

УДК 544.725.2+544.726+544.623

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ СУЛЬФОКАТИОНИТОВОЙ МЕМБРАНОЙ

© 2020 г. О. А. Демина<sup>1</sup>, И. В. Фалина<sup>1</sup>, \*, Н. А. Кононенко<sup>1</sup>, В. И. Заболоцкий<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет,  
ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: irina\_falina@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2019 г.

После доработки 25.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Исследована необменная сорбция электролитов различной природы сульфокатионитовой мембраной МК-40 кондуктометрическим методом без разделения фаз раствора и мембраны. На основании сорбционных экспериментов в рамках двухфазной микрогетерогенной модели ионообменного материала определена константа Доннана для мембраны МК-40 в растворах электролитов HCl, NaOH, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> и BaCl<sub>2</sub>. Установлена зависимость концентрации сорбированного мембраной электролита от природы и концентрации равновесного раствора. Изучены факторы, оказывающие наиболее существенное влияние на концентрацию сорбированного мембраной электролита и величину константы Доннана: удельная влагоемкость мембраны, природа и заряд противоиона. Объемные доли фазы геля и фазы равновесного раствора определены двумя способами: из экспериментальных данных по удельной электропроводности мембраны в растворах различной природы и концентрации и данных по необменной сорбции в рамках микрогетерогенной модели строения мембраны. Показана возможность расчета константы Доннана для мембраны МК-40 в растворах солей упрощенным способом на основании изучения сорбции электролита только одной концентрации при условии известных значений объемных долей проводящих фаз в мембране.

DOI: 10.31857/S0023291220020032

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение сорбции сильных электролитов ионообменными материалами является фундаментальной задачей химии ионного обмена. Исследование способности ионообменных мембран поглощать сверхэквивалентное количество электролита, начатое в работах Доннана, Глюкауфа и др. [1–4], не утратило своей актуальности и в настоящее время [5–8]. Это связано с развитием электромембранной технологии очистки природных вод и разделения многокомпонентных растворов, поскольку сорбция сильных электролитов оказывает существенное влияние на электро-транспортные свойства ионообменных мембран, особенно на их селективность.

Для количественной характеристики необменной сорбции электролита мембраной используют константу Доннана ( $K_D$ ), однако информация о ее величине для ионообменных мембран в растворах электролитов различной природы ограничена, поскольку экспериментальное определение этой характеристики связано с методиче-

скими трудностями. В то же время знание величины  $K_D$  необходимо для теоретической оценки не только сорбции ионов из водных растворов электролитов, но и транспортных свойств ионообменных мембран. Так, например, константа Доннана является одним из шести основных параметров микрогетерогенной модели, позволяющей рассчитать удельную электропроводность и диффузионную проницаемость ионообменной мембраны в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов [9, 10]. Однако при выполнении расчетов авторы вынуждены использовать произвольные значения константы Доннана, что снижает точность полученных величин [11, 12].

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование необменной сорбции электролитов различной природы сульфокатионитовой мембраной МК-40 и определение константы Доннана в рамках двухфазной микрогетерогенной модели строения ионообменной мембраны.

## ТЕОРИЯ

Микрогетерогенная модель рассматривает мембрану как двухфазную систему, состоящую из гелевых участков и межгелевых промежутков, заполненных равновесным раствором, объемные доли которых, соответственно, равны  $f_1$  и  $f_2$  ( $f_1 + f_2 = 1$ ). Согласно этой модели, концентрация необменно сорбированного электролита в мембране ( $C^*$ ) может быть представлена уравнением [13, 14]

$$C^* = f_1 \bar{C} + f_2 C, \quad (1)$$

где  $\bar{C}$  и  $C$  – концентрации равновесного раствора в гелевой фазе и межгелевых промежутках.

