

АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И СРЕЗА ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН С РАЗНОЙ ДОЛЕЙ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ

Э.М. Акберова, В.И. Васильева, С.В. Добрыдень, Я.Р. Беспалова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 30.03.2024 г.

Аннотация. Широкое применение ионообменных мембран в современной индустрии в настоящее время создает предпосылки для получения новых гетерогенных мембран или модификации известных коммерческих марок с целью улучшения их свойств для удовлетворения конкретных технологических требований. Путем варьирования соотношения проводящей и инертной фаз можно не только достичь компромисса между электрохимическими и механическими свойствами полученных образцов гетерогенных ионообменных мембран, но и усилить сверхпределный массоперенос в электромембранной системе вследствие изменения геометрической и электрической неоднородности поверхности мембраны. Цель работы состояла в изучении влияния изменения содержания сульфокатионообменной смолы в экспериментальных гетерогенных мембранах Ralex («MEGA» a.s., Чехия) на их структурные и физико-химические свойства. При изготовлении мембран доля катионообменника варьировалась от 45 до 70 масс. %. Образцы мембран были изготовлены горячим вальцеванием гомогенизированной смеси предварительного высушенного порошка ионообменной смолы и полиэтилена низкой плотности. С целью улучшения механических свойств мембраны армированы тканью полиэстер. Методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа выявлены значительные различия свойств поверхности и поперечного сечения исследуемых гетерогенных сульфокатионообменных мембран при изменении соотношения ионообменник/инертное связующее в их составе. Установлено, что при увеличении содержания ионообменной смолы в мембранах наиболее значимыми изменениями структуры являются рост доли проводящей фазы и макропористости. Кроме того, выявлено уменьшение размеров непроводящих участков полиэтилена между ионообменниками. При этом величина средне-взвешенных радиусов ионообменника и макропор для мембран с разным содержанием ионообменной смолы оставалась постоянной. Получены линейные корреляционные зависимости структурных характеристик и относительных величин изменений физико-химических свойств мембран от содержания ионообменной смолы. Установлено, что с увеличением массовой доли ионообменной смолы от 45 до 70 масс. % полная обменная емкость мембраны растет на 24 %, влагосодержание на 55 % и толщина на 38 %. Выявленный сравнительным анализом относительных изменений физико-химических характеристик максимальный рост влагосодержания образцов мембраны обусловлен значительным по сравнению с другими структурными характеристиками ростом пористости в сечении мембран при увеличении доли ионообменных частиц в составе.

Ключевые слова: гетерогенная катионообменная мембрана, доля ионообменной смолы, морфология поверхности, структура среза, физико-химические свойства, растровая электронная микроскопия

Технологии с применением ионообменных мембран являются одним из перспективных направлений современной индустрии [1]. Важную роль в электрохимическом поведении ионообменных мембран играют геометрическая неод-

нородность (микрорельеф) и электрическая неоднородность их поверхности, заключающаяся в наличии участков с высокой (фаза ионообменника) и низкой (фаза полиэтилена) проводимостью. В теоретических и экспериментальных работах [2-8] показана возможность интенсификации массопереноса в электромембранной системе путем

совершенствования морфологии поверхности ионообменных мембран их химической или физической модификацией. Использование мембран с оптимизированной морфологией поверхности в процессе электродиализа для деминерализации природных вод и технологических растворов создает предпосылки для существенного повышения эффективности этих процессов в предельных и сверхпредельных токовых режимах.

Объективную информацию о морфологии поверхности мембран дают методы визуализации: растровая электронная (РЭМ) [7, 9-14], сканирующая силовая [10, 13] и оптическая [14, 15] микроскопия. РЭМ с энергодисперсионным рентгеновским анализом является полезным инструментом для качественного и полуколичественного анализа элементного состава поверхности или сечения мембран различного типа и в зависимости от условий эксплуатации [9, 14, 16, 17].

Цель работы состояла в изучении влияния изменения содержания ионообменной смолы в экспериментальных гетерогенных мембранах Ralex («MEGA» a.s., Чехия) на их структурные и физико-химические свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись экспериментальные образцы гетерогенных мембран Ralex («MEGA» a.s., Чехия [18]), различающиеся соотношением ионообменника и инертного связующего. По типу ионогенных групп исследуемые мембраны являются сильнокислотными катионообменными с фиксированными сульфогруппами. Они были изготовлены горячим вальцеванием гомогенизированной смеси порошка соответствующего ионообменника и полиэтилена низкой плотности. Для придания механической прочности армированы тканью полиэстер торговой марки Ulester. При изготовлении мембран доля катионообменника варьировалась от 45 до 70 масс. %. Массовая доля ионообменной смолы характеризует отношение массы навески сухой ионообменной смолы к массе смеси полиэтилена и смолы, из которой изготовлена мембрана. Все образцы исследуемых мембран подвергали солевой подготовке [19] путем выдерживания в растворах хлорида натрия разной концентрации.

