

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 66.081.6

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13300>

Научная специальность ВАК -1.4.4. – Физическая химия

Гидратационные свойства гетерогенных ионообменных мембран после их длительного использования в электродиализной переработке сточных вод производства минеральных удобрений

О. А. Козадерова[✉], И. А. Саранов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
пр. Революции, 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В данной работе изучается эволюция гидратационных характеристик гетерогенных катионо- и анионообменных мембран в ходе электродиализной обработки многокомпонентных растворов солей.

Экспериментальная часть: Объектами исследования являются гетерогенные мембранны RalexCMH-Pes (сульфато-катионообменные) и RalexAMH-Pes (анионообменные с четвертичными аммониевыми группами), которые в течение разного периода времени эксплуатировались в промышленном электродиализаторе при концентрировании/обессоливании жидких отходов производства комплексных минеральных удобрений. Гидратационные характеристики мембран определены с применением метода синхронного термического анализа. Морфология поверхности изучаемых мембран изучена методом растровой электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ зольного остатка после отжига мембран осуществляли с помощью дифрактометрического метода.

Выводы: Влагосодержание и удельная теплота дегидратации изученных мембран увеличиваются в ходе длительной электродиализной переработки жидких отходов производства комплексных минеральных удобрений. Для катионообменных и анионообменных мембран влагосодержание возрастает соответственно на 74 и 68 %. Преобладающим типом кинетически неравноценной воды в мембранных является слабо- и среднесвязанная вода. Молекулы сильносвязанной воды, участвующие в ион-дипольных взаимодействиях с активными функциональными группами, представлены в мембранных в наименьшей степени, причем при эксплуатации в электродиализаторе их доля увеличивается в случае катионообменных мембран в 1.35 раза и снижается в анионообменных мембранных в 1.3 раза. Рост влагосодержания и перераспределение долей воды разной степени связанности можно объяснить деградацией мембран, вызванной их морфологическими изменениями (увеличение количества дефектов и размера макропор, заполняемых раствором или водой), а также растяжением матрицы мембран из-за наличия в перерабатываемых жидким отходах больших и сильно гидратированных ионов. Кроме того, в нанопорах анионообменных мембран имеет место накопление гидрофильных неорганических осадков.

Ключевые слова: гетерогенные ионообменные мембранны, деградация, электродиализ, гидратационные характеристики, синхронный термический анализ

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00557, <https://rscf.ru/project/25-29-00557/>.

Благодарности: Синхронный термический анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования «Испытательный Центр» Воронежского государственного университета инженерных технологий. Исследования методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Для цитирования: Козадерова О. А., Саранов И. А. Гидратационные свойства гетерогенных ионообменных мембран после их длительного использования в электродиализной переработке сточных вод производства минеральных удобрений. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(4): 615–629. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13300>

[✉] Ольга Анатольевна Козадерова, e-mail: kozaderova-olga@mail.ru

© Козадерова О. А., Саранов И. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Kozaderova O. A., Saranov I. A. Hydration properties of heterogeneous ion exchange membranes after their long-term use in the electrodialysis treatment of wastewater from the production of mineral fertilizers. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 615–629. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13300>

1. Введение

Первый коммерческий электродиализатор был изготовлен в 1950-х годах и применялся для опреснения солоноватой воды [1]. В настоящее время электродиализ (ЭД) широко применяется в химической [2], фармацевтической [3] и пищевой [4] промышленности. При этом особого внимания заслуживает использование данного электромембранных метода для выделения полезных компонентов из промышленных и муниципальных сточных вод [5–7] и создания безотходных производств органических продуктов [8–11]. В частности, достаточно перспективным является применение технологии электродиализа для переработки сточных вод производства минеральных удобрений [12–14], которые представляют собой многокомпонентные растворы и/или смеси неорганических и органических соединений.

При электродиализной переработке таких сред, содержащих широкий спектр различных компонентов, в условиях воздействия постоянного тока, повышенной температуры и изменения pH, происходит деградация ионообменных мембран (ИОМ), используемых в электродиализаторах [15]. Из-за наличия в обрабатываемых средах загрязняющих компонентов и/или вследствие инициации в мембранах нежелательных процессов, таких как накопление осадков, изменение морфологии и линейных размеров пор, ухудшаются физико-химические, электрохимические и транспортные характеристики ИОМ и снижается эффективность процесса электродиализа в целом [16]. С проблемой деградации ИОМ сталкиваются в ходе электродиализной переработки муниципальных сточных вод [12, 17], природных вод [18, 19], растворов пищевой промышленности [20–22], фармацевтической промышленности [23], а также ИОМ, искусственно состаренных в лабораторных условиях [24, 25]. При этом ЭД технология активно внедряется в работу ряда предприятий по производству минеральных удобрений, включая ОАО «Минудобрения», АО «Куйбышевазот» в рамках проектов по переработке конденсата сокового пара [26]. Планируется введение ЭД в эксплуатацию оборудования на ОАО «НАК «Азот», ОАО «ТАИФ-НК», ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод» [26]. Однако, несмотря на актив-

ное внедрение данной технологии, исследования, посвященные изучению деградации ИОМ при электродиализе отходов производства минеральных удобрений, являются немногочисленными [10, 27]. Это затрудняет прогнозирование продолжительности эффективного и полезного применения ИОМ в ЭД установках, которые существенным образом зависят от степени деградации мембран. Данный негативный процесс сопровождается изменением структуры и химического состава мембран [15, 16, 28], которые во многом определяют их селективность и транспортные характеристики.