Известно, что соотношение Доннана для мембраны в целом не выполняется [1], однако оно справедливо для гелевой фазы и в области разбавленных растворов ( $C \ll \bar{Q}$ ) может быть представлено в виде аппроксимации

$$\bar{C} = \frac{K_D^{|z_2|}}{\bar{Q}^{|z_2/z_1|}} C^{1+|z_2/z_1|}, \quad (2)$$

где  $\bar{Q} = Q/f_1$  – концентрация фиксированных групп в гелевой фазе мембраны (ммоль/г),  $Q$  – обменная емкость мембраны, определенная по стандартной методике,  $z_1$  и  $z_2$  – заряды противо- и коиона соответственно.

Подстановка уравнения (2) в выражение (1) и последующее деление обеих частей полученного соотношения на  $C$  приводит к уравнению вида

$$\frac{C^*}{C} = f_1 \frac{K_D^{|z_2|}}{\bar{Q}^{|z_2/z_1|}} C^{|z_2/z_1|} + f_2. \quad (3)$$

С учетом зарядов противо- и коионов уравнение (3) принимает для 1 : 1-электролитов вид

$$\frac{C^*}{C} = f_1 \frac{K_D}{\bar{Q}} C + f_2, \quad (4)$$

а для 2 : 1-электролитов

$$\frac{C^*}{C} = f_1 \frac{K_D}{\bar{Q}^{1/2}} C^{1/2} + f_2. \quad (5)$$

Анализ уравнений (4) и (5) показывает, что для нахождения  $K_D$  с помощью микрогетерогенной модели необходимо:

– экспериментальные данные по необменной сорбции электролита мембраной представить в координатах  $\frac{C^*}{C} - C$  для 1 : 1-электролита и  $\frac{C^*}{C} - C^{1/2}$  для 2 : 1-электролита,

– путем экстраполяции  $C^*/C$  на  $C = 0$  определить объемную долю межгелевых промежутков  $f_2$ ,

– определить объемную долю гелевой фазы ( $f_1 = 1 - f_2$ ) и рассчитать ее обменную емкость  $\bar{Q}$ ,

– из тангенса угла наклона прямой линии, зная параметры  $f_1$  и  $\bar{Q}$ , рассчитать  $K_D$ .

Описанный алгоритм использовался в настоящей работе для нахождения константы Доннана и объемной доли равновесного раствора в фазе мембраны.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась гетерогенная сульфокатионитовая мембрана МК-40 для электродиализа. Обменная емкость мембраны, определенная по стандартной методике [15], составляла 2.36 ммоль/г сухой мембраны. Исследование влияния природы и заряда противо- и коионов на необменную сорбцию электролита мембраной МК-40 было выполнено в растворах хлорида и гидроксида натрия, соляной кислоты и хлоридов магния, кальция и бария. Концентрацию используемых растворов электролитов варьировали от 0.2 до 1.0 моль-экв/л.

Эксперименты по необменной сорбции электролита проводили в статических условиях без разделения фаз раствора и мембраны. Объемное соотношение мембраны и раствора составляло 1 : 3. Контроль установления равновесия осуществляли кондуктометрическим методом с помощью специально изготовленной ячейки-пипетки с платинированными платиновыми электродами. Равновесие в системе мембрана–раствор считалось достигнутым, если значение сопротивления раствора над мембраной оставалось постоянным в течение суток.

Параллельно весовым методом определяли влагосодержание мембраны ( $W$ , %) и рассчитывали ее влагоемкость как количество молей воды, приходящееся на моль функциональных групп ( $n$ ,  $\frac{\text{моль } \text{H}_2\text{O}}{\text{моль } \text{SO}_3^-}$ ). Плотность набухших образцов мембраны определяли на основании измерения их массы и линейных размеров. Физико-химические характеристики мембраны МК-40 представлены в табл. 1.