Физико-химические свойства исследуемых образцов мембран определяли согласно стандартным методам испытаний ионообменных мембран [19]. Полную обменную емкость мембран Q оценивали в статических условиях методом кислот-

но-основного титрования определением общего количества противоионов, вступивших в ионный обмен по реакции нейтрализации. Влагосодержание W мембран определяли методом воздушно-тепловой сушки как отношение массы воды к массе набухшей мембраны. Толщину d набухших образцов мембран измеряли микрометром с точностью до 5 мкм, предварительно удалив воду с их поверхности фильтровальной бумагой.

Для визуализации и количественной оценки структурных характеристик поверхности и сечения мембран применяли неразрушающий образцы метод растровой электронной микроскопии. Использовался микроскоп JSM-6380 LV (JEOL, Япония) с системой микроанализа INCA 250. В камере с исследуемым образцом давление было регулируемым, что позволило исследовать мембраны не только в сухом, но и в набухшем (рабочем) состоянии. Основным фактором, влияющим на количество отраженных электронов (сигнал обратно-рассеянных электронов), является элементный состав области детектирования [20]. На микрофотографиях гетерогенных катионообменных мембран участкам ионообменника, ионогенные группы которого содержат атомы серы, кислорода и натрия, отвечают области светло-серого цвета. Полиэтилену, в составе которого атомы углерода, соответствует темно-серый цвет. О наличии поры свидетельствует темная граница между полиэтиленом и частицей ионообменника. Она возникает из-за поглощения в этой области электронов падающего пучка и значительных потерь энергии при их движении к поверхности. Количественная оценка доли ионообменного материала (S , %) и пористости (P , %) на поверхности и в срезе мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [16].

Оснащение растрового электронного микроскопа энергодисперсионным анализатором элементного состава позволило исследовать характер распределения элементов на поверхности и в срезе экспериментальных мембран методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Исследования проводили на воздушно-сухих образцах мембран.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние содержания ионообменника на химический состав поверхности и сечения гетерогенных мембран

Информация о химическом составе поверхности и среза мембран, полученная картографированием элементного состава, представлена на

рис. 1. Цветовая кодировка для рентгенограммы позволила объединить данные по нескольким элементам на одном изображении. На полученных изображениях области, окрашенные в светло-серый цвет, свидетельствуют о наличии серы. Им соответствуют участки ионообменника, содержащие фиксированные сульфогруппы. Инертным областям полиэтилена, в составе которого преимущественно содержатся атомы углерода, соответствует черный цвет.

Выявлено, что с ростом содержанием катионообменной смолы в мембранах на поверхности и в срезе образцов наблюдается увеличение содержания серы и кислорода более чем в 2 раза (табл. 1).

Анализ морфологии поверхности и сечения экспериментальных гетерогенных катионообменных мембран методом растровой электронной микроскопии

Как видно из микрофотографий поверхности (рис. 2а) и среза (рис. 2б) набухших образцов экс-