В свою очередь, структура, транспортные и физико-химические свойства ионообменных мембран существенным образом зависят от их взаимодействия с водой. Мембранны эффективно функционируют только в гидратированном состоянии, когда они способны к разделению и ионному обмену вследствие существенного ослабления электростатического взаимодействия между противоионами и фиксированными ионами [29]. Ухудшение транспортных свойств мембран в условиях низкой влажности является одной из основных проблем, ограничивающих практическое применение ионообменных мембран. В работе [30] показано, что увеличение влагосодержания возможно за счет модификации мембранных дипированием неорганическими наночастицами, которые при низкой влажности принимают участие в ионном переносе, а сорбированные ими молекулы воды участвуют в гидратации катионов щелочных металлов в мембранах.

Высокое влагосодержание является одним из основных условий формирования оптимального гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности ИОМ, который, в свою очередь, существенно влияет на параметры эффективности процесса разделения при электродиализе, в том числе, на интенсивность электроконвекции и генерацию ионов H⁺ и OH⁻, происходящих на границе раздела мембрана/раствор [31]. Например, в работе [32] показано, что гидрофобные аминокислоты, адсорбировавшиеся на поверхности мембранны, способствуют увеличению ее гидрофобности, что приводит к большему вкладу электроконвекции в массоперенос при интенсивных токовых режимах электродиализа.

Гетерогенные ИОМ характеризуются более высоким влагосодержанием, более низкими температурами начала дегидратации и более высокой относительной скоростью выделения воды по сравнению с ионообменными смолами, на основе которых они изготовлены [33]. Особенности взаимодействия таких ИОМ с растворителем во многом определяются порами разного размера. Порометрический анализ отечественных гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 показал [34, 35], что наиболее тонкие поры (преимущественно радиусом 3.5 и 13 нм) находятся в зернах ионообменника, тогда как поры с радиусом 100 нм образуются в местах контакта частиц ионообменной смолы и полиэтилена, а наиболее крупные поры с эффективным радиусом 3 мкм формируются между армирующей тканью и композитом ионообменник/полиэтилен. В зависимости от различных уровней структурной организации мембран (молекулярный, надмолекулярный, макроскопический), выделяют несколько структурных, кинетически неравнозначных типов воды в мембранах: "связанную", "промежуточную" и "свободную" [36]. При изменении природы противоиона происходит изменение содержания и состояния воды внутри ионообменной мембраны [36]. Таким образом, актуальной задачей является определение гидратационных характеристик ионообменников в зависимости от типа мембраны и длительности использования в электродиализных установках.

Для решения этой задачи применяются методы термического анализа – термогравиметрия (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА), – основанные на регистрации параметров исследуемой системы, которые изменяются в условиях программируенного воздействия температуры [33]. Метод термогравиметрии заключается в измерении потери массы исследуемого материала при изменении температуры. С помощью дифференциального термического анализа регистрируются тепловые эффекты превращений, протекающих в исследуемом образце при температурном воздействии. Синхронизация ТГ- и ДТА-измерений дает возможность не только определить диапазон термической стабильности изучаемых ионообменных материалов, но и получить информацию о физико-химических свойствах содержащейся в них воды, а также установить основные характеристики процесса дегидратации ионообменников [33]. Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе с использованием

нескольких взаимодополняющих методов (термического анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции), позволяют обоснованно установить роль изменения морфологии и накопления осадков как наиболее вероятных причин наблюдаемой в ходе электродиализной обработки многокомпонентных растворов солей (отходов производства комплексных минеральных удобрений) эволюции гидратационных характеристик гетерогенных ионообменных мембран, определение которой и составляет цель настоящего исследования.

2. Экспериментальная часть

2.1. Мембранны

Объектами исследования служили мембранны RalexCMH-Pes (сульфокатионообменные) и RalexAMH-Pes (анионообменные с четвертичными аммониевыми группами) производства АО «Мега» (Чехия) [37]. Они являются гетерогенными и содержат ионообменник, пластификатор (полиэтилен) и армирующую ткань – полиэстер.