Значения удельной электропроводности мембраны в растворах электролитов различной природы и концентрации определяли, измеряя ее электрическое сопротивление ртутно-контактным методом на частоте переменного тока, обеспечивающей равенство мнимой составляющей импеданса ячейки нулю [16]. Полученные концентрационные зависимости электропроводности мембраны использовались для расчета объемных долей проводящих фаз ( $f_1$  и  $f_2$ ) в рамках двухфазной микрогетерогенной модели [9, 10]. Величина параметра  $f_2$  находилась как угловой наклон зависимости электропроводности мембраны ( $\kappa_m$ ) от электропроводности равновесного

раствора ( $\kappa$ ) в билигарифмических координатах в соответствии с уравнением [5]

$$\kappa_m = \bar{\kappa}^f \kappa^{f/2}, \quad (6)$$

где  $\bar{\kappa}$  – электропроводность гелевой фазы мембраны.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально полученные зависимости концентрации необменно поглощенного мембраной электролита от концентрации равновесного раствора различной природы приведены на рис. 1. Как следует из рисунка, в случае 1 : 1-электролитов переход мембраны из  $\text{Na}^+$ - в  $\text{H}^+$ -форму при сохранении общего коиона  $\text{Cl}^-$  приводит к незначительному увеличению сорбции электролита, а замена коиона  $\text{Cl}^-$  на анион гидроксила  $\text{OH}^-$  увеличивает сорбцию практически в 1.5 раза. Это подтверждает известный факт, что природа коиона оказывает существенное влияние на сорбцию электролита [14].

Из рис. 1 также очевидно, что количество сорбированного электролита зависит как от природы коиона и противоиона, так и от заряда последнего. Переход мембраны МК-40, находящейся в  $\text{Na}^+$ - или  $\text{H}^+$ -форме, в форму двухзарядных противоионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  сопровождается резким увеличением концентрации сорбированного электролита. Особенно высокие значения величины  $C^*$  наблюдаются при сорбции мембраной раствора хлорида бария. Причиной данного эффекта может являться специфическое взаимодействие сульфогрупп мембраны с ионами  $\text{Ba}^{2+}$ . Образование при этом слабодиссоциирующего комплекса фиксированный ион–противоион приводит к снижению обменной емкости мембраны и, как следствие, к уменьшению доннановского исключения коионов из ее гелевой фазы.

До сих пор дискуссионным остается вопрос о возможности учета структурной неоднородности ионообменных материалов с помощью параметра  $Z$  в уравнении Глюкауфа для 1 : 1-электролита

$$m^* = K_G m^{2-Z}, \quad (7)$$

где  $m^*$ ,  $m$  – моляльные концентрации электролита в мембране и растворе,  $K_G$  – константа Глюкауфа. По мнению Глюкауфа, параметр  $Z$  учитывает неоднородность распределения ионогенных групп в мембране. В работе [17] показано, что замена в уравнении (8) моляльной концентрации на молярную не приводит к возникновению ошибок при определении параметра  $Z$ :

$$C^* = K C^{2-Z}, \quad (8)$$

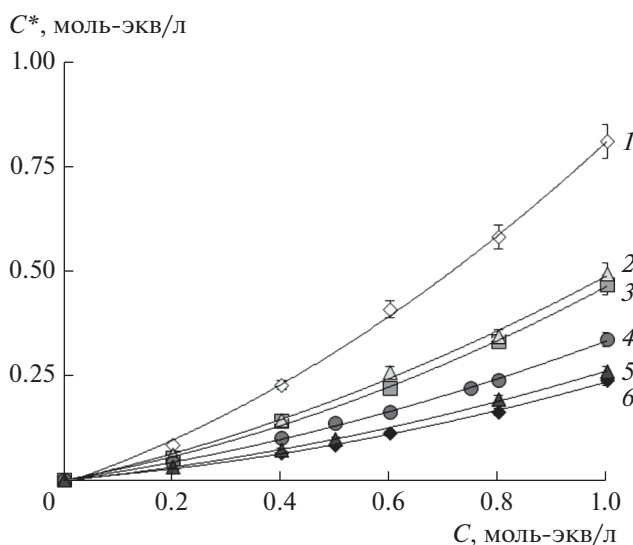
**Таблица 1.** Физико-химические характеристики сульфокатионитовой мембраны МК-40 в 0.1 моль-экв/л растворах различных электролитов