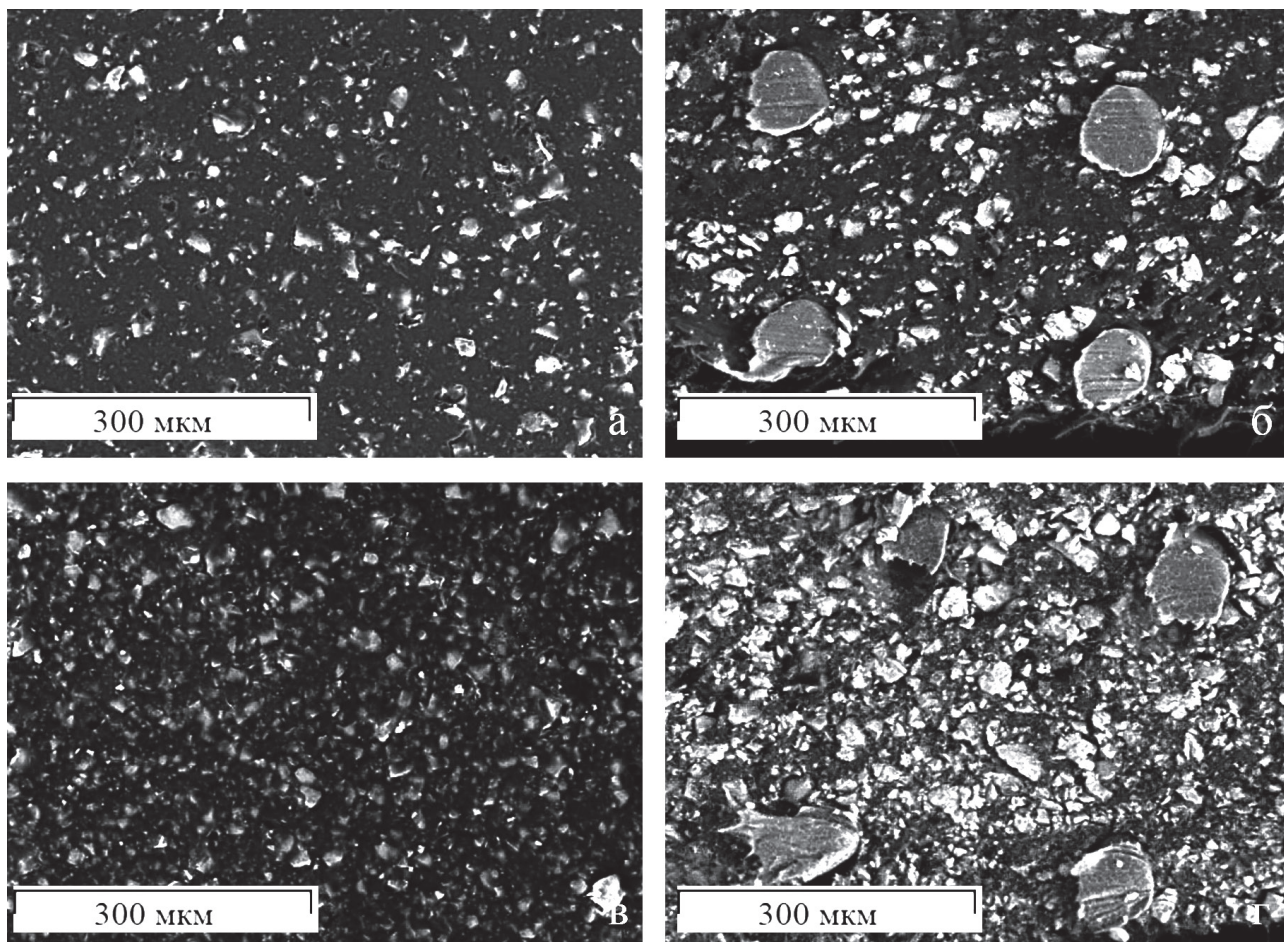


Рис. 1. Составные рентгеновские карты распределения элементов серы и углерода на поверхности (а, в) и в срезе (б, г) мембраны Ralex CM Res с содержанием ионообменной смолы 45 (а, б), 70 (в, г) масс.% при увеличении 200. Элементу S соответствует светло-серый цвет, элементу С – черный.

Таблица 1

Элементный состав поверхности и среза экспериментальных образцов сульфокатионообменной мембраны Ralex CM.

Содержание катионообменника, масс. %		Элемент		
		Концентрация, масс. %		
45	поверхность	91,80	5,75	2,45
	срез	89,34	7,13	3,53
55	поверхность	90,61	5,39	4,00
	срез	84,88	9,86	5,26
70	поверхность	87,29	6,93	5,78
	срез	78,23	15,53	6,24

периментальных гетерогенных мембран с соотношением ионообменной и инертной фаз 45:55, отдельные ионообменные частицы плотно окружены полиэтиленом. Ионообменники на поверхности и в срезе всех исследуемых мембран Ralex имеют разные формы и расположены случайным образом. Анализ распределения ионообменных участков по радиусам показывает, что их размеры как на поверхности, так и в поперечном сечении образцов мембран независимо от содержания ионообменной смолы составляют 1-36 мкм. При этом максимум на кривой распределения всех исследуемых мембран Ralex CM находится в области 1-2 мкм. Величина средневзвешенного радиуса частиц ионообменника при изменении соотношения ионообменной и инертной фаз остается постоянной и составляет $2,20 \pm 0,07$ мкм для поверхности и $2,68 \pm 0,04$ мкм для сечения мембраны.

Информация об увеличении содержания ионообменника в мембранах согласуется с результатами исследований морфологии поверхности и среза (рис. 2, 3). На рис. 3а представлены зави-

симости доли ионообменной смолы на поверхности и сечении образцов от содержания ионообменника в составе мембраны. Полученные зависимости описываются корреляционными функциями вида $S_{\text{пов}}(\%) = 0,697 \cdot \omega - 11,752$ и $S_{\text{сеч}}(\%) = 0,409 \cdot \omega + 5,257$, где $S_{\text{пов}}$ и $S_{\text{сеч}}$ – доля ионообменника на поверхности и в сечении мембраны, соответственно, %; ω – содержание ионообменной смолы в мембране, масс. %. Установлено, что с увеличением содержания катионообменной смолы в составе мембраны от 45% до 70 масс. % наблюдается рост доли катионообменника на 80% и на 40% на поверхности и в срезе мембраны соответственно.