Мембранны эксплуатировались в промышленном электродиализаторе с чередующимися катионо- и анионообменными мембранными, разделенными сетками-турбулизаторами потока в режиме концентрирования/обессоливания многокомпонентных солевых растворов – отходов производства комплексных минеральных удобрений в течение разного периода времени. Мембранны разделяли камеры концентрата/дилюата и не контактировали с растворами электродных камер. Процесс проводился в допредельных токовых режимах. Состав обрабатываемых сточных вод следующий (мг/дм³): Ca²⁺ 0.9–6.7; Cl⁻ 1.3–16.9; Mg²⁺ 0.2–3.8; SO₄²⁻ 2.2–39.8; Na⁺ 0.10; F⁻ 3.2–92.3; K⁺ 0.15; NO₃⁻ 15.4–312.1; Fe²⁽³⁾⁺ 0.01–0.17; PO₄³⁻ 0.6–2.3; NH₄⁺ 15.9–258.5 [27, 38]. После извлечения мембранны из электродиализатора их промывали в дистиллированной воде, мягкой губкой очищали поверхность и помещали в дистиллированную воду. Характеристики использованных мембранны сравнивали с аналогичными характеристиками исходных образцов, которые не были задействованы в процессе электродиализа.

Кондиционирование исходных мембранны проводили в соответствии с методиками, приведенными в [39], сначала проводили солевую обработку в растворах NaCl разных концентраций, затем обрабатывали катионообменные мембранны кислотой, а анионообменные мембранны щелочью. После кондиционирования

катионообменные образцы переводились в Na^+ форму, анионообменные – в Cl^- форму и хранились в дистиллированной воде.

В настоящей статье исходные кондиционированные образцы имеют индекс «*prist*» (от английского *pristine* – первоначальный), мембранны одного года применения – «1», пяти лет – «2», CEM и AEM – обозначения катионо- и анионообменных мембран соответственно. Основные характеристики изучаемых мембран приведены в табл. 1.

2.2. Методы

Исследование морфологии поверхности изучаемых ИОМ проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-6380 LV (Япония). Подготовка мембран к анализу заключалась в следующем. Хранившиеся в дистиллированной воде мембранны ($\text{AEM}_{\text{prist}}$, AEM_1 , AEM_2 , $\text{CEM}_{\text{prist}}$, CEM_1 , CEM_2) высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при 70°C , вырезали образцы размером 5×5 мм, наносили на них электропроводящий углеродный слой.

Рентгенофазовый анализ зольного остатка после отжига ИОМ при 600°C осуществляли с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Scientific, Швейцария). Размер частиц минеральных компонентов, присутствующих в мемbrane, рассчитывали по ширине дифракционного максимума с использованием формулы Шерпера [40].

Экспериментальные исследования процесса дегидратации мембран проводили с применением прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, сочетающего высокоточные термовесы и дифференциальный сканирующий калориметр. Прибор позволяет одновременно получать совокупность нескольких взаимосвязанных термоаналитических кривых: двух интегральных – кривой потери массы (ТГ) и кривой тепловых эффектов (ДСК), а также соответствующих им двух дифференциальных кривых – кривой скорости потери массы (ДТГ) и кривой скорости изменения теплового эффекта (дДСК). Исследовались набухшие образцы ИОМ, предварительно выдержаные в дистиллирован-

ной воде не менее 7 суток. Температурная программа исследований: нагрев от 298 до 523 K со скоростью 5 К/мин. Условия проведения исследований: алюминиевые тигли, атмосфера азота, расход продувочного газа – 15 см³/мин. Для обработки полученных термограмм использовали программное обеспечение NETZSCH Proteus и MS Excel.

3. Результаты и обсуждение

Типичные экспериментальные термоаналитические кривые приведены на рис. 1. на примере образца мембранны CEM_{prist}. Аналогичные термограммы в виде совокупности ТГ-, ДТГ-, ДСК- и дДСК-кривых были получены и для пяти остальных изучаемых в работе мембран ($\text{AEM}_{\text{prist}}$, AEM_1 , AEM_2 , CEM_1 , CEM_2). Экспериментальные термоаналитические кривые были перестроены и представлены на рис. 2 и 3 в модифицированном температурно-временном формате, применяемом в работах по термическому анализу ионообменных материалов [33, 41]. Данный формат представления термических кривых позволяет не только идентифицировать, но и визуально со-поставить интегральные ТГ-, ДСК- и дифференциальный ДТГ-эффекты, наблюдаемые при нагревании образцов, что дает возможность, в том числе, обнаружить разницу между исходными и отработавшими мембранами.

Важно отметить, что для всех исследованных образцов ИОМ независимо от типа мембран (катионо- или анионообменная) и продолжительности их использования в электродиализной установке изменение массы Δm , определяемое по интегральной термогравиметрической ТГ-кривой, согласуется с отклонением дифференциальной термической ДСК-кривой от базовой линии в области температур 300–430 K. Кроме того, наибольшая скорость потери массы образца мембранны, определяемая по минимуму на ДТГ-кривой, наблюдается при температуре, близкой к температуре ДСК-максимума (например, при $T_{\max}^{\Delta m} = 67.5^\circ\text{C}$ для образца мембранны CEM_{prist}). Такое согласование ТГ- и ДТГ- и ДСК-кривых можно объяснить тем, что наблюдаемые на них изменения обусловлены протеканием одного процесса – удаления воды (дегидратации).