Мембрана	Раствор	$\rho$ ,	$Q$ ,	$W$ , %	$n$ , моль $\text{H}_2\text{O}$ моль $\text{SO}_3^-$
		$\frac{\Gamma_{\text{sw}}}{\text{см}^3}$	$\frac{\text{ммоль}}{\text{см}^3_{\text{sw}}}$		
МК-40	HCl	1.09	1.61	37.2	14.0
	NaOH	1.17	1.73	32.3	12.1
	NaCl	1.11	1.64	32.2	12.1
	MgCl <sub>2</sub>	1.14	2.06	31.1	9.5
	CaCl <sub>2</sub>	1.35	2.44	30.4	9.3
	BaCl <sub>2</sub>	1.45	2.62	20.6	6.3

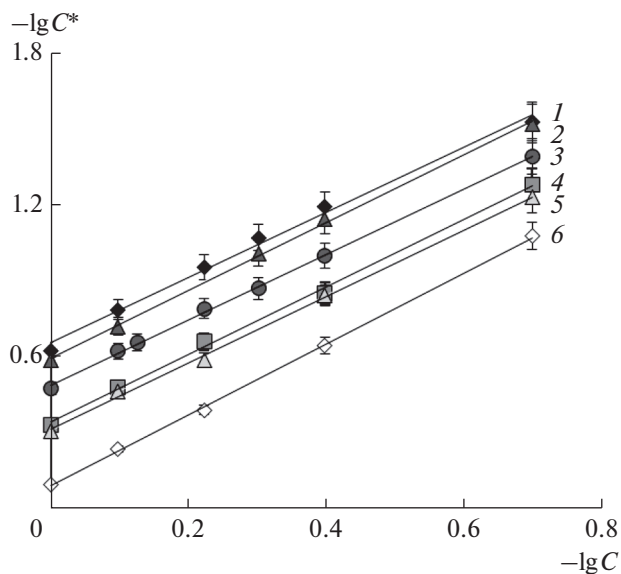
где  $C^*$ ,  $C$  – молярные концентрации электролита в мембране и растворе,  $K = \bar{\omega} \bar{\rho} (\omega \rho)^{Z-2} K_G$ ,  $\bar{\omega}$ ,  $\omega$  – влагоемкость мембраны и массовая доля воды в растворе (кг),  $\bar{\rho}$ ,  $\rho$  – плотность мембраны и раствора (кг).

Из уравнения (8) следует, что параметр  $Z$  можно определить из тангенса угла наклона прямой, полученной при обработке экспериментальных значений концентрации сорбированного электролита и концентрации раствора в билигарифмических координатах  $\lg C^* - \lg C$ .

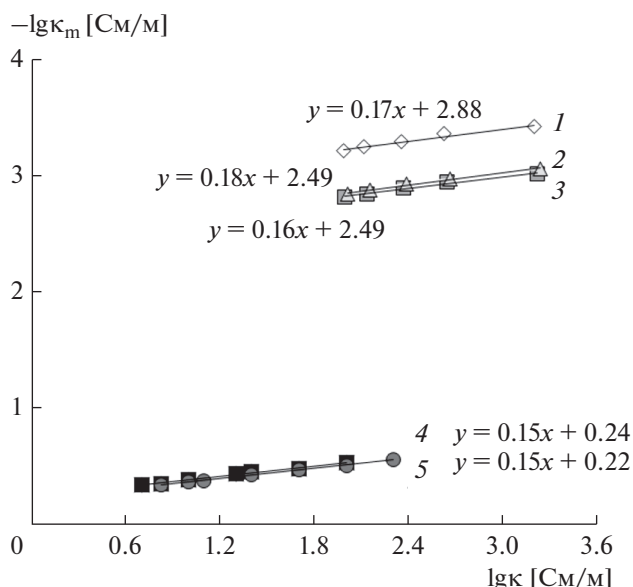
Полученные в настоящей работе экспериментальные данные были использованы для оценки параметра  $Z$ . Как видно на рис. 2, они хорошо аппроксимируются прямыми линиями с тангенсом угла наклона 1.29–1.41. Из табл. 2 видно, что вели-



**Рис. 1.** Зависимость концентрации сорбированного мембраной электролита от концентрации равновесного раствора: 1 –  $\text{BaCl}_2$ , 2 –  $\text{CaCl}_2$ , 3 –  $\text{MgCl}_2$ , 4 –  $\text{NaOH}$ , 5 –  $\text{HCl}$ , 6 –  $\text{NaCl}$ .