Установлено, что рост доли ионообменной составляющей в составе мембраны сопровождается увеличением доли макропор в 1,7 и 2,0 раза на поверхности и в сечении соответственно (рис. 3б). Зависимость пористости от доли ионообменника описывается уравнениями: $P_{\text{пов}}(\%) = 0,057 \cdot \omega - 0,819$, $P_{\text{сеч}}(\%) = 0,297 \cdot \omega - 7,086$, где $P_{\text{пов}}$ и $P_{\text{сеч}}$ – доля макропор на поверхности и в сечении мембраны,

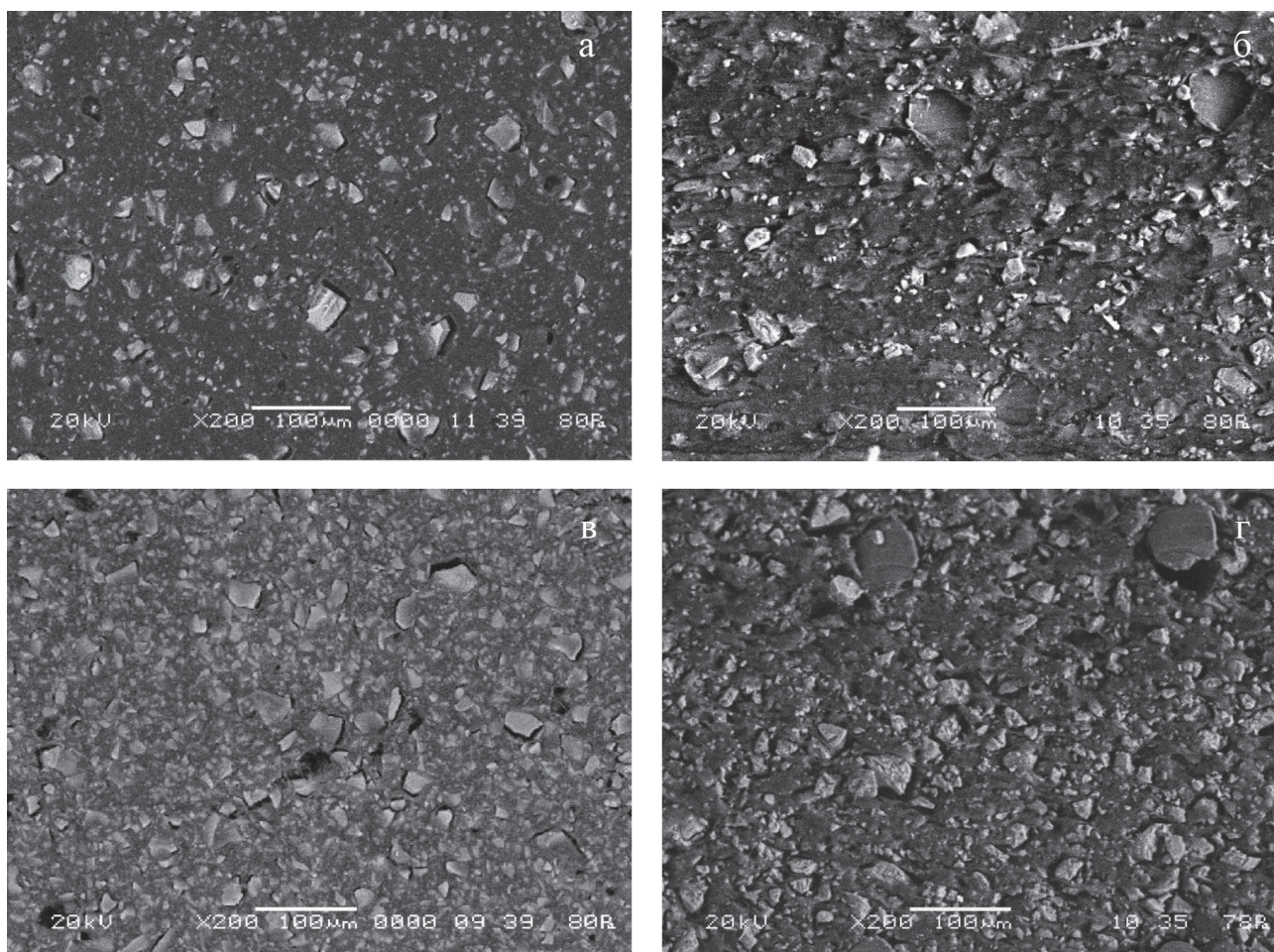


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности (а, в) и среза (б, г) набухших образцов экспериментальных мембран с долей катионообменной смолы 45 (а, б) и 70 (в, г) масс. % при увеличении 200.