Таблица 1. Характеристики ионообменных мембран

Параметр	CEM _{prist}	CEM ₁	CEM ₂	AEM _{prist}	AEM ₁	AEM ₂
Обменная емкость, ммол/г сухой мембранны	1.6 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.2 ± 0.1
Толщина, мкм	508±2	511±1	513±2	507±1	510±1	512±2

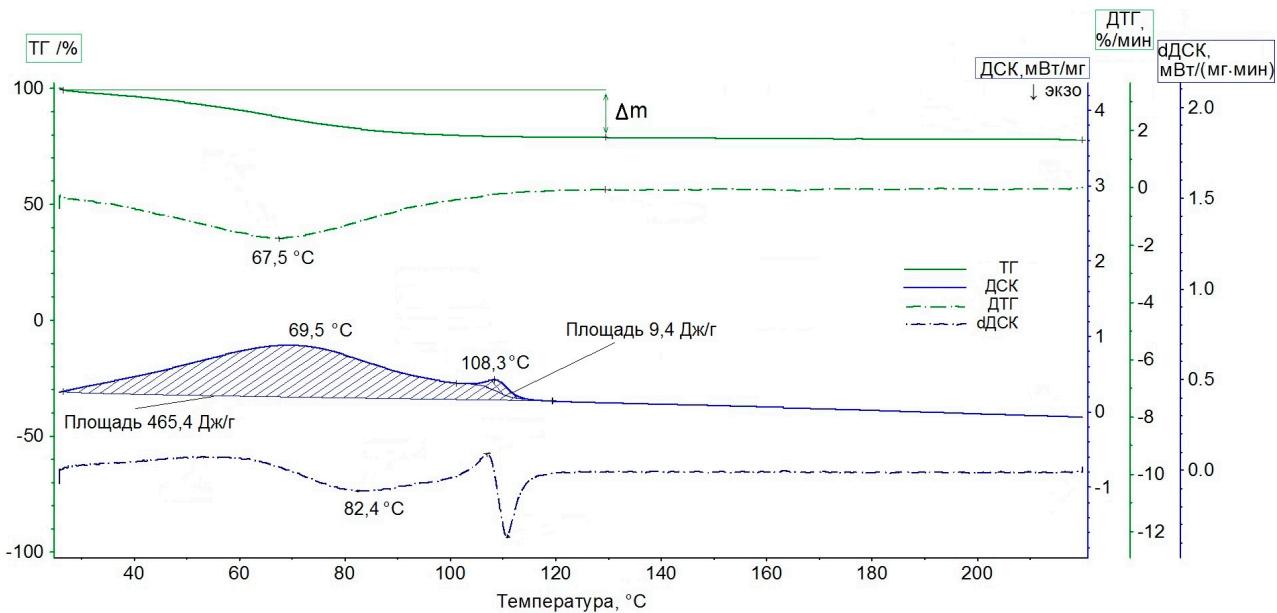


Рис. 1. Экспериментальные термоаналитические кривые, полученные для образца мембраны CEM_{prist}. Обозначения: ТГ – кривая потери массы, ДСК – кривая тепловых эффектов, ДТГ – кривая скорости потери массы, дДСК – кривая скорости изменения теплового эффекта

