уравнению (2) среднее на длине L значение предельной плотности тока равно $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 2.9 \text{ мА см}^{-2}$ (в 0.02 М NaCl при 22°C). Средняя

толщина диффузионного слоя, согласующаяся с величиной $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ через уравнение Пирса [43], равна $\delta = 255 \text{ мкм}$ (NaCl).

Для анализа электрохимических характеристик использован приведенный скачок потенциала $\Delta\phi'$. В случае вольтамперометрии: $\Delta\phi' = \Delta\phi_{\text{tot}} - iR_{\text{eff}}$, где $\Delta\phi_{\text{tot}}$ – измеряемый суммарный скачок потенциала, R_{eff} (Ом см²) – эффективное сопротивление

Таблица 2. Параметры электрической и геометрической неоднородности поверхностей исследованных мембран

Мембраны	МА-41	МА-41П МА-41ПМ
Доля проводящей поверхности набухшей мембраны, γ	0.16 ± 0.02 0.16 [29]	0.30 ± 0.02
Максимальная высота выступов ионообменной смолы на поверхности мембран h_{\max} , мкм	$*5 \pm 1$ 1 [29]	11 ± 1
Средняя высота выступов ионообменной смолы на поверхности мембран $h_{\text{ав}}$, мкм	$*2 \pm 1$ 0.7 [29]	7 ± 1
Эффективный диаметр единичного проводящего участка поверхности мембраны d_c , мкм (отдельная частица смолы)	12 ± 1 10.8 [29]	17 ± 1
Характерный диаметр элементарного звена D_{ind} , мкм (частицы смолы внутри агломерата)	31 ± 2	31 ± 2
Эффективный диаметр агломератов на поверхности мембраны D_c , мкм (один агломерат)	–	160 ± 10
Характерный диаметр элементарного звена D_{aggl} , мкм (агломераты на поверхности)	–	210 ± 10

* Найдено с помощью оптического микроскопа.

ние мембранной системы, определяемое экстраполяцией дифференциального сопротивления системы (найденного из ВАХ как $d\Delta\varphi_{\text{tot}}/di$) на нулевое значение плотности электрического тока, $i \rightarrow 0$. В случае хронопотенциометрии: $\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{\text{tot}} - \Delta\varphi_{\text{ohm}}$, где омическое сопротивление неполяризованной мембранной системы $\Delta\varphi_{\text{ohm}}$ находится экстраполяцией на нулевое время в координатах $\Delta\varphi_{\text{tot}} - \sqrt{t}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики поверхности

Некоторые из характеристик поверхностей исследованных мембран представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, доля проводящей поверхности МА-41П (и МА-41ПМ) в 2 раза превышает долю проводящей поверхности мембраны МА-41. Последнее значение хорошо согласуется с данными [29] обработки изображения поверхности набухшей мембраны МА-41, полученного методом низковакуумной растровой микроскопии (РЭМ). Вместе с тем этот метод [29] дает меньшие значения максимальной высоты выступов (1 мкм для МА-41) по сравнению с полученным нами (табл. 2). Возможно, это связано с тем, что при использовании низковакуумной РЭМ образцы все же частично подсыхают. В случае высоковакуумной СЭМ (рис. 3 и 4) гранулы смолы полностью лишаются воды и значительно уменьшаются в диаметре. О размере гранул в набухшем состоянии можно судить по зазору между ними и инертным связующим, который наиболее отчетливо виден на СЭМ-изображении поверхности МА-41П (рис. 4а). Высоту выступов частиц смолы

над поверхностью позволяет оценить высота поднятия пленки полиэтилена (рис. 3 и 4). По-видимому, эта пленка поднимается над поверхностью вместе с набухающей частицей ионита и остается в том же положении при высушивании образца перед экспериментом. Из рис. 3б и 4б следует, что размах высот между поднятой ионитом пленкой и поверхностью в случае мембраны МА-41 составляет 2 мкм, а в случае МА-41П – 8 мкм, что согласуется с данными оптической микроскопии, представленными в табл. 2.

Данные РФА (табл. 3), свидетельствуют о том, что модификатор локализован только на проводящих участках поверхности МА-41ПМ₂. Действительно, он отсутствует на поверхности, занятой полиэтиленом. На этой поверхности для всех исследованных мембран идентифицируется только углерод. Кислород, который присутствует в карбоксильных группах модификатора, обнаружен на гранулах ионообменной смолы МА-41ПМ₂. Количество хлора, который является противоионом и индикатором наличия фиксированных групп, на поверхности этих гранул выше, чем в случае МА-41П. Аналогичные результаты получены и для мембраны МА-41ПМ₁.

Увеличение концентрации фиксированных групп (а, значит, и заряда поверхности) обусловлено тем, что модификатор содержит небольшое количество карбоксильных групп и большое (до 80% всех полярных групп) количество четвертичных аммониевых оснований. Карбоксильные группы модификатора реагируют с вторичными и третичными аминами – фиксированными группами на поверхности гранул ионита и экранируют их. На поверхности оказываются четвертич-

Таблица 3. Результаты анализа элементного состава поверхности исследованных мембран

Отношение весовых % анализируемого элемента и углерода	МА-41П		МА-41ПМ ₂	
	ионит	полиэтилен	ионит	полиэтилен
O/C	0.00	0.00	0.15	0.00
Cl/C	0.05	0.00	0.19	0.00

ные аммониевые основания, которые входят в состав модификатора. В результате количество положительно заряженных фиксированных групп на поверхности модифицированных мембран МА-41ПМ₁ и МА-41ПМ₂ увеличивается по сравнению с мембраной МА-41П.

Вольтамперометрия и хронопотенциометрия

На рис. 5 и 6 представлены приведенные экспериментальные вольт-амперные характеристики и хронопотенциограммы исследованных мембран соответственно.

При протекании постоянного электрического тока через ионообменную мембрану, вследствие разности чисел переноса противоионов в мембране и растворе, происходит концентрационная поляризация мембраны: концентрация электролита возле одной из сторон мембраны убывает, а возле другой стороны — возрастает. Чем больше плотность тока, тем сильнее изменяются концентрации. Когда плотность тока достигает некоторого критического “предельного” значения i_{lim} ,

концентрация электролита у обедненной поверхности мембраны становится много меньше его концентрации в объеме раствора. В этом состоянии диффузионная доставка электролита из объема раствора к поверхности мембраны достигает своего максимума. Теоретическое значение предельной плотности тока i_{lim}^{Lev} можно рассчитать с помощью уравнения Левека, уравнение (2). Графическая обработка ВАХ (рис. 5) показывает, что экспериментальные значения предельных токов i_{lim}^{exp} (найденные по пересечению касательных, проведенных к начальному участку и плато предельного тока) растут в ряду МА-41 < МА-41П < МА-41ПМ₁ < МА-41ПМ₂, причем в случае МА-41 $i_{lim}^{exp} \approx 0.6 i_{lim}^{Lev}$, а в случае МА-41ПМ₂ $i_{lim}^{exp} \approx 1.35 i_{lim}^{Lev}$. В теории конвективной диффузии, приводящей к уравнению Левека [44], учитывается диффузионный, миграционный и конвективный перенос, причем последний обусловлен только вынужденным течением раствора; поверхность мембраны считается гладкой и электриче-