**Рис. 2.** Зависимость концентрации раствора электролита в мембране от концентрации равновесного раствора электролита в билогарифмических координатах: 1 – NaCl, 2 – HCl, 3 – NaOH, 4 – MgCl<sub>2</sub>, 5 – CaCl<sub>2</sub>, 6 – BaCl<sub>2</sub>.



**Рис. 3.** Зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 от удельной электропроводности равновесных растворов в билогарифмических координатах: 1 – BaCl<sub>2</sub>, 2 – CaCl<sub>2</sub>, 3 – MgCl<sub>2</sub>, 4 – NaCl, 5 – NaOH.

чина параметра  $Z$ , находится в пределах 0.59–0.71 и слабо зависит от природы равновесного раствора. Согласно литературным данным [9], величина параметра  $Z$  для катионообменных мембран в солевых формах может изменяться от 0.6 до 0.8.

В монографии [9] подобный анализ был выполнен для ионообменных мембран разных структурных типов. Было показано, что как для гетерогенных мембран на углеводородной матрице (МК-40 и CRP), так и для гомогенных перфторированных мембран типа Нафион величина параметра  $Z$ , находится в пределах 0.60–0.86. Таким образом, величину  $Z$  нельзя считать мерой неоднородности ионообменных мембран. Более адекватно неоднородность ионообменных мембран может быть охарактеризована с помощью параметра  $f_2$ , представляющего собой объемную долю равновесного раствора в фазе мембраны. Определить величину параметра  $f_2$  можно как из данных по удельной электропроводности мембран в растворах электролитов различной концентрации, так и из данных по необменной сорбции.

**Таблица 2.** Параметр  $Z$  теории Глюкауфа, определенный для мембраны МК-40 в растворах электролитов различной природы

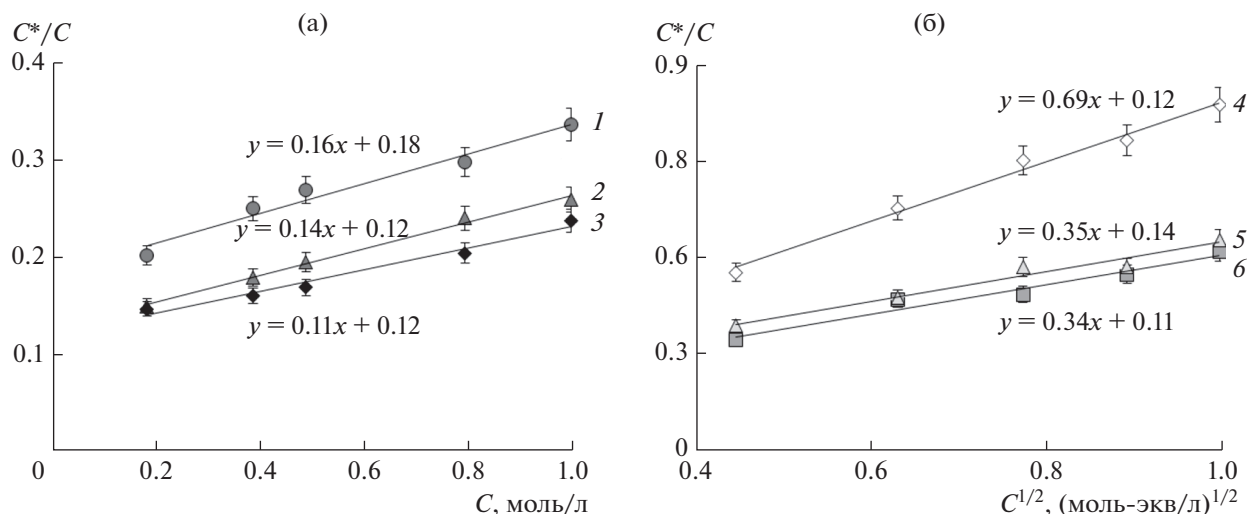
Раствор	HCl	NaOH	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
$Z$	0.65	0.70	0.71	0.66	0.69	0.59

На рис. 3 изображены экспериментальные данные по удельной электропроводности мембраны МК-40 в растворах различной природы и концентрации, обработанные в соответствии с уравнением (6) для нахождения параметра  $f_2$  как углового наклона полученных линейных зависимостей.