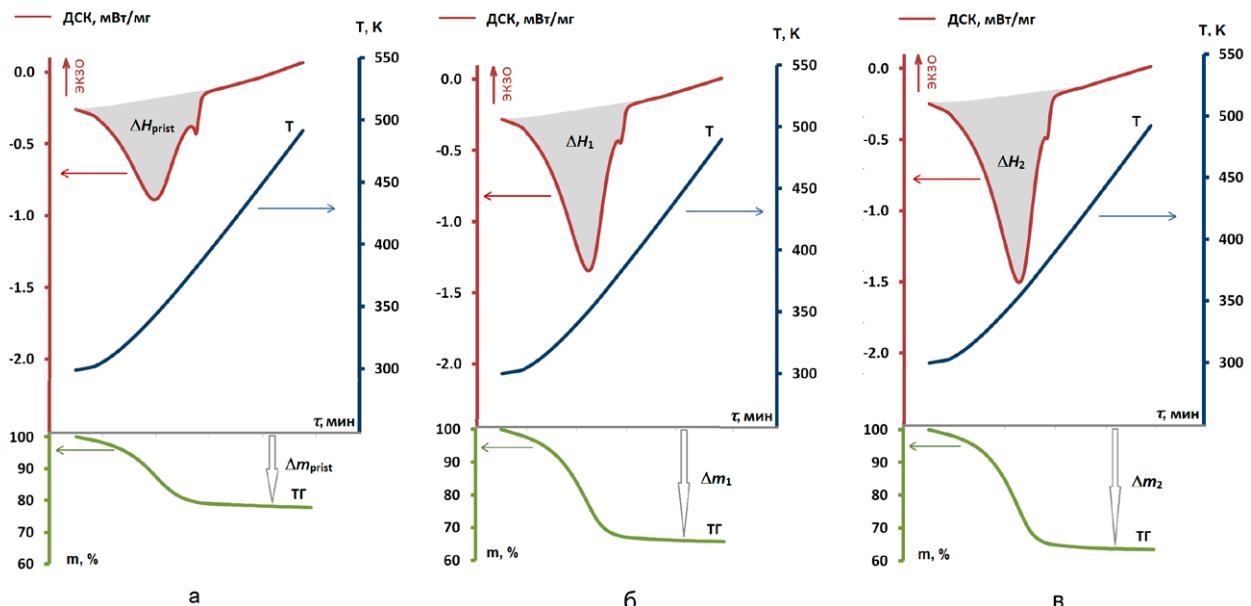


Рис. 2. Термические кривые катионообменных мембран: CEM_{prist} (а), CEM₁ (б), CEM₂ (в). Обозначения: Т – кривая изменения температуры, ТГ – кривая потери массы, ДСК – кривая тепловых эффектов; Δm_{prist} , Δm_1 , Δm_2 – изменение массы, ΔH_{prist} , ΔH_1 , ΔH_2 – площади пиков, равные удельной теплоте (Дж/г) дегидрации образцов CEM_{prist}, CEM₁, CEM₂ соответственно

дратации) из образца мембраны при его нагревании. Действительно, согласно [33] снижение массы ионообменного материала в интервале температур 300–430 К, в котором на всех полученных термоаналитических кривых наблюдается наиболее значительное изменение Dm для

изученных мембран, обусловлено именно удалением из них воды. Таким образом, по величине Δm можно провести сравнительную оценку влагосодержания исследуемых мембран. Удельную влагоемкость n_w (моль Н₂O / моль функциональных групп) рассчитывали по формуле:

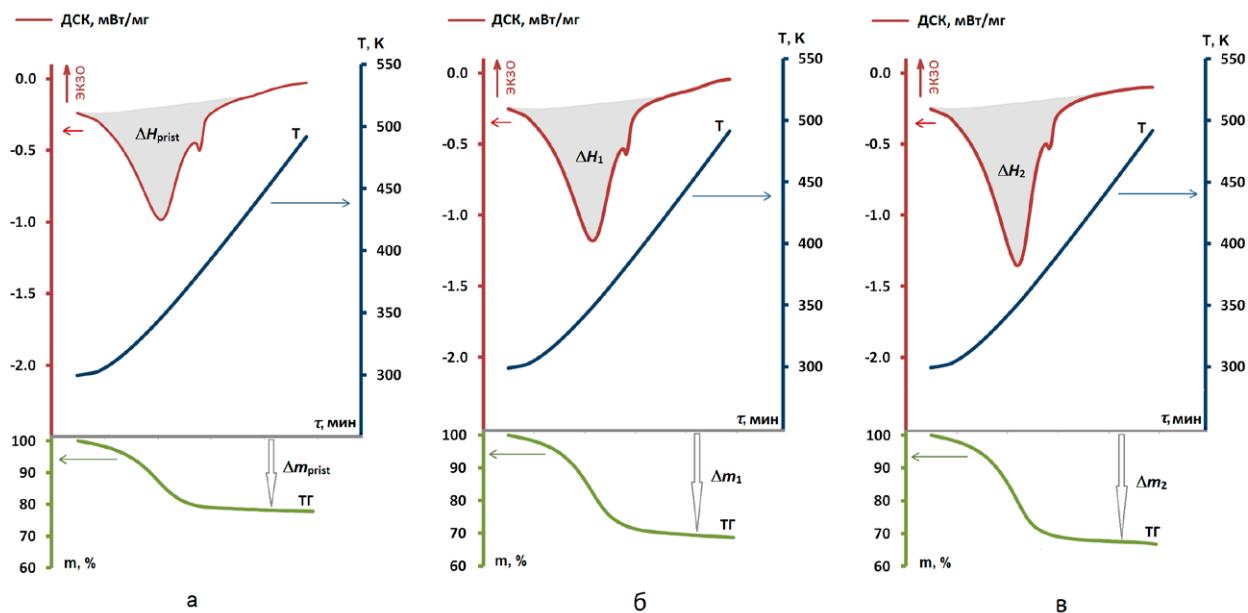


Рис. 3. Термические кривые анионообменных мембран: AEM_{prist} (а), AEM₁ (б), AEM₂ (в). Обозначения: Т – кривая изменения температуры, ТГ – кривая потери массы, ДСК – кривая тепловых эффектов; Δm_{prist} , Δm_1 , Δm_2 – изменение массы образцов, ΔH_{prist} , ΔH_1 , ΔH_2 – площади пиков, равные удельной теплоте (Дж/г) дегидратации образцов AEM_{prist}, AEM₁, AEM₂ соответственно

$$n_W = \frac{\Delta m}{M_{H_2O} \cdot EC} \cdot 100\%.$$

Здесь M_{H_2O} – молярная масса воды, EC – обменная емкость мембраны (табл. 1).