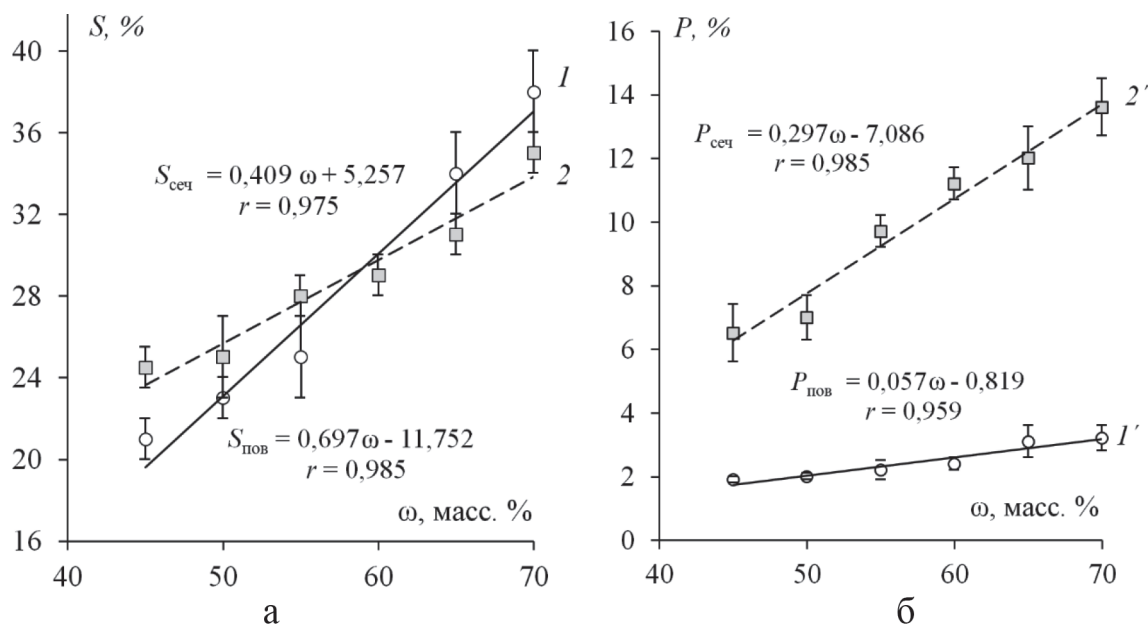


Рис. 3. Зависимость доли ионообменника (а) и макропор (б) на поверхности (1, 1') и в поперечном сечении (2, 2') набухших образцов экспериментальных мембран от содержания ионообменной смолы ω ; r – коэффициент корреляции.

соответственно, %; ω – содержание ионообменной смолы в мембране, масс. %. При изменении соотношения проводящей фазы и инертного связующего величина средневзвешенного радиуса макропор на поверхности и в срезе образцов была постоянной и соответственно составляла $1,80 \pm 0,13$ мкм и $2,2 \pm 0,2$ мкм.

С ростом доли проводящей фазы средневзвешенное значение протяженности непроводящих участков между частицами ионообменной смолы уменьшается практически в два раза и составляет 4,9 и 2,5 мкм для мембран с минимальным (45 масс. %) и максимальным (70 масс. %) содержанием ионообменника, соответственно. Таким образом, структура поверхности мембран становится электрически более однородной с увеличением содержания ионообменной смолы.

Физико-химические свойства сульфокатионообменной мембраны Ralex с различным содержанием ионообменной смолы

Сравнительный анализ свойств экспериментальных катионообменных мембран с разной массовой долей ионообменной смолы выявил влияние изменения структурных характеристик образцов на их физико-химические свойства. Установлено, что с увеличением содержания ионообменной смолы от 45 до 70 масс. % полная обменная емкость мембран растет на 24% (рис. 4), при этом ее величина для мембраны с максимальным содержанием ионообменника состав-

ляет $2,24 \pm 0,05$ ммоль/г_{наб}. Рост доли проводящей фазы сопровождается увеличением влагосодержания и толщины мембраны на 55 и 38%, соответственно.

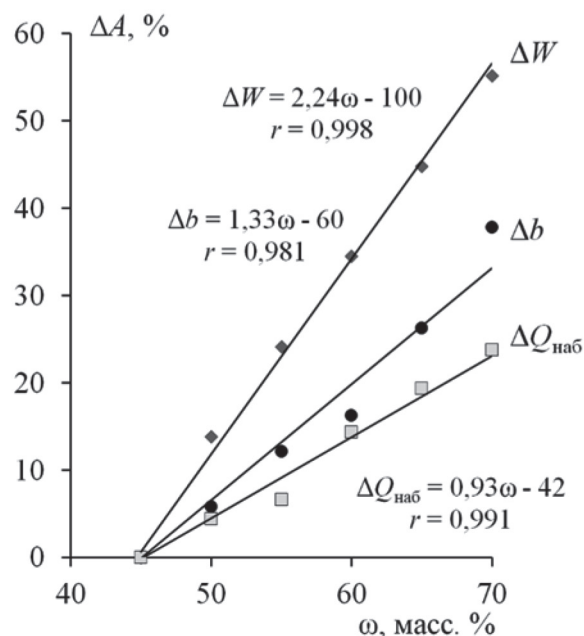


Рис. 4. Зависимости относительных изменений полной обменной емкости ($Q_{\text{наб}}$), влагосодержания (W) и толщины (b) от содержания катионообменной смолы в экспериментальных мембранах Ralex; r – коэффициент корреляции.