На рис. 4а, 4б представлены результаты обработки экспериментальных данных по необменной сорбции мембраной МК-40 растворов электролитов различной природы и концентрации в соответствии с уравнениями (4) и (5). Величина параметра  $f_2$  находилась из приведенных на рисунке уравнений прямых линий как отрезок, отсекаемый на оси ординат.

Для сравнения в табл. 3 представлены значения параметра  $f_2$ , найденные из различных экспериментов. Сопоставление величин  $f_2$ , определенных двумя способами, показывает, что результаты по сорбции всегда на 10–20% отличаются от результатов, полученных из данных по удельной электропроводности. Подобный эффект отмечался также авторами [18] при анализе значений параметра  $f_2$ , полученных из данных дифференциальной сканирующей калориметрии, контактной эталонной порометрии и мембранной кондуктометрии.

Обращает на себя внимание тот факт, что значения параметра  $f_2$  в растворе HCl, найденные из данных по сорбции в 2 раза ниже, чем из данных по электропроводности. Известно, что значения



**Рис. 4.** Концентрация электролита в мембране, нормированная на концентрацию равновесного раствора электролита, как функция концентрации (а) или квадратного корня из концентрации (б) равновесного раствора электролита: 1 – NaOH, 2 – HCl, 3 – NaCl, 4 – BaCl<sub>2</sub>, 5 – CaCl<sub>2</sub>, 6 – MgCl<sub>2</sub>.

параметра  $f_2$  у различных катионообменных мембран в  $H^+$ -форме, найденные из данных по электропроводности всегда выше, чем для солевых форм мембраны [19–21]. Они, по-видимому, являются “кажущимся” и обусловлены различным механизмом переноса ионов  $Na^+$  и  $H^+$  не только в растворе, но и в мембране. Сделанное предположение подтверждает экспериментально установленное равенство величин параметра  $f_2$ , найденных из данных по необменной сорбции для мембраны в  $Na^+$ - и  $H^+$ -формах (табл. 3).

В табл. 3 представлены также значения константы Доннана  $K_D$ , найденные с помощью микрогетерогенной модели в соответствии с уравнениями (4) или (5). Видно, что независимо от природы равновесного раствора электролита величина  $K_D$  для мембраны МК-40, как правило,

меньше 1. Исключение составляет  $Ba^{2+}$ -форма мембраны, для которой  $K_D > 1$ . Можно предположить, что избыточная необменная сорбция хлорида бария мембраной происходит в результате резкого снижения обменной емкости ее гелевой фазы за счет специфического взаимодействия фиксированных сульфогрупп с противоионами  $Ba^{2+}$ .

Сравнивая величины  $K_D$ , полученные для мембраны МК-40 в растворах 1 : 1- и 2 : 1-электролитов, можно заключить, что переход от одно- к двухзарядному противоиону приводит к увеличению константы Доннана примерно в 2 раза. В то же время природа противоионов одинакового заряда при фиксированном катионе практически не влияет на сорбционные характеристики мембраны. Обращает на себя внимание тот факт, что замена в мембранной системе 2 : 1-электролитов (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>) на 1 : 2-электролит (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) не