В свою очередь, удельный тепловой эффект эндотермического процесса дегидратации ΔH (так называемый «эндоэффект» [33]) определяется по площади максимума, наблюдаемого на ДСК-зависимости. На примере образца мембранны CEM_{prist} видно (рис. 1), что такой максимум с пиком при $T_{\max} = 69.5$ °С является достаточно протяженным, а его площадь, равная $\Delta H = 465.4$ Дж/г, отвечает тепловому эффекту дегидратации данной ИОМ, нормированному на массу исходного образца мембранны, т. е. представляет собой теплоту дегидратации. Небольшой максимум при 108.3 °С можно отнести к плавлению инертного связующего гетерогенной ИОМ – полиэтилена [43].

На модифицированных температурно-временных зависимостях (рис. 2 и 3) тепловому эффекту отвечает площадь минимума на ДСК-кривой. Полный набор количественных характеристик процесса дегидратации (Δm , $T_{\max}^{\Delta m}$, T_{\max} , ΔH), найденных по модифицированным термоаналитическим кривым, приведен в табл. 2 для всех исследованных СЕМ- и АЕМ-образцов. Из этих

данных следует, что потеря массы Δm растет по мере увеличения продолжительности использования СЕМ- и АЕМ-мембран. Это свидетельствует об увеличении влагосодержания как катионо-, так и анионообменных мембран в ходе эксплуатации электродиализной установки. Закономерно увеличивается и удельная теплота дегидратации, что согласуется с ростом влагосодержания мембраны. Следует подчеркнуть, что теплота дегидратации, пересчитанная на моль удаленной воды, практически не зависит от типа мембранны и длительности ее использования, и составляет в среднем 39.0 ± 1.8 и 35.8 ± 1.2 кДж/моль для СЕМ и АЕМ соответственно. Согласно [33] значения молярной теплоты дегидратации в интервале 35–39 кДж/моль отвечают образованию ассоциатов из 2–4 молекул воды.

Важно отметить увеличение температуры $T_{\max}^{\Delta m}$, отвечающей наибольшей скорости потери массы образца мембранны: от 341 до 351 К в ряду CEM_{prist} < CEM₁ < CEM₂, и от 343 до 348 К – в ряду AEM_{prist} < AEM₁ < AEM₂. Аналогичный эффект роста $T_{\max}^{\Delta m}$, обнаруженный для мембранны МФ-4-СК, в работе [42] объясняется влиянием неорганического допанта (частиц полисурьмяной кислоты) на систему пор и каналов, введение которого в объем МФ-4-СК приводит к росту влагосодержания. Таким образом, повышение

Таблица 2. Количественные характеристики процесса дегидратации мембран

Ионообменная мембрана	Δm , %	$T_{\max}^{\Delta m}$, К	T_{\max} , К	ΔH , Дж/г	ΔH , кДж/моль
CEM _{prist}	20.73	67.5	69.5	465.4	40.5
CEM ₁	33.43	74.9	77.5	693.8	37.3
CEM ₂	35.51	78.0	80.4	774.9	39.3
AEM _{prist}	24.73	70.2	72.8	476.8	34.7
AEM ₁	29.73	73.2	75.7	592.6	35.9
AEM ₂	32.08	75.4	77.5	654.5	36.8

ние температуры максимальной скорости удаления воды коррелирует с данными об увеличении параметров Δm и ΔH .

Согласно [33] анализ термоаналитических кривых, наряду с определением влагосодержания мембран, позволяет провести количественную оценку общего и относительного содержания кинетически неравноценных (слабо-, средне- и сильносвязанных) молекул воды в мембранах. В основе такой оценки лежит представление процесса дегидратации ионообменных мембран как последовательного выделения кинетически неравноценных молекул воды, характеризующихся различной степенью связанности [33]. В соответствии с описанной в работе [33] процедуре обработки ТГ-зависимостей, термоаналитические кривые исследованных катионо- и анионообменных мембран представлены в критериальных $\lg \alpha - T^{-1}$ координатах, где $\alpha = \Delta m_i(T_i)/\Delta m$ представляет собой отношение изменения массы образца мембранны $\Delta m_i(T_i)$, соответствующее количеству выделившейся воды при температуре T_i , к общей потере массы. Наклон кривой $\lg \alpha - T^{-1}$ зависит от характера и энергии взаимодействия молекул воды в мемbrane. Как следствие, соответствующие зависимости характеризуются наличием трех линейных участков с различным наклоном, каждый из которых отвечает определенной стадии удаления воды. Удалению слабосвязанной воды (стадия дегидратации I) отвечает низкотемпературный участок на логарифмической зависимости относительного изменения массы образца мембранны от T^{-1} . В данном случае речь идет о молекулах H_2O , связанных друг с другом наиболее слабыми водородными связями, характерными для объемной фазы растворителя в области « дальней гидратации » [33]. Промежуточный среднетемпературный участок кривой $\lg \alpha - T^{-1}$ отвечает стадии дегидратации II – удалению воды, межмолекулярные взаимодействия в которой, по сравне-