Выявленный сравнительным анализом относительных изменений физико-химических характеристик максимальный рост влагосодержания образцов мембраны обусловлен значительным по сравнению с другими структурными характеристиками ростом пористости в сечении мембран (рис. 3б) при увеличении доли ионообменных частиц в составе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние доли сульфокатионообменной смолы на физико-химические свойства и структурные характеристики гетерогенной мембраны Ralex CM. Информация об увеличении массовой доли ионообменной смолы в мембранах подтверждена результатами исследований морфологии их поверхности и среза методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. С ростом содержания ионообменника от 45 до 70 масс. % установлено увеличение доли ионообменных участков на поверхности мембран от 21 до 38%, в срезе – от 25 до 35 %. При этом при изменении соотношения ионообменной и инертной фаз величина средневзвешенного радиуса ионообменника и макропор остается постоянной как на поверхности, так и в сечении мембран. Рост доли ионообменной составляющей в составе мембраны сопровождается увеличением доли макропор в 1,7 и 2,0 раза на поверхности и в внутреннем объеме соответственно.

Изменение основных физико-химических свойств исследуемых экспериментальных мембран с ростом массовой доли ионообменной смолы согласуется с изменениями морфологии поверхности и среза. Установлено, что с увеличением содержания ионообменной смолы от 45 до 70 масс. % полная обменная емкость растёт на 24%, влагосодержание на 55 % и толщина на 38 %.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б. Перспективы развития мембранной науки // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 2. – С. 59-80.
2. Wessling M. Nanometer-thick lateral polyelectrolyte micropatterns induce macroscopic electro-osmotic chaotic fluid instabilities / M. Wessling, L.G. Morcillo, S. Abdu // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4. – Art. No. 4294.
3. De Valenca J. Confined electroconvective vortices at structured ion exchange membranes / J. De Valenca, M. Jogi, R.M. Wagterveld, E. Karatay, J.A. Wood, R.G.H. Lammertink // Langmuir. – 2018. – Vol. 34. – P. 2455–2463.
4. Заболоцкий В.И., Новак Л., Коваленко А.В., Никоненко В.В., Уртенев М.Х., Лебедев К.А., Бут А.Ю. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами // Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Т. 7. – № 4. – С. 265-276.
5. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Пурсели Ж. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор) // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – № 10. – С. 1266–1289.
6. Небавская К.А., Бутыльский Д.Ю., Мороз И.А., Небавский А.В., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Увеличение массопереноса через гомогенную анионообменную мембрану в предельных и сверхпредельных токовых режимах путем экранирования части ее поверхности непроводящими полосами // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т. 8. – № 4. – С. 261-271.
7. Васильева В.И., Акберова Э.М., Заболоцкий В.И., Новак Л., Костылев Д.В. Влияние дисперсности сульфокатионообменника на вольтамперные характеристики гетерогенных мембран Ralex CM Pes // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т. 8. – № 6. – С. 411-422.
8. Choi J. Electroconvective instability at the surface of one-dimensionally patterned ion exchange membranes / J. Choi, M. Cho, J. Shin, R. Kwak, B. Kim // Journal of Membrane Science. – 2024. – Vol. 691. – Art. No. 122256.
9. Ghalloussi R. Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation / R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, L. Chaabane, L. Dammak, C. Larchet, S.V. Deabate, E. Nevakshenova, V. Nikonenko, D. Grande // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 436. – P. 68-78.
10. Васильева В.И., Крапина Н.А., Малыхин М.Д., Акберова Э.М., Жильцова А.В. Неоднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ и АСМ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 2. – С. 51-61.

11. Marti-Calatayud M.C. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions / M.C. Marti-Calatayud, D.C. Buzzi, M. Garcia-Gabaldon, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenorio, V. Perez-Herranz // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 466. – P. 45-57.
12. Asraf-Snir M. Gypsum scaling of anion exchange membranes in electrodialysis / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 520. – P. 176-186.
13. Fernandez-Gonzalez C. Enhancing fouling resistance of polyethylene anion exchange membranes using carbon nanotubes and iron oxide nanoparticles / C. Fernandez-Gonzalez, B. Zhang, A. Dominguez-Ramos, R. Ibanez, A. Irabien, Y. Chen // *Desalination*. – 2017. – Vol. 411. – P. 19-27.
14. Andreeva M.A. Influence of surface modification of МК-40 membrane with polyaniline on scale formation under electrodialysis / M.A. Andreeva, N.V. Loza, N.D. Pis'menskaya, L. Dammak, C. Larchet // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – Art. No. 145.
15. Araya-Farias M. Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodialysis / M. Araya-Farias, L. Bazinet // *Journal of Colloid Interface Science*. – 2006. – Vol. 296. – P. 242-247.
16. Васильева В.И., Акберова Э.М., Голева Е.А., Яцев А.М., Цхай А.А. Изменение микро-структуры и эксплуатационных характеристик сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе природных вод // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2017. – № 4. – С. 49-56.
17. Zhao Zh. Property characterization and mechanism analysis on organic fouling of structurally different anion exchange membranes in electrodialysis / Zh. Zhao, Sh. Shia, H. Cao, B. Shan, Y. Sheng // *Desalination*. – 2018. – Vol. 428. – P. 199-206.
18. MEGA a.s. Products. <https://www.mega.cz/membranes/> (дата обращения: 27.03.2024).
19. Кононенко Н.А. Мембранная электрохимия: лабораторный практикум / Н.А. Кононенко, О.А. Демина, Н.В. Лоза, И.В. Фалина, С.А. Шкирская. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2015. – 290 с.
20. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микро-анализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С. Дж. Б. Рид. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.