**Таблица 3.** Значения объемной доли межгелевых промежутков и константы Доннана, найденные различными способами

Раствор	$f_2$		$K_D$	
	согласно уравнению (4) или (5)	согласно уравнению (7)	согласно уравнению (4) или (5)	согласно уравнению (9) при 1 моль-экв/л
HCl	0.12	0.26	0.29	0.01
NaOH	0.18	0.15	0.40	0.44
NaCl	0.12	0.14	0.24	0.22
MgCl <sub>2</sub>	0.11	0.16	0.59	0.57
CaCl <sub>2</sub>	0.14	0.18	0.67	0.66
BaCl <sub>2</sub>	0.12	0.17	1.36	1.37
NaCl [14]	0.10	0.11	0.12	0.08

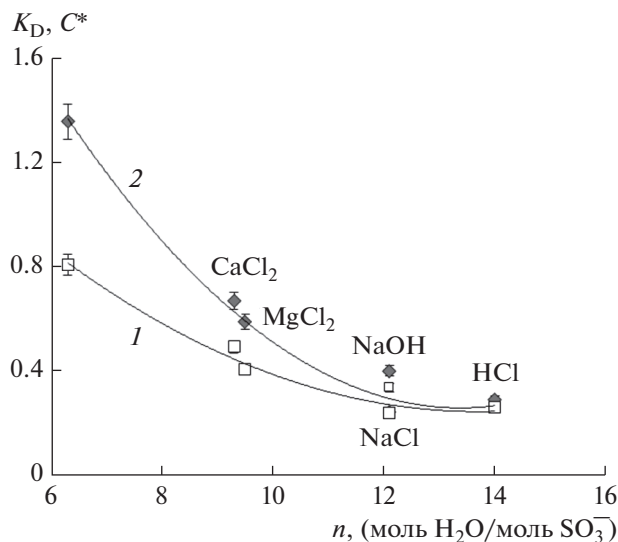


Рис. 5. Зависимости концентрации сорбированного электролита (1) и константы Доннана (2) от удельной влагоемкости исследованных ионных форм мембраны МК-40.

оказывает существенного влияния на величину  $K_D$ . В то же время переход от раствора хлорида натрия к его гидроксиду приводит к значительному росту концентрации электролита, необменно сорбированного мембраной. Полученные результаты свидетельствуют о сложности теоретического предсказания сорбционной способности ионообменных мембран в растворах электролитов различной природы и необходимости экспериментального определения величины  $K_D$  в каждом конкретном случае.

Известно [16, 22, 23], что влагоемкость ионообменных мембран существенно влияет на их транспортные характеристики. Представляло интерес выяснить, влияет ли она и на равновесные свойства ионообменного материала. На рис. 5 представлена зависимость  $K_D$  от удельной влагоемкости мембраны  $n$ , которая изменяется в зависимости от природы противоиона. Видно, что в случае двухзарядных противоионов  $K_D$  уменьшается с ростом  $n$ . Однако величина  $K_D$  слабо зависит от влагоемкости мембраны в форме однозарядных противоионов. Аналогичный характер имеет и зависимость концентрации сорбированного электролита от удельной влагоемкости исследованных ионных форм мембраны МК-40 (рис. 5, кривая 1).

С целью упрощения процедуры нахождения  $K_D$ , авторы работы [14] предложили проводить эксперимент по сорбции при одной концентрации электролита, выбранной в интервале 1–1.5 моль-экв/л, а параметр  $f_2$  определять из данных по электропроводности мембраны. Расчет  $K_D$  в этом

случае выполняется по уравнению (3), приведенному к виду

$$K_D^{|z_2|} = \frac{(C^* - f_2 C) \bar{Q}^{|z_2/z_1|}}{f_1 C^{1 + |z_2/z_1|}}. \quad (9)$$

Результаты вычислений  $K_D$  по уравнению (9) для концентрации раствора, равной 1 моль-экв/л, приведены в последней колонке табл. 3. Сопоставление результатов расчетов, выполненных двумя способами: по уравнениям (4) или (5) и по уравнению (9), – показало, что они совпадают с достаточной степенью точности для всех солевых форм мембраны МК-40. Исключение представляет  $H^+$ -форма мембраны, для которой в случае подстановки в уравнение (9) значения параметра  $f_2$ , найденного из данных по удельной электропроводности, получаются значения  $K_D$ , которые значительно отличаются от значений, найденных из сорбционных экспериментов. Это связано с завышенным значением параметра  $f_2$  из-за особого механизма переноса протона. По-видимому, адекватный расчет и объемной доли равновесного раствора в фазе мембраны, и, как следствие, константы Доннана для катионообменной мембраны в растворах кислот невозможен. В то же время упрощенный подход к расчету константы Доннана можно успешно использовать для всех солевых форм мембраны.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необменная сорбция электролитов различной природы сульфокатионитовой мембраной МК-40 исследована кондуктометрическим методом без разделения фаз раствора и мембраны. Обнаружено, что наиболее высокие значения концентрации сорбированного электролита наблюдаются при сорбции мембраной раствора хлорида бария из-за специфического взаимодействия сульфогрупп мембраны с ионами бария.

Полученные экспериментальные данные использованы для оценки показателя степени в уравнении Глюкауфа для мембраны МК-40 в растворах хлорида и гидроксида натрия, соляной кислоты и хлоридов магния, кальция и бария. Проанализирована возможность применения этого параметра для оценки неоднородности сульфокатионитовых ионообменных мембран, и показано, что более адекватно неоднородность мембран может быть охарактеризована с помощью параметра, представляющего собой объемную долю равновесного раствора в фазе мембраны. Объемные доли фазы геля и фазы равновесного раствора в мембране определены двумя способами: из экспериментальных данных по удельной электропроводности мембраны в рас-

творах различной природы и концентрации и данных по необменной сорбции.

Выполнен расчет константы Доннана  $K_D$  в рамках двухфазной микрогетерогенной модели строения ионообменной мембраны, и показано, что для всех исследованных растворов электролитов, за исключением раствора хлорида бария, величина  $K_D$  для мембраны МК-40 меньше 1. Показана возможность расчета  $K_D$  в растворах солей упрощенным способом на основании экспериментальных данных по сорбции этих растворов мембраной только при одной концентрации электролита 1 моль-экв/л при условии известных значений объемных долей проводящих фаз. Выявлены ограничения в возможности корректного определения объемных долей проводящих фаз микрогетерогенной модели и, как следствие, величины  $K_D$ , в растворах кислот, связанные с особым механизмом переноса протона.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00339).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Glueckauf E.* // Proc. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci. 1962. V. 268. P. 350.
2. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Иностранная литература, 1962.
3. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970.
4. *Грисбах Р.* Теория и практика ионного обмена. М.: Иностранная литература, 1963.
5. *Galizia M., Benedetti F.M., Paul D.R., Freeman B.D.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 535. P. 132.
6. *Gimmi T., Alt-Epping P.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 232. P. 1.
7. *Galama A.H., Post J.W., Cohen Stuart M.A., Biesheuvel P.M.* // J. Membr. Sci. 2013. V. 442. P. 131.
8. *Chang K., Luo H., Geise G.M.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 574. P. 24.
9. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996.
10. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181.
11. *Заболоцкий В.И., Лебедев К.А.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 905.
12. *Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Никоненко В.В., Шудренко А.А.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 811.
13. *Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шеретова Г.М.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2467.
14. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Костенко О.Н., Ельникова Л.Ф.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 2423.
15. ГОСТ 17552-72. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. Введен 16.02.72. М.: Изд-во стандартов, 1972.
16. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
17. *Гнусин Н.П., Демина О.А., Шеретова Г.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 918.
18. *Брык М.Т., Заболоцкий В.И., Атаманенко И.Д., Дворкина Г.А.* // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. С. 497.
19. *Tuan L.X., Buess-Herman C.* // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 434. P. 49.
20. *Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Демина А.В.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 259.
21. *Гнусин Н.П., Карпенко Л.В., Демина О.А., Березина Н.П.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 1697.
22. *Falina I.V., Zabolotsky V.I., Demina O.A., Sheldeshov N.V.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 573. P. 520.
23. *Koter S., Piotrowski P., Kerres J.* // J. Membr. Sci. 1999. V. 153. P. 83.