нию со слабосвязанной водой, усилены за счет влияния функциональных групп мембранны [33], вследствие чего наклон зависимости $\lg \alpha$ от T^{-1} уменьшается. Наконец, высокотемпературный участок зависимости относительного изменения массы образца ИОМ от температуры, характеризующийся наименьшим наклоном, отвечает стадии дегидратации III – удалению молекул воды, участвующих в наиболее сильных ион-дипольных взаимодействиях с функциональными группами мембранны, рис. 4.

Количественные характеристики молекул воды различной степени связанности, найденные по зависимостям $\lg \alpha$ от T^{-1} исследованных СЕМ- и АЕМ-мембран, приведены в табл. 3 и 4. Сравнение этих данных показывает, что для всех исследуемых ионообменных мембран характерно наиболее высокое содержание слабо-, а также среднесвязанной воды, в то время как сильносвязанная вода представлена в наименьшей степени. Найденные значения влагоемкости согласуются с данными, полученными в работах [33, 44–46]. При этом анализ относительного распределения, т. е. долей воды различной степени связанности, позволил выявить различия для катионо- и анионообменных мембран в изменении их влагосодержания в ходе длительной эксплуатации в электродиализной установке.

Так, для катионообменных мембран при переходе от СЕМ_{prist} к СЕМ₁ и СЕМ₂ характерно увеличение доли молекул сильносвязанной воды. Действительно, если для исходного образца катионообменной мембранны этот параметр равен 9.6 %, то после одного года и пяти лет использования он увеличивается до 12 и 13 % соответственно (табл. 3). В случае же анионообменных мембран переход от АЕМ_{prist} к АЕМ₂ сопровождается, напротив, снижением доли молекул сильносвязанной воды с 19.3 до 15.0 % (табл. 4). Соответственно доля слабосвязанной воды во внутреннем растворе анионообменной мембранны

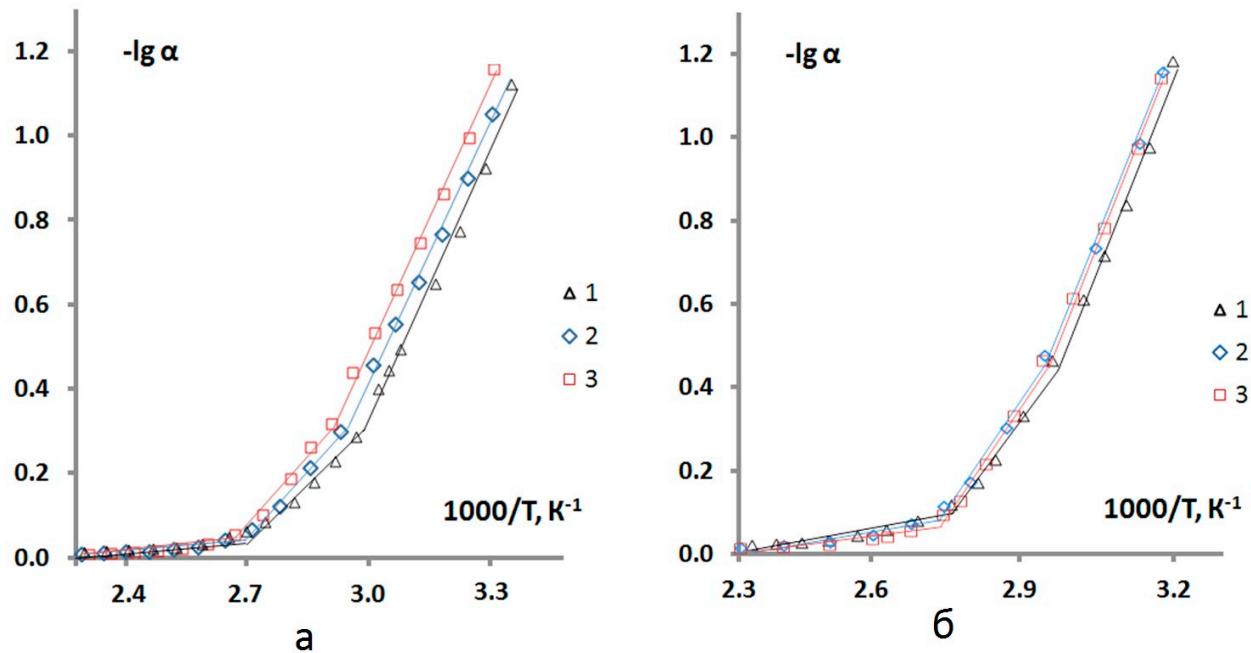


Рис. 4. Зависимости относительного изменения массы образца мембраны α от температуры для катионообменных CEM (а) и анионообменных AEM (б) мембран: 1 – CEM_{prist}, AEM_{prist}; 2 – CEM₁, AEM₁; 3 – CEM₂, AEM₂

Таблица 3. Количественные характеристики кинетически неравноценной воды в катионообменных мембранных при предельном набухании

Мембрана	Стадия дегидратации	$\Delta T, \text{K}$	% H ₂ O	Удельная влагоемкость $n_w, \text{моль H}_2\text{O}/\text{моль функциональных групп}$
CEM _{prist}	I	298–331	39.7	$\Sigma = 9.3$
	II	331–369	50.5	
	III	369–402	9.6	
CEM ₁	I	298–337	43.0	$\Sigma = 15.8$
	II	337–365	44.9	
	III	365–401	12.0	
CEM ₂	I	298–340	40.1	$\Sigma = 16.2$
	II	340–365	46.9	
	III	365–410	13.0	

Таблица 4. Количественные характеристики кинетически неравноценной воды в анионообменных мембранных при предельном набухании

Мембрана	Стадия дегидратации	$\Delta T, \text{K}$	% H ₂ O	Удельная влагоемкость $n_w, \text{моль H}_2\text{O}/\text{моль функциональных групп}$
AEM _{prist}	I	298–329	33.3	$\Sigma = 11.4$
	II	329–359	47.4	
	III	359–419	19.3	
AEM ₁	I	298–336	40.1	$\Sigma = 14.0$
	II	336–359	39.2	
	III	359–432	20.7	
AEM ₂	I	298–337	40.4	$\Sigma = 19.3$
	II	337–362	44.6	
	III	362–429	15.0	

возрастает с 33.3 до 40.4 %, что согласуется с результатами анализа транспортно-структурных характеристик изученных ИОМ, для которых по данным электропроводности было найдено увеличение вклада внутреннего раствора в проводимость [47].

Обнаруженные эффекты увеличения влагосодержания катионо- и анионообменных мембран в ходе их длительной эксплуатации при электродиализе многокомпонентных растворов минеральных солей, а также выявленное перераспределение долей воды разной степени связанности может быть обусловлено рядом причин.

Одним из возможных факторов, вызывающих изменение как влагосодержания, так и перераспределения воды различной степени связанности, является накопление осадков в порах мембранны. Известно [30], что внедрение в матрицу мембранны неорганических допантов приводит к повышению влагосодержания ионообменного материала. При этом иммобилизованные наночастицы замещают часть электронейтрального раствора в межгелевых промежутках мембранны, что приводит к росту их объемной доли и одновременному снижению доли электронейтрального раствора в мемbrane [48]. Для катионообменных мембранны при дифрактометрическом анализе остатков после прокаливания не удалось обнаружить значимых различий между новыми ($\text{CEM}_{\text{prist}}$) и отработавшими (CEM_1 , CEM_2) образцами. Следовательно, осадкообразования в катионообменных мембранных в ходе их длительной эксплуатации в электродиализной установке, скорее всего, не происходит. Аналогичный эффект роста влагосодержания, не связанного с осадкообразованием, наблюдали в работе [24] в ходе длительного воздействия на ИОМ температуры и варьирования pH раствора.

Особенностью изученных анионообменных мембранны, напротив, является образование осадков в ходе эксплуатации в ЭД установке. Несмотря на то, что минеральные отложения, образовавшиеся при использовании АЕМ при концентрировании/обессоливании сточных вод производства комплексных минеральных удобрений, в ходе РЭМ-анализа, визуально не обнаруживаются (рис. 5), дифрактометрический анализ проекаленного остатка анионообменных мембранных после одного и пяти лет использования показал наличие в ИОМ следующих веществ: CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, Fe_2O_3 , Na_3PO_4 (AEM_1); $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 , Na_3PO_4 (AEM_2). Массы зольного остатка при этом составили 0.4 и 0.8 мг/г для AEM_1 и AEM_2 соот-

ветственно, что свидетельствует об увеличении доли минеральных отложений в объеме ИОМ в ходе эксплуатации мембранны. Расчет размера частиц минеральных компонентов в зольном остатке по данным дифрактометрии [40] показал, что они имеют диаметр от 9 до 45 нм. Это позволяет сделать предположение о локализации осадков в нанопорах ИОМ, что согласуется с результатами работ [40, 49]. Расчет относительной влагаемости приводит к более высоким значениям для AEM_2 по сравнению с CEM_2 , что также коррелирует с накоплением осадков в анионообменных мембранных и