*Воронежский государственный университет
Акберова Эльмара Маликовна, к.х.н., ведущий
инженер кафедры аналитической химии
E-mail: elmara_09@inbox.ru*

**Васильева Вера Ивановна, д. х. н., профессор
кафедры аналитической химии
E-mail: viv155@mail.ru*

*Добрыдень Светлана Викторовна, маги-
странт 2 з/о кафедры аналитической химии
E-mail: dobryden_00@mail.ru*

*Беспалова Яна Романовна, студент 3-го курса
химического факультета
E-mail: bespalova@chem.vsu.ru*

*Voronezh State University
Akberova Elmara M., Cand. Sci. (Chem.), a lead
engineer at the Department of Analytical Chemistry
E-mail: elmara_09@inbox.ru*

**Vasil'eva Vera I., Dr. Sci. (Chem.), Professor at
the Department of Analytical Chemistry
E-mail: viv155@mail.ru*

*Dobryden Svetlana V., 2nd year master's student
of the Department of Analytical Chemistry
E-mail: dobryden_00@mail.ru*

*Bespalova Yana R., 3rd year student of the
Chemical Faculty
E-mail: bespalova@chem.vsu.ru*

ANALYSIS OF THE SURFACE AND CROSS-SECTION MORPHOLOGY OF HETEROGENEOUS MEMBRANES WITH DIFFERENT FRACTIONS OF SULFONATED CATION EXCHANGE RESIN

E.M. Akberova, V.I. Vasil'eva, S.V. Dobryden, Ya.R. Bespalova

Voronezh State University

Abstract. The widespread use of ion exchange membranes in modern industry currently creates the prerequisites for manufacturing new heterogeneous membranes or modifying well-known commercial

brands in order to improve their properties to meet specific technological requirements. By varying the ratio of the conducting and inert phases, it is possible not only to achieve a trade-off between the electrochemical and mechanical properties of the obtained samples of heterogeneous ion-exchange membranes, but also to enhance the overlimiting mass transfer in the electromembrane system due to changes in the geometric and electrical heterogeneity of the membrane surface. The purpose of the work was to study the effect of changing the content of sulfonated cation exchange resin in experimental heterogeneous Ralex membranes (MEGA a.s., Czech Republic) on their structural and physicochemical properties. During the manufacture of membranes, the fraction of cation exchanger varied from 45 to 70 wt. %. Membrane samples were produced by hot rolling a homogenized mixture of pre-dried ion exchange resin powder and low-density polyethylene. In order to improve the mechanical properties of the membrane, they are reinforced with polyester fabric. Using scanning electron microscopy and electron probe X-ray microanalysis, significant differences in the properties of the surface and cross-section of the studied heterogeneous sulfonated cation exchange membranes have been revealed when the ion exchanger/inert binder ratio in their composition changed. It has been established that with an increase in the content of ion-exchange resin in membranes, the most significant changes in the structure are an increase in the proportion of the conducting phase and macroporosity. In addition, a decrease in the size of non-conducting areas of polyethylene between the ion exchangers has been revealed. At the same time, the value of the weighted average radii of the ion exchanger and macropores for membranes with different contents of ion exchange resin remained constant. Linear correlation dependences of structural characteristics and relative values of changes in the physicochemical properties of membranes on the content of ion exchange resin have been obtained. It has been established that with an increase in the mass fraction of the ion exchange resin from 45 to 70 wt. %, the ion exchange capacity of the membrane increases by 24%, moisture content by 55% and thickness by 38%. The maximum increase in the moisture content of membrane samples, revealed by a comparative analysis of relative changes in physicochemical characteristics, is due to a significant increase in porosity in the membrane cross-section compared to other structural characteristics with an increase in the fraction of ion-exchange particles in the composition.

Keywords: heterogeneous cation exchange membrane, fraction of ion exchange resin, surface morphology, cross section structure, physicochemical properties, scanning electron microscopy.