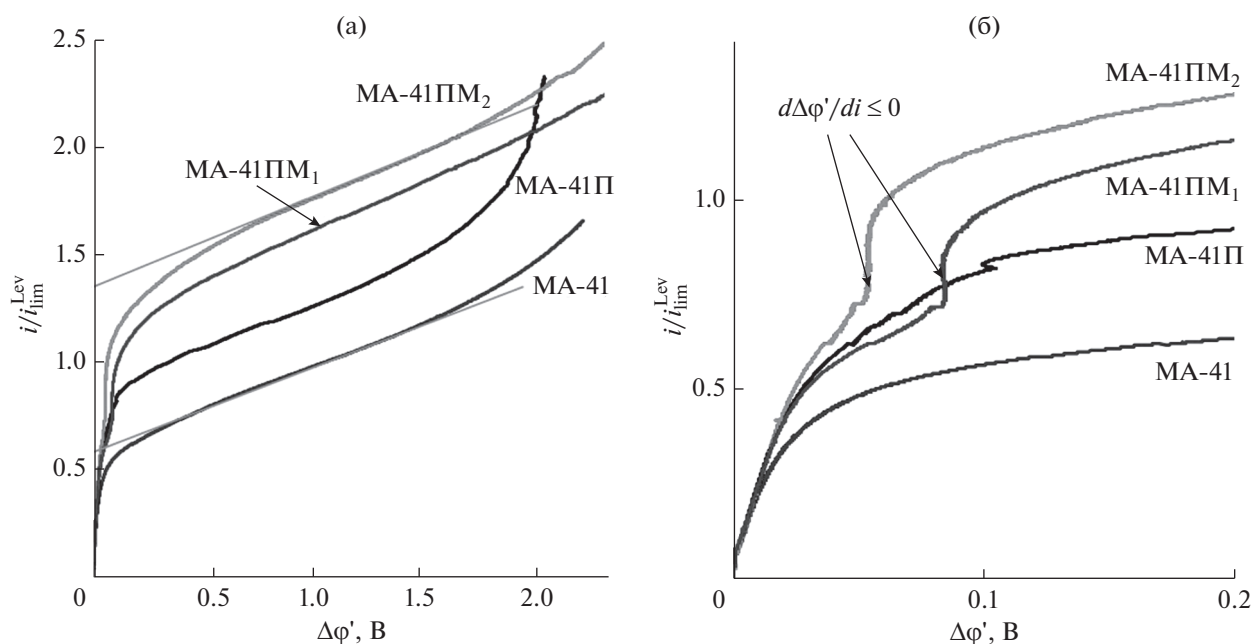


Рис. 5. Приведенные вольт-амперные характеристики исследуемых мембран в 0.02 М растворе NaCl (а) и их начальные участки (б).

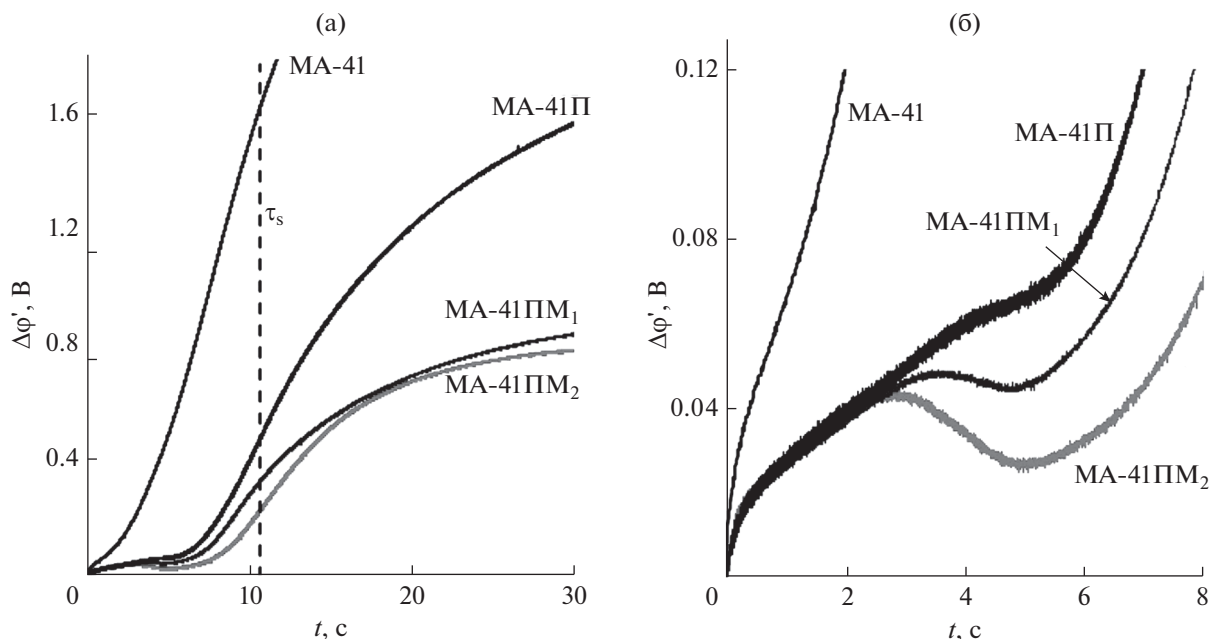


Рис. 6. Приведенные хронопотенциограммы исследуемых мембран в 0.02 М растворе NaCl, полученные при $i = 1.72 i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (а) и их начальные участки (б). Вертикальный пунктир на рис. (а) показывает переходное время, рассчитанное по уравнению Санда (3).

ски однородной. Меньшее, чем теоретическое значение $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$, в случае MA-41 вызвано эффектом “воронки” [30]. Превышение $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, видимо, обусловлено возникновением электроконвекции. При достижении некоторой критически малой концентрации электролита у поверхности мембраны в системе развиваются дополнительные механизмы переноса тока. Критически малая концентрация электролита у поверхности является “спусковым крючком”, запускающим эти механизмы. Вообще говоря, сверхпредельный перенос тока может быть обусловлен четырьмя механизмами [45, 46]: (1) переносом коионов (неидеальной селективностью мембраны), (2) участием в переносе тока дополнительных носителей заряда, появляющихся в результате генерации ионов H^+ и OH^- на границе мембраны с обедненным раствором, (3) гравитационной конвекцией и (4) электроконвекцией. В литературе [29, 46] обсуждается также и пятый возможный эффект – так называемая экзальтация предельного тока [47]. Однако оценки [29, 46] показывают, что вклад этого эффекта становится заметным (>10%) лишь в случае интенсивной генерации ионов H^+ и OH^- , когда эффективное число переноса ионов OH^- (T_{OH}) в анионообменной мембране превышает 0.5.

Проведем оценки возможного вклада упомянутых выше четырех механизмов в сверхпредельный перенос для исследованных мембран. По-

скольку лучшие характеристики из двух химически модифицированных мембран демонстрирует MA-41ПМ₂, то основные оценки в дальнейшем сделаны именно для этой мембраны.

Расчеты чисел переноса коионов (ионы натрия) T_{Na^+} , сделанные с использованием экспериментальных значений электропроводности и диффузионной проницаемости исследуемых мембран [уравнение (1)], показывают, что в 0.02 М растворе NaCl они примерно равны 0.01 (в случае MA-41) и 0.02 (в случае MA-41П и MA-41ПМ₂). Согласно уравнению (2), такая неидеальная селективность мембраны может увеличить предельный ток, по сравнению со случаем $T_{\text{Na}^+} = 0$, не более чем на 3%. Что касается появления дополнительных переносчиков заряда, исследование скорости генерации ионов H^+ и OH^- , проведенное в работе [26], показало, что вплоть до плотности тока, равной $1.8 i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, эффективное число переноса ионов OH^- (T_{OH}) в мембране MA-41ПМ₂ не превышает 0.10, тогда как при $i = 1.8 i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ T_{OH} равно 0.27 и 0.20 в мембранах MA-41 и MA-41П соответственно. Причиной такого поведения мембран, согласно [26], являются два эффекта. Первое, снижение T_{OH} с 0.27 до 0.20 при переходе от MA-41 к MA-41П обусловлено исключительно ростом ЭК перемешивания раствора вблизи обедненной поверхности мембраны,

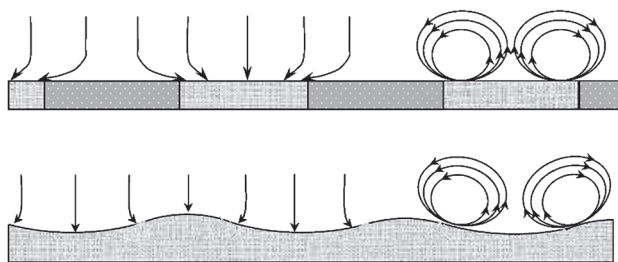


Рис. 7. Схематическое изображение ЭК-вихрей, формирующихся у электрически и геометрически неоднородных поверхностей. Более светлые участки – проводящие, более темные – непроводящие.

поскольку химическая природа ионогенных групп мембран МА-41 к МА-41П одинакова. Второе, уменьшение T_{OH} с 0.20 до 0.10 при переходе от МА-41П к МА-41ПМ₂ объясняется снижением скорости диссоциации молекул воды на границе мембраны с обедненным раствором, поскольку в поверхностном слое МА-41ПМ₂ концентрация вторичных и третичных аминогрупп, катализирующих процесс диссоциации воды, существенно меньше, чем в поверхностном слое МА-41П (табл. 3). Наконец, вклад гравитационной конвекции может быть исключен, поскольку исследования проведены в горизонтальном положении мембран, при котором более легкий слой обедненного раствора расположен под исследуемой мембраной, а более тяжелый слой обогащенного раствора – над мембраной. Таким образом, единственной причиной наблюдаемого в эксперименте значительного превышения величины i_{lim}^{exp} над теоретическим значением i_{lim}^{Lev} , а также, вообще, причиной сверхпредельного переноса противоионов (по крайней мере, при плотностях тока $< 1.8 i_{lim}^{Lev}$) может быть только электроконвекция (ЭК).

Важнейшей характеристикой ХП является переходное время. Оно определяется по точке перегиба хронопотенциограммы в случае, когда $i > i_{lim}$. Протекание тока, как и в случае вольтамперометрии, вызывает концентрационную поляризацию мембраны. Пропускание постоянной плотности тока $i > i_{lim}$ приводит к уменьшению концентрации электролита у одной из поверхностей мембраны c_s во времени. Как и в случае вольтамперометрии, при достижении c_s некоторого критически малого значения c_s^{cr} , в мембранной системе начинают развиваться дополнительные (в отношении электродиффузии) механизмы переноса. Это те же четыре механизма, описанных выше, причем важнейшим из них (по причинам, также описанным выше) является ЭК. Развитие вихревого электроконвективного перемешивания у обедненной поверхности мембраны замедляет

снижение c_s , результатом чего является замедление роста скачка потенциала во времени после того, как c_s достигнет значения c_s^{cr} . Приблизительно величину переходного времени τ , необходимого для достижения концентрацией c_s величины c_s^{cr} , можно рассчитать с использованием уравнения Санда [48]:

$$\tau_s = \left(\frac{\pi D}{4} \right) \left(\frac{c_1^0 z_1 F}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2}. \quad (3)$$

Обозначения использованы те же, что и в уравнении Левека (2). Уравнение (3) получено в предположении, что линии тока направлены строго перпендикулярно ионселективной поверхности, а толщина диффузионного слоя бесконечно велика.

В реальных мембранных системах экспериментальное переходное время может заметно отличаться от величины τ_s , предсказываемой уравнением (3). Во-первых, толщина диффузионного слоя (δ) является конечной. В результате на скорость убыли концентрации электролита у поверхности влияет не только разность электромиграционных потоков ионов в мембране и растворе, но и диффузия электролита из объема раствора к поверхности мембраны. Чем меньше δ , тем больше вклад диффузии из объема раствора и тем больше требуется времени для достижения критической концентрации у поверхности, т.е. тем больше переходное время τ_{exp} . Более подробное рассмотрение вопроса о влиянии толщины диффузионного слоя на величину τ_{exp} проведено в Приложении. Теоретически этот эффект в электродных системах изучен в работе [49], а в мембранных системах – в [50].

Во-вторых, важную роль играет электрическая неоднородность поверхности. Наличие непроводящих участков вызывает сгущение линий тока на проводящих участках поверхности мембраны (рис. 7). Локальная плотность тока через такие участки i_{cond} во столько же раз больше средней плотности тока i , во сколько раз общая площадь поверхности мембраны больше площади проводящих участков: $i_{cond} = i/\gamma$. В результате концентрация электролита у поверхности проводящих участков снижается гораздо быстрее, чем такое снижение происходит в случае мембраны с однородной поверхностью при одной и той же плотности тока. Этот эффект приводит к уменьшению переходного времени, что экспериментально установлено Беловой (Володиной) и соавторами [51], а также другими авторами [52, 53]. 3D-модель, позволяющая учесть данный эффект, разработана Мареевым и соавторами [32]. В-третьих, геометрия поверхности и ее свойства могут инициировать ЭК при достаточно высоких значениях c_s . Такой эффект может возникать при развитии так

называемой равновесной ЭК [54, 55], когда основной вклад вносит, по-видимому, электроосмос 1-го рода [56]. Важное значение при этом имеет электрическая и/или геометрическая неоднородность поверхности в масштабе, сравнимом с размером диффузионного слоя. Такая неоднородность способствует возникновению продольного градиента электрохимического потенциала, вызывающего электроосмотические течения вдоль поверхности мембраны. При наличии электрической неоднородности жидкость скользит в направлении от непроводящего участка к центру проводящего — следуя направлению движения противоионов. Наличие “холмов” и “долин” на поверхности мембраны (геометрическая неоднородность такого типа имеется у ИОМ Neosepta производства Astom, Япония [57]) способствует созданию электрической объемной силы, направленной от вершины “холма” к его подножию (рис. 7).

На возникновение ЭК-перемешивания при малых скачках потенциала (малых временах после включения тока) указывает появление локальных максимумов на хронопотенциограммах (рис. 6). По-видимому, ЭК-вихрь, возникающий в сечении между кончиками капилляров Луггина, подведенных с двух сторон к поверхности исследуемой мембраны, вызывает временное снижение сопротивления раствора, что и отражается на задержке роста скачка потенциала (или даже его временного снижения). Временное снижение сопротивления раствора тем больше, а локальный минимум скачка потенциала тем глубже, чем больше относительная гидрофобность непроводящих участков поверхности и чем ближе распределение проводящих и непроводящих участков к некоему оптимальному [58], а также чем больше заряд поверхности мембраны [59]. Наличие “холмов” на поверхности мембран Neosepta также может инициировать появление локальных максимумов и минимумов на хронопотенциограммах мембран АМХ [58] и АМХ-Sb [59]. Ранее ЭК-перемешивание способствует также задержке снижения концентрации c_s во времени, в результате чего увеличивается переходное время τ .

Обработка хронопотенциограмм для исследуемых в данной работе мембран показала, что переходные времена для мембраны МА-41 во всех проведенных экспериментах ниже рассчитанных по уравнению Санда (τ_{Sand}), тогда как τ_{exp} для мембраны МА-41П на 10–25% выше τ_{Sand} , а значения τ_{exp} для мембраны МА-41ПМ₂ еще больше (табл. 4).

Увеличение переходного времени на хронопотенциограммах коррелирует с появлением на их начальных участках локальных максимумов и осцилляций скачка потенциала (рис. 6), а также со снижением стационарного скачка потенциала,

Таблица 4. Отношение экспериментально определенного переходного времени τ_{exp} к величине τ_{Sand} для исследованных мембран при разных плотностях тока

Мембрана	$i = 1.72 i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$
МА-41	0.63
МА-41П	0.91
МА-41ПМ ₁	0.98
МА-41ПМ ₂	1.04

достигаемого при временах >100 с. Локальные максимумы не наблюдаются в случае МА-41; в случае МА-41П имеется замедление роста скачка потенциала во времени примерно при $t = 4$ с. В случае МА-41ПМ₁ и МА-41ПМ₂ локальные максимумы и минимумы появляются при $i > 0.9 i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ при временах и скачках потенциала (30–50 мВ), значения которых существенно ниже тех, которые отвечают переходному времени на ХП (теоретическая оценка этого времени по уравнению Санда показана на рис. 6а).

Существует также корреляция между особенностями формы хронопотенциограмм и ВАХ исследованных мембран. Как видно на рис. 5, ВАХ мембран МА-41ПМ₁ и МА-41ПМ₂ имеет особый участок, где производная $d\Delta\phi'/di$ отрицательная: с ростом тока скачок потенциала уменьшается, т.е. дифференциальное сопротивление системы отрицательное. Этот эффект обнаруживается в той же области значений приведенного скачка потенциала (60–80 мВ), что и эффект снижения скачка потенциала во времени на хронопотенциограмме. Очевидно, что природа обоих эффектов одна и та же: с ростом скачка потенциала при достижении определенных условий (определенного распределения концентраций) у поверхности мембраны появляется ЭК-вихрь, который перемешивает раствор, что снижает сопротивление системы. В случае МА-41П оба указанных эффекта проявляются существенно слабее, а в случае МА-41 они отсутствуют.

Из полученных данных следует, что увеличение суммарной доли проводящей поверхности, средней длины элементарного гетерогенного участка на поверхности мембраны и средней высоты выступов профиля проводящих участков поверхности облегчает развитие электроосмоса первого рода. Однако какой из перечисленных параметров является определяющим, предстоит выяснить в дальнейших исследованиях.

Еще одним параметром, который может влиять на развитие ЭК на ранних стадиях развития концентрационной поляризации, может быть заряд поверхности. Данные РФА (табл. 3) свиде-

Таблица 5. Зависимость разности рН выходящего и входящего в камеру обессоливания раствора от отношения плотности тока i к своему теоретическому предельному значению $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$

$i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
МА-41	0	-0.03	-0.47	-0.86	-1.05	-1.2	<-1.3
МА-41П	0	0	0.12	-0.25	-0.82	-1.0	-1.15
МА-41ПМ ₁	0	0	0.23	0.32	0.26	0.14	-0.19
МА-41ПМ ₂	0	0	0.11	0.36	0.46	0.2	-0.55

тельствуют о том, что количество фиксированных групп на поверхности мембраны МА-41ПМ₂ больше, чем на поверхности МА-41П, что должно приводить к увеличению заряда поверхности.

Увеличение заряда поверхности модифицированных мембран приводит к тому, что условия для развития электроконвекции у поверхности этих мембран достигаются при меньших значениях скачка потенциала (и меньших временах пропускания тока), при этом локальный максимум на начальном участке ХП сильнее выражен. На ВАХ мембран МА-41ПМ₁ и МА-41ПМ₂ имеется хорошо выраженный участок отрицательного дифференциального сопротивления (рис. 5), тогда как на ВАХ мембраны МА-41П имеется лишь особенность (всплеск тока, “загогулина” на кривой), которая может означать кратковременное снижение скачка потенциала с ростом тока при его развертке во времени, а может быть и экспериментальным артефактом. Спад потенциала на ХП после достижения точки локального максимума в случае модифицированных мембран весьма значителен и существенно превышает возможные экспериментальные ошибки: для МА-41ПМ₂ скачок потенциала снижается с 44 до 26 мВ (ошибка измерения ± 1 мВ). Переходное время, которое найдено из экспериментальных ХП, увеличивается в большей степени по сравнению с мембраной МА-41П. Предельный ток, определяемый из экспериментальной ВАХ модифицированной мембраны растет, по сравнению с исходной мембраной.

Электроконвективная доставка более концентрированного раствора к поверхности мембран при относительно небольших скачках потенциала, по-видимому, ухудшает условия для генерации ионов H^+ и OH^- . Поэтому подкисление раствора в канале обессоливания, которое является индикатором начала значимой генерации ионов H^+ и OH^- , в случае мембран МА-41П и МА-41ПМ₂ регистрируется при достаточно высоких скачках приведенного потенциала: соответственно 1.1 и 1.7 В, в то время как в случае МА-41 это значение скачка потенциала равно 0.8 В (табл. 5). Еще более существенно смещается критическая плотность тока, при которой начинает-

ся значимая генерация ионов H^+ и OH^- : для мембраны МА-41 она равна $0.9 i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, а для мембраны МА-41ПМ₂ – $2 i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$.

Значения эффективных констант диссоциации воды, найденные по частоте в точке максимума участка Геришера спектра электрохимического импеданса ($i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1.5$), составляют 930 с^{-1} (МА-41П) и 730 с^{-1} (МА-41ПМ) [26].

Как показывают наши экспериментальные результаты, снижение скорости генерации ионов H^+ и OH^- при неизменной геометрии поверхности (переход от мембраны МА-41П к мембране МА-41ПМ) позволяет существенно увеличить интенсивность электроконвекции. Заметим, что антибатная корреляция между интенсивностью ЭК и скоростью генерации ионов H^+ и OH^- известна в литературе [60–63]: с ростом скорости генерации ионов H^+ и OH^- электроконвекция снижается, и, наоборот, рост ЭК вызывает снижение скорости генерации ионов H^+ и OH^- .

Таким образом, как показывают представленные выше экспериментальные данные, модификация мембраны МА-41 позволяет значительно расширить область плотностей тока, при которых высокая скорость массопереноса не сопровождается значительным ростом напряжения и генерацией ионов H^+ и OH^- . Последнее обстоятельство позволяет надеяться, что использование мембран МА-41ПМ будет также весьма выигрышным для снижения осадкообразования в камерах концентрирования. Снижение потока ионов OH^- через АОМ в эти камеры позволит поддерживать в них достаточно низкое значение рН, безопасное с точки зрения формирования осадков карбонатных и других солей, чувствительных к повышению рН.

Механизм электроконвекции

Хотя существует достаточно большое число различных механизмов электроконвекции [6], в литературе преобладает мнение, что значимый эффект от электроконвекции в плане роста скорости массопереноса достигается только в случае

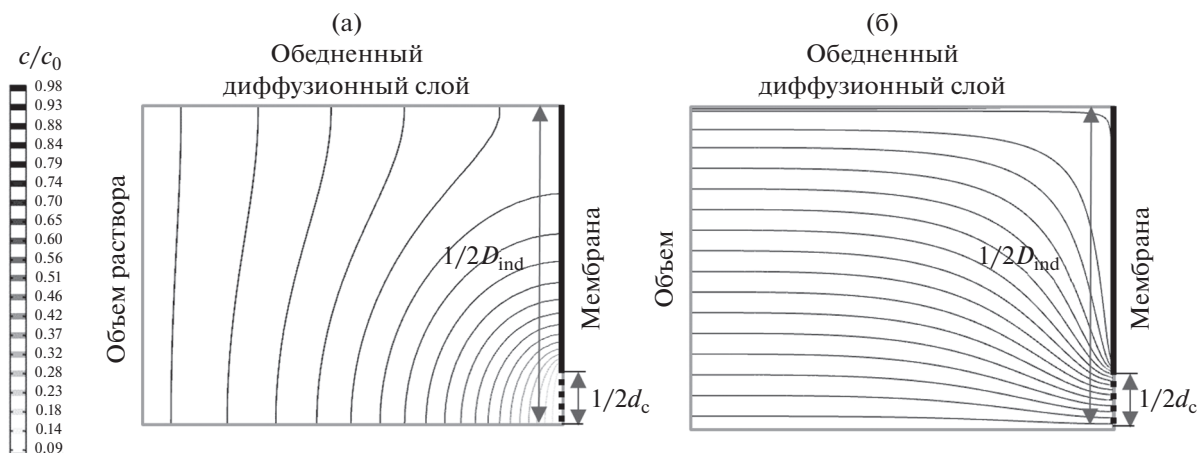


Рис. 8. Распределение концентраций у проводящих и непроводящих участков поверхности гетерогенной мембраны (а) и распределение линий тока в обедненном диффузионном слое (б).

механизма электроосмоса 2-го рода [56, 64]. В этом случае электроконвекция возникает как результат действия наложенного электрического поля на индуцированный этим полем пространственный заряд, локализованный в обедненном растворе у поверхности мембраны (так называемая область расширенного пространственного заряда [45]). Этот механизм реализуется при сравнительно высоких скачках потенциала после завершения так называемого “плато предельного тока” [45], когда начинается область резкого подъема ВАХ и становятся заметными осцилляции потенциала/тока во времени (рис. 5а) [65], свидетельствующие о гидродинамической неустойчивости раствора [31, 45, 62, 66]. Действительно, максимальный прирост массопереноса наблюдается в области больших скачков потенциала (рис. 5а). Однако в случае модифицированных мембран существенный прирост плотности тока над своим теоретическим предельным значением имеет место также и в области сравнительно низких скачков потенциала (<200 мВ). В этой области скачков потенциала область расширенного пространственного заряда еще не сформирована и электроконвекция развивается по механизму равновесного [54, 55] электроосмоса 1-го рода [56, 64].

Модельное описание

Из полученных данных по визуализации поверхности (рис. 1а) следует, что в случае мембраны МА-41 проводящие ионообменные участки достаточно равномерно распределены по поверхности. В случае мембран МА-41П и МА-41ПМ проводящие ионообменные участки сконцентрированы в центрах ячеек, сформированных нитями армирующей сетки (рис. 1в). Поверхность над нитями сетки заполнена инертным полиэтиленом.

Средний шаг электрической неоднородности этих мембран совпадает с шагом ячейки армирующей сетки и составляет около 210 мкм. Доля проводящей поверхности мембран МА-41П и МА-41ПМ одинакова ($\gamma = 0.31$), она почти в 2 раза превышает соответствующий параметр, найденный для МА-41 ($\gamma = 0.16$). Средняя высота выступов профиля проводящих участков поверхности мембран МА-41П и МА-41ПМ существенно выше по сравнению с мембраной МА-41 (табл. 2).

Известно [30, 32, 33, 53], что в случае, когда мембрана имеет гетерогенную поверхность (рис. 8), линии тока сгущаются на проводящих участках (рис. 8б). В результате концентрация электролита сильнее убывает вблизи проводящих участков (рис. 8а), и диффузия электролита к этим участкам осуществляется не только в нормальном, но и в тангенциальном направлении вдоль непроводящих участков поверхности.

В данной работе для расчетов использованы две разные модели. Модель [32] основана на двумерных уравнениях Нернста–Планка при условии локальной электронейтральности раствора электролита. Основным отличием модели [32] от модели, предложенной Рубинштейном и сотрудниками [30, 67] и описывающей эффект “воронки”, является применение электрической функции тока для расчета распределения плотности тока в исследуемой системе. Последнее позволяет применять интегральное условие для плотности тока, задавая измеряемую силу тока [32], а не локальную плотность тока, как в работе [30, 67]. В рамках используемой модели учитывается искривление линий тока и тангенциальная электродиффузионная доставка ионов соли из области раствора вблизи непроводящих участков поверхности к проводящим участкам. Электроконвекция, однако, не учитывается. Расчет предельной

Таблица 6. Некоторые параметры, характеризующие электрическую неоднородность поверхности исследованных АОМ и рассчитанные для них предельные плотности тока

Мембрана	$i_{\text{lim}}^{\text{calc}} / i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$		$i_{\text{lim}}^{\text{exp}} / i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$
	(D_m)	(D_{aggl})	
МА-41	0.92	—	0.78
МА-41П	0.96	0.92	1.09
МА-41ПМ	0.96	0.92	1.25

плотности тока ($i_{\text{lim}}^{\text{calc}}$) с использованием данной модели для мембраны МА-41 дает значение несколько выше экспериментального ($i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$) (табл. 6), найденного из ВАХ (рис. 5). Одной из причин (помимо неидеальности моделирования) может быть то, что не все гранулы ионита на поверхности МА-41 являются проводящими, вследствие инкапсулирования полиэтиленом. Другой особенностью является то, что величина $i_{\text{lim}}^{\text{calc}}$ ($=0.92$) для мембраны МА-41П, поверхность которой рассматривается как чередование проводящих агломератов и непроводящих участков, не отличается от соответствующего значения для МА-41, тогда как в эксперименте предельный ток в случае МА-41П (и особенно МА-41ПМ) заметно больше, чем в случае МА-41. Такая особенность в расчете может быть обусловлена большими размерами непроводящих участков на поверхности МА-41П, что, в рамках модели, приводит к более сильной концентрационной поляризации. Однако, модель не учитывает электроконвекцию (более интенсивную в случае МА-41П), которая обеспечивает заметный прирост массопереноса даже в допредельном режиме, что и объясняет более высокое значение $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ в случае МА-41П.

Мы провели также расчеты с использованием так называемой “базовой модели”, основанной на уравнениях Нернста–Планка–Пуассона–Навье–Стокса и учитывающей электроконвективный перенос ионов и объема [33, 65]. В данном случае для простоты использована версия модели, в которой скорость вынужденного течения жидкости в канале обессоливания считается равной нулю. Такое же условие применяют и в значительном числе других публикаций, в том числе в [31, 55, 68]. Оно позволяет уменьшить ширину моделируемой области раствора до средней толщины диффузионного слоя, равной $\delta = 255$ мкм, согласно уравнению Левека (2). Отметим, что межмембранное расстояние в ячейке, используемой в эксперименте, равнялось 6.5 мм. В обосновании такого упрощения сошлемся на работу Абу-Риала

и др. [55], в которой было показано, что комбинированное течение в первом приближении можно представить как суперпозицию вынужденного течения и вихревого течения, которое может быть рассчитано в отсутствие вынужденной конвекции. Таким образом, можно ожидать, что данная версия модели дает возможность полуколичественно охарактеризовать структуру вихревого движения жидкости и провести сравнение размера вихрей и их расположения при разном распределении проводящих и непроводящих участков на поверхности (рис. 9). Рассмотрен перенос ионов и объема в обедненном диффузионном пограничном слое у поверхности анионообменной мембраны, предполагаемой идеально селективной в отношении переноса противоионов. Параметры модели отвечают условиям проведения эксперимента, описанного в разделе Эксперимент. У поверхности мембраны (поперечная координата $x = 0$) граничные условия ставятся такие же, как в “базовой модели” [65]; в частности нормальная составляющая потоков ионов через непроводящие участки поверхности полагается равной нулю, а на проводящих участках используется условие непрерывности потоков ионов. На внешней границе диффузионных слоев ($x = \delta$) задается концентрация электролита (предполагается локальная электронейтральность раствора), скорость течения жидкости задается равной нулю. Для этих условий безразмерный малый параметр $\epsilon = 2(L_D/\delta)^2$, являющийся коэффициентом при производной в уравнении Пуассона, равен 1.45×10^{-10} ; здесь L_D ($=2.2$ нм) – дебаевская длина для 0.02 М раствора хлорида натрия, используемого в эксперименте. На поверхности мембраны принимается условие прилипания: скорость течения жидкости считается равной нулю. Электрический режим задается средней на длине канала L плотностью тока i_{av} . Скачок потенциала рассчитывается между проводящими участками поверхности мембраны ($x = 0$) и внешней границей диффузионного слоя ($x = \delta$). Расчет выполнен при $i_{\text{av}} = 1.5 i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. Расчетное значение стационарного скачка потенциала для мембраны МА-41 – 1.0 В, а для мембраны МА-41П – 0.8 В. Соответствующие экспериментальные значения составляют соответственно 2.0 и 1.5 В. Напомним, что скачок потенциала рассчитывается только через часть мембранной системы – обедненный диффузионный слой.

В случае мембраны МА-41 доля проводящей поверхности и размер отдельного проводящего участка сравнительно малы, что обуславливает небольшой размер отдельных вихрей. Вихри занимают лишь часть диффузионного слоя, что не позволяет осуществить конвективную доставку электролита из центральной части камеры обессоливания, где концентрация электролита суще-

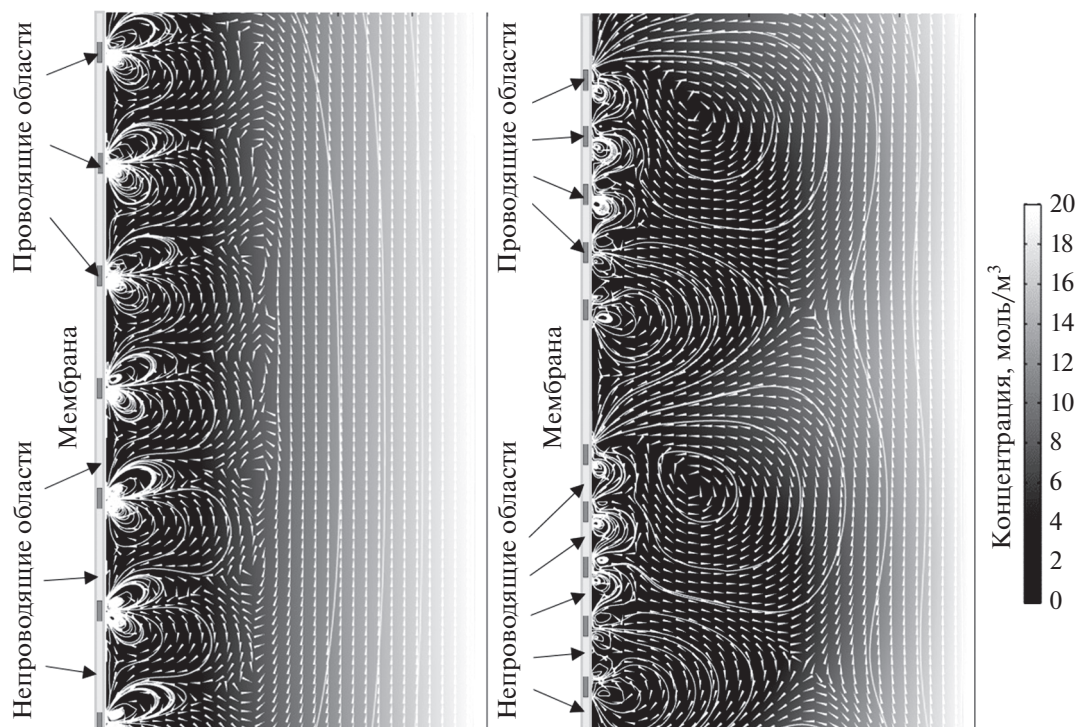


Рис. 9. Распределение концентрации электролита и линий тока течения жидкости в диффузионном слое около поверхности анионообменных мембран МА-41 (слева) и МА-41П (справа) при $i_{av} = 1.5 i_{lim}^{Lev}$. Острие конуса показывает направление движения раствора.

ственно выше. В случае мембраны МА-41П несколько близко расположенных проводящих участков образуют достаточно крупный агломерат, который в первом приближении можно рассматривать как один большой проводящий участок. В результате у поверхности этой мембраны формируются настолько крупные вихри, что они заполняют весь объем диффузионного слоя, обеспечивая эффективную доставку электролита прямо от его внешней границы, т.е. из ядра потока обессоливаемого раствора.

Модель не позволяет учесть разницу в поведении мембран МА-41П, МА-41ПМ₁ и МА-41ПМ₂. Геометрия поверхности этих мембран идентична, что отражается в формулировке граничных условий при $x = 0$. Во всех случаях при $x = 0$ задается условие прилипания. Различие же, как описано выше, состоит в разной концентрации фиксированных ионов у поверхности проводящих участков. По-видимому, условие прилипания не является вполне адекватным в данной задаче, и его следует заменить на условие электроосмотического скольжения. Более высокая концентрация фиксированных ионов у поверхности обуславливает более высокую плотность заряда поверхности, что должно приводить к более интенсивному

электроосмотическому скольжению на расстояниях порядка нанометра от поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что увеличение доли проводящих участков поверхности, перегруппировка этих участков и химическая модификация поверхности позволяют существенно увеличить скорость переноса противоионов соли через мембрану за счет интенсификации электроконвекции. Химическая модификация приводит к росту концентрации четвертичных аммониевых оснований и снижению концентрации вторичных и третичных аминогрупп в поверхностном слое проводящих участков. Математическое моделирование позволило установить, что структура вихрей возле поверхности исходной и модифицированных мембран разная. В случае сравнительно равномерного распределения достаточно далеко отстоящих друг от друга проводящих участков (исходная мембрана МА-41) концентрационная поляризация сильно развита: значения концентраций у поверхности проводящих и непроводящих участков сильно отличаются, концентрация электролита возле поверхности проводящих участков очень низкая, что обуславливает значительный скачок потенциала через мембрану. Размер вих-

рей у поверхности МА-41 сравнительно небольшой — он определяется расстоянием между двумя соседними проводящими участками (около 50 мкм). В случае модифицированных мембран МА-41П и МА-41ПМ проводящие участки образуют на поверхности агломераты, центры которых отстоят друг от друга на расстоянии около 210 мкм. Соответственно, размер вихря, имеющего сечение в форме круга, существенно больше, чем в случае МА-41, и составляет примерно 200 мкм.

Наиболее интересным экспериментальным фактом для практики является то, что при фиксированной плотности тока в интервале $0.9 < i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} < 1.6$ ток через мембраны МА-41П и МА-41ПМ переносится только ионами соли (генерация ионов H^+ и OH^- почти отсутствует, число переноса ионов $\text{OH}^- < 0.1$ [26]). Причем заданный ток регистрируется при скачках потенциала, которые на 30–40% меньше тех, при которых этот ток достигается в случае мембраны МА-41. Эти результаты открывают новые перспективы для разработки таких мембран, которые можно использовать в околопредельной области токов при существенно более низких энергозатратах, чем это имеет место в настоящее время.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим тонкий слой раствора толщиной $\Delta x \ll \delta$, прилегающий к поверхности мембраны. Поток противоионов (для определенности однозарядных катионов в случае катионообменной мембраны), входящий в этот слой со стороны объема раствора, запишем в виде

$$j_{\text{lin}} = D \frac{c_1^0 - c_{1s}}{\delta} + \frac{iT_1}{F}, \quad (\text{A1})$$

где $D(c_1^0 - c_{1s})/\delta$ — оценка диффузионной составляющей потока в конечных разностях, c_1^0 и c_{1s} — концентрация противоионов в объеме раствора и у поверхности мембраны, соответственно. Поток, выходящий из этого слоя в объем мембраны, запишем с использованием определения эффективного числа переноса ионов 1 в мембране T_1 , как доли электричества, переносимой ионами данного сорта в условиях возможного наличия миграционного и диффузионного механизмов переноса:

$$j_{\text{out}} = \frac{iT_1}{F}. \quad (\text{A2})$$

Поскольку вклад диффузионного переноса в высокоселективных ионообменных мембранах в разбавленных растворах незначителен, величина

T_1 близка к величине электромиграционного числа переноса \bar{t}_1 [69].

Дифференциальное уравнение сохранения ионов 1 в рассматриваемом слое (в расчете на единицу площади поверхности мембраны, моль м^{-2}) запишем в виде:

$$\frac{\partial(c_{1s}\Delta x)}{\partial t} = D \frac{c_1^0 - c_{1s}}{\delta} + \frac{iT_1}{F} - \frac{iT_1}{F}. \quad (\text{A3})$$

Скорость прироста $\partial(c_{1s}\Delta x)/\partial t$ зависит от плотности тока i и времени t . Если в начальном состоянии $c_{1s} = c_1^0$ (система в равновесии) и диффузионная доставка ионов к поверхности мембраны отсутствует, то при включении тока величина $\partial(c_{1s}\Delta x)/\partial t$ становится отрицательной (поскольку $T_1 > t_1$) и имеет максимальное во времени значение по абсолютной величине. С течением времени $\partial(c_{1s}\Delta x)/\partial t$ уменьшается по абсолютной величине, так как c_{1s} уменьшается и $D(c_1^0 - c_{1s})/\delta$ растет. Если плотность тока не слишком высока (меньше своего предельного значения i_{lim}), то диффузионная доставка может скомпенсировать разность миграционных потоков в растворе и в мембране и система достигнет стационарного состояния, когда $\partial(c_{1s}\Delta x)/\partial t = 0$. Если $i > i_{\text{lim}}$, то при достижении c_{1s} некоторого достаточно малого порогового значения в системе начинает развиваться дополнительный механизм переноса тока (индуцированная током конвекция или генерация ионов H^+ и OH^- — новых носителей заряда). Появление дополнительного механизма переноса вызывает снижение скорости роста скачка потенциала через мембрану и появление перегиба на хронопотенциограмме. Этот же механизм (совместно с диффузией из объема раствора) обеспечивает компенсацию разности миграционных потоков ионов и достижение стационарного состояния.

Из уравнения (A3) нетрудно видеть, что чем меньше толщина диффузионного слоя, тем больше диффузионная доставка электролита к поверхности мембраны при прочих равных условиях. Это означает, что при уменьшении δ абсолютная величина $\partial(c_{1s}\Delta x)/\partial t$ будет снижаться (оставаясь отрицательной), и для достижения критически малой концентрации у поверхности потребуется больше времени.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в Российско-французской международной ассоциированной лаборатории “Ионообменные мембраны и процессы” при финансовой поддержке Минобрнауки (Ref. № RFMEFI58617X0030),

Россия, и CNRS (проект N° 38200SF) Франция. Авторы благодарят ЦКП “Эколого-аналитический центр” КубГУ и объект зарубежной инфраструктуры “Металлы и керамика с контролируемой микроструктурой”, сектор “Металлургия и неорганическая химия” Института Химии и Материалов Париж-Восток, НЦНИ, Франция (Laboratory “Metals and Ceramics with Controlled Microstructures”, Metallurgy and Inorganic Chemistry Department at the East Paris Institute of Chemistry and Materials Science, CNRS, France).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strathmann, H., Grabowski, A., and Eigenberger, G., Ion-Exchange Membranes in the Chemical Process Industry, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52, no. 31, p. 10364.
2. Zaltzman, B. and Rubinstein, I., Electro-osmotic slip and electroconvective instability, *J. Fluid Mech.*, 2007, vol. 579, p. 173.
3. Mishchuk, N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 160, nos. 1–2, p. 16.
4. Tanaka, Y., *Ion Exchange Membranes, Fundamentals and Applications*, vol. 12 2nd Edition, Elsevier Science, 2015. 522 p.
5. Васильева, В.И., Акберова Е.М., Заболоцкий, В.И. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами после температурной модификации. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 452. [Vasil'eva, V.I., Akberova, E.M., and Zabolotskii, V.I., Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes after thermal modification, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 4, p. 398.]
6. Никоненко, В.В., Мареев, С.А., Письменская, Н.Д., Коваленко, А.В., Узденова, А.М., Урtenов, М.Х., Пурсели, Ж. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 1266. [Nikonenko, V.V., Mareev, S.A., Pismenskaya, N.D., Uzdenova, A.M., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.Kh., and Pourcelly, G., Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 10, p. 1122.]
7. Pawlowski, S., Crespo, J., Velizarov, S., Crespo J., and Velizarov, S., Profiled Ion Exchange Membranes: A Comprehensive Review, *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, no. 1, p. 165.
8. Belloň, T., Polezhaev, P., Vobecká, L., Svoboda M., and Slouka, Z. Experimental observation of phenomena developing on ion-exchange systems during current-voltage curve measurement, *J. Membr. Sci.*, 2019, vol. 572, p. 607.
9. Belova, E., Lopatkova, G., Pismenskaya, N., Nikonenko, V., Larchet, C., and Pourcelly, G., Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, no. 27, p. 13458.
10. Sharafan, M., Zabolotskii, V., and Bugakov, V., Electric mass transport through homogeneous and surface-modified heterogeneous ion-exchange membranes at a rotating membrane disk, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no. 10, p. 1162.
11. Mikhaylin, S., and Bazinet, L., Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016, vol. 229, p. 34.
12. Mikhaylin, S., Nikonenko, V., Pismenskaya, N., Pourcelly, G., Choi, S., Kwon, H., Han, J., H., and Bazinet, L., How physico-chemical and surface properties of cation-exchange membrane affect membrane scaling and electroconvective vortices: Influence on performance of electrodialysis with pulsed electric field, *Desalination.*, 2016, vol. 393, p. 102.
13. Andreeva, M., Gil, V., Pismenskaya, N., Dammak, L., Kononenko, N., Larchet, C., Grande, D., and Nikonenko, V., Mitigation of membrane scaling in electrodialysis by electroconvection enhancement, pH adjustment and pulsed electric field application, *J. Memb. Sci.*, 2018, vol. 549, p. 129.
14. Lemay, N., Mikhaylin, S., and Bazinet, L., Voltage spike and electroconvective vortices generation during electrodialysis under pulsed electric field: Impact on demineralization process efficiency and energy consumption, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2019, vol. 52, p. 221.
15. Bazant, M., Kilic, M., Storey, B., and Ajdari, A., Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 152, nos. 1–2, p. 48.
16. Olesen, L., Bruus H., and Ajdari, A., AC electrokinetic micropumps: The effect of geometrical confinement, Faradaic current injection, and nonlinear surface capacitance, *Phys. Rev. E.*, 2006, vol. 73, no. 5, p. 056313.
17. Zhou, C., Zhang, H., Li, Z., and Wang, W., Chemistry pumps: a review of chemically powered micropumps, *Lab on a Chip*, 2016, vol. 16, no. 10, p. 1797.
18. Wang, Y., Stevens A., and Han, J., Million-fold Pre-concentration of Proteins and Peptides by Nanofluidic Filter, *Analyt. Chem.*, 2005, vol. 77, no. 14, p. 4293.
19. Mani, A., and Bazant, M., Deionization shocks in microstructures, *Phys. Rev. E – Stat. Nonlinear, and Soft Matter Phys.*, 2011, vol. 84, p. 1.
20. Yaroshchuk, A., Over-limiting currents and deionization shocks in current-induced polarization: Local-equilibrium analysis, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2012, vols. 183–184, p. 68.
21. Sia, S. and Whitesides, G., Microfluidic devices fabricated in Poly(dimethylsiloxane) for biological studies, *Electrophoresis*, 2003, vol. 24, no. 21, p. 3563.
22. Sackmann, E., Fulton, A., and Beebe, D., The present and future role of microfluidics in biomedical research, *Nature*, 2014, vol. 507, no. 7491, p. 181.
23. de Jong, J., Lammertink, R., and Wessling, M., Membranes and microfluidics: a review, *Lab on a Chip*, 2006, vol. 6, no. 9, p. 1125.
24. Slouka, Z., Senapati, S., and Chang, H., Microfluidic Systems with Ion-Selective Membranes, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2014, vol. 7, no. 1, p. 317.

25. Akberova, E., Vasil'eva, V., Zabolotsky, V., and Novak, L., Effect of the sulfocation-exchanger dispersity on the surface morphology, microrelief of heterogeneous membranes and development of electroconvection in intense current modes, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 566, p. 317.
26. Pismenskaya, N., Pokhidnia, E., Pourcelly, G., and Nikonenko, V., Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes?, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 566, p. 54.
27. Zabolotsky, V., Novak, L., Kovalenko, A., Nikonenko, V., Urtenov, M., Lebedev, K., and But, A., Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes, *Pet. Chem.*, 2017, vol. 57, no. 9, p. 779.
28. Pismenskaya, N., Belova, E., Nikonenko, V., Zabolotsky, V., Lopatkova, G., Karzhavin, Yu., and Larchet, C., Lower rate of H^+ (OH^-) ions generation at an anion-exchange membrane in electro dialysis, *Desalin. Water Treat.*, 2010, vol. 21, no. 1–3, p. 109.
29. Zabolotskiy, V., But, A., Vasil'eva, V., Akberova, E., Melnikov, S., Vasil, V., Akberova, E., and Melnikov, S., Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electro dialysis conditions, *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 526, p. 60.
30. Rubinstein I., Zaltzman B., and Pundik T. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electro dialysis membranes, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2002, vol. 65, no. 4, p. 1.
31. Davidson, S.M., Wessling, M., and Mani, A., On the Dynamical Regimes of Pattern-Accelerated Electroconvection, *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, no. 1, p. 22505.
32. Mareev, S., Nichka, V., Butylskii, D., Urtenov, M., Pismenskaya, N., Apel, P., and Nikonenko, V., Chronopotentiometric Response of an Electrically Heterogeneous Permselective Surface: 3D Modeling of Transition Time and Experiment, *J. Phys. Chem. C.*, 2016, vol. 120, no. 24, p. 13113.
33. Mareev, S., Nebavskiy, A., Nichka, V., Urtenov, M., and Nikonenko, V., The nature of two transition times on chronopotentiograms of heterogeneous ion exchange membranes: 2D modelling, *J. Membr. Sci.*, 2019, vol. 575, p. 179.
34. Славинская, Г.В., Куренкова, О.В. О полифункциональности высокоосновных анионитов. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19. № 1. С. 101. [Slavinskaya, G.V. and Kurenkova, O.V., On the multifunctional character of strong basic anion-exchange resin, *Sorption and chromatographic processes* (in Russian), 2019, vol. 19, no. 1, p. 101.]
35. Belashova, E., Melnik, N., Pismenskaya, N., Shevtsova, K., Nebavsky, A., Lebedev, K., and Nikonenko, V., Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, p. 412.
36. Гельферих Ф. Иониты, М.: Иностран. лит-ра, 1962. 492 с. [Gel'ferih, F., Ionites (in Russian), Moscow: Foreign literature, 1962. 492 p.]
37. Lteif, R., Dammak, L., Larchet, C., and Auclair, B., Conductivité électrique membranaire: étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire, *Eur. Polym. J.*, 1999, vol. 35, no. 7, p. 1187.
38. Никоненко, В.В. Ведерникова Е.Е., Письменская Н.Д. Устройство для измерения диффузионных характеристик мембран, Пат. 100275 (Россия). 2010. [Nikonenko, V.V., Vedernikova E.E., and Pismenskaya, N.D., Device for measuring the diffusion characteristics of membranes, Patent 100275 (Russia), 2010.]
39. Larchet, C., Auclair, B., and Nikonenko, V., Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, no. 11, p. 1711.
40. Zabolotsky, V. and Nikonenko, V., Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties, *J. Membr. Sci.*, 1993, vol. 79, p. 181.
41. Pismenskaya, N., Nikonenko, V., Melnik, N., Shevtsova, K., Belova, E., Pourcelly, G., Cot, D., Dammak, L., and Larchet, C., Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer, *J. Phys. Chem. B.*, 2012, vol. 116, no. 7, p. 2145.
42. Newman, J.S. and Thomas-Alyea K.E. *Electrochemical systems*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004, p. 647.
43. Peers, A.M., Membrane phenomena, *Discuss. Faraday Soc.*, 1956, vol. 21, p. 124.
44. Гнусин, Н.П., Заболоцкий, В.И., Никоненко, В.В., Уртенов, М.Х. Конвективно-диффузионная модель процесса электро dialизного обессоливания. Предельный ток и диффузионный слой. *Электрохимия*. 1986. Т. 22. С. 298. [Gnusin, N.P., Zabolotskii, V.I., Urtenov, M.H., and Nikonenko, V.V., Convective-diffusion model of electro dialytic desalination. limiting current and diffusion layer., *Sov. Electrochem.*, 1986, vol. 23, no. 3, p. 273.]
45. Rubinstein, I. and Zaltzman, B., Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane, *Phys. Rev. E.*, 2000, vol. 62, no. 2, p. 2238.
46. Nikonenko, V., Pismenskaya, N., Belova, E., Sistas, P., Huguet, P., Pourcelly, G., and Larchet, C., Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electro dialysis, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 160, nos. 1–2, p. 101.
47. Харкац, Ю.И. О механизме возникновения предельных токов на границе ионообменная мембрана/электролит. *Электрохимия*. 1985. Т. 21. С. 974. [Kharkats, Yu.I., Mechanism of 'supralimiting' currents at ion-exchange membrane/electrolyte interfaces., *Sov. Electrochem.*, 1985, vol. 21, p. 917.]
48. Block, M. and Kitchener, J.A., Polarization Phenomena in Commercial Ion-Exchange Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 1966, vol. 113, no. 9, p. 947.
49. Van Soestbergen, M., Biesheuvel, P.M., and Bazant, M.Z., Diffuse-charge effects on the transient response of electrochemical cells, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2010, vol. 81, no. 2, p. 1.
50. Mareev, S., Butylskii, D., Pismenskaya, N., and Nikonenko, V., Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transi-

- tion time for a finite-length diffusion layer: modeling and experiment, *J. Membr. Sci.*, 2016, vol. 500, p. 171.
51. Volodina, E., Pismenskaya, N., Nikonenko, V., Larchet, C., and Pourcelly, G., Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 285, no. 1, p. 247.
 52. Martí-Calatayud, M.C., Buzzi, D.C., García-Gabaldón, M., Bernardes, A.M., Tenório, J.A., and Pérez-Herranz, V., Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions, *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 466, p. 45.
 53. Butylskii, D., Mareev, S., Pismenskaya, N., Apel, P., Polezhaeva, O., and Nikonenko, V., Phenomenon of two transition times in chronopotentiometry of electrically inhomogeneous ion exchange membranes, *Electrochim. Acta.*, 2018, vol. 273, p. 289.
 54. Rubinstein, I. and Zaltzman, B. Equilibrium Electroconvective Instability, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, vol. 114, no. 11, p. 114502.
 55. Abu-Rjal, R., Prigozhin, L., Rubinstein, I., and Zaltzman, B., Equilibrium electro-convective instability in concentration polarization: The effect of non-equal ionic diffusivities and longitudinal flow, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 903.
 56. Mishchuk, N.A., Electro-osmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 1998, vol. 140, nos. 1–3, p. 75.
 57. Mareev, S.A., Butylskii, D., Pismenskaya, N., Larchet, C., Dammak, L., and Nikonenko, V., Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 563, p. 768.
 58. Korzhova, E., Pismenskaya, N., Lopatin, D., Baranov, O., Dammak, L., and Nikonenko, V., Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents, *J. Membr. Sci.*, 2016, vol. 500, p. 161.
 59. Nebavskaya, K., Sarapulova, V., Sabbatovskiy, K., Sobolev, V., Pismenskaya, N., Sistat, P., Cretin, M., and Nikonenko, V., Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents, *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 523, p. 36.
 60. Belova E., Lopatkova, G., Pismenskaya, N., Nikonenko, V., and Larchet, C., Role of water splitting in development of electroconvection in ion-exchange membrane systems, *Desalination.*, 2006, vol. 199, no. 1–3, p. 59.
 61. Slouka Z., Senapati, S., Yan, Yu., and Chang, H.-C. C., Charge inversion, water splitting, and vortex suppression due to DNA sorption on ion-selective membranes and their ion-current signatures, *Langmuir*, 2013, vol. 29, no. 26, p. 8275.
 62. Vasil'eva, V., Zhil'tsova, A., Malykhin, M., Zabolotskii, V., Lebedev, K., Chermit, R., and Sharafan, M., Effect of the chemical nature of the ionogenic groups of ion-exchange membranes on the size of the electroconvective instability region in high-current modes, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 120.
 63. Andreeva, M., Gil, V., Pismenskaya, N., Nikonenko, V., Dammak, L., Larchet, C., Grande, D., and Kononenko, N., Effect of homogenization and hydrophobization of a cation-exchange membrane surface on its scaling in the presence of calcium and magnesium chlorides during electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 540, p. 183.
 64. Dukhin, S.S., Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1991, vol. 35, p. 173.
 65. Urtenov, M., Uzdenova, A., Kovalenko, A., Nikonenko, V., Pismenskaya, N., Vasil'eva, V., Sistat, P., and Pourcelly, G., Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells, *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 447, p. 190.
 66. Ganchenko, G., Kalaydin, E., Schiffbauer, J., and Demekhin, E., Modes of electrokinetic instability for imperfect electric membranes, *Phys. Rev. E.*, 2016, vol. 94, no. 6, p. 063106.
 67. Rubinstein, I. and Maletzki, F., Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, vol. 87, no. 13, p. 2079.
 68. Pham, V.S., Li, Z., Lim, K.M., White, J.K., and Han, J., Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane, *Phys. Rev. E – Stat. Non-linear, Soft Matter Phys.*, 2012, vol. 86, p. 1.
 69. Nikonenko, V. V., Yaroslavtsev, A.B., and Pourcelly, G., *Ion Transfer in and Through Charged Membranes: Structure, Properties, and Theory, Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules*, 2012. Chapter 9, p. 267.