REFERENCES

1. Apel P.Yu. Prospects of Membrane Science Development / P.Yu. Apel, O.V. Bobreshova, A.V. Volkov, V.V. Volkov, V.V. Nikonenko, I.A. Stenina, A.N. Filippov, Yu.P. Yampolskii, A.B. Yaroslavtsev // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2019. – Vol. 1. – № 2. – P. 45-63.
2. Wessling M. Nanometer-thick lateral polyelectrolyte micropatterns induce macroscopic electro-osmotic chaotic fluid instabilities / M. Wessling, L.G. Morcillo, S. Abdu // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4. – Art. No. 4294.
3. De Valenca J. Confined electroconvective vortices at structured ion exchange membranes / J. De Valenca, M. Jogi, R.M. Wagterveld, E. Karatay, J.A. Wood, R.G.H.. Lammertink // *Langmuir*. – 2018. – Vol. 34. – P. 2455–2463.
4. Zabolotsky V.I. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes / V. I. Zabolotsky, L. Novak, A. V. Kovalenko, V. V. Nikonenko, M. H. Urtenov, K. A. Lebedev, A. Yu. But // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – P. 779-789.
5. Nikonenko V.V. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review) / V. V. Nikonenko, S. A. Mareev, N. D. Pis'menskaya, A. M. Uzdenova, A. V. Kovalenko, M. Kh. Urtenov, G. Pourcelly // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53. – P. 1122-1144.
6. Nebavskaya K.A. Enhancement of Mass Transfer Through a Homogeneous Anion-Exchange Membrane in Limiting and Overlimiting Current Regimes by Screening Part of Its Surface with Nonconductive Strips / K.A. Nebavskaya, D.Yu. Butylskii, I.A. Moroz, A.V. Nebavsky, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58. – P. 780–789.
7. Vasil'eva V.I. Effect of Dispersity of a Sulfonated Cation-Exchanger on the Current–Voltage Characteristics of Heterogeneous Membranes Ralex CM Pes / V. I. Vasil'eva, E. M. Akberova, V. I. Zabolotsky, L. Novak, D. V. Kostylev // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58. – P. 1133-1143.
8. Choi J. Electroconvective instability at the surface of one-dimensionally patterned ion exchange membranes / J. Choi, M. Cho, J. Shin, R. Kwak, B. Kim // *Journal of Membrane Science*. – 2024. – Vol. 691. – Art. No. 122256.

9. Ghalloussi R. Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation / R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, L. Chaabane, L. Dammak, C. Larchet, S.V. Deabate, E. Nevakshenova, V. Nikonenko, D. Grande // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 436. – P. 68-78.
10. Vasil'eva V.I. The surface inhomogeneity of ion-exchange membranes by SEM and AFM data / V. I. Vasil'eva, N. A. Kranina, M. D. Malykhin, E. M. Akberova, A. V. Zhiltsova // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2013. – Vol. 7. – P. 144-153.
11. Marti-Calatayud M.C. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions / M.C. Marti-Calatayud, D.C. Buzzi, M. Garcia-Gabaldon, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenorio, V. Perez-Herranz // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 466. – P. 45-57.
12. Asraf-Snir M. Gypsum scaling of anion exchange membranes in electrodialysis / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 520. – P. 176-186.
13. Fernandez-Gonzalez C. Enhancing fouling resistance of polyethylene anion exchange membranes using carbon nanotubes and iron oxide nanoparticles / C. Fernandez-Gonzalez, B. Zhang, A. Dominguez-Ramos, R. Ibanez, A. Irabien, Y. Chen // *Desalination*. – 2017. – Vol. 411. – p. 19-27.
14. Andreeva M.A. Influence of surface modification of MK-40 membrane with polyaniline on scale formation under electrodialysis / M.A. Andreeva, N.V. Loza, N.D. Pis'menskaya, L. Dammak, C. Larchet // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – Art. No. 145.
15. Araya-Farias M. Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodialysis / M. Araya-Farias, L. Bazinet // *Journal of Colloid Interface Science*. – 2006. – Vol. 296. – P. 242-247.
16. Vasil'eva V.I. Changes in the microstructure and operational characteristics of the MK-40 sulfocation-exchange membrane during the electrodialysis of natural waters / V. I. Vasil'eva, E. M. Akberova, E. A. Goleva, A. M. Yatsev, A. A. Tzkhay // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2017. Vol. 11. – P. 429-436.
17. Zhao Zh. Property characterization and mechanism analysis on organic fouling of structurally different anion exchange membranes in electrodialysis / Zh. Zhao, Sh. Shia, H. Cao, B. Shan, Y. Sheng // *Desalination*. 2018. Vol. 428. – P. 199-206.
18. MEGA a.s. Products. <https://www.mega.cz/membranes/> (accessed 27.03.2024).
19. Kononenko N.A. Membrannaya elektrokimiya: laboratornyy praktikum / N.A. Kononenko, O.A. Demina, N.V. Loza, I.V. Falina, S.A. Shkirskeya. – Krasnodar: Kubanskiy gos. un-t, 2015. – 290 s.
20. Reed S.J.B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology / S.J.B. Reed. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 232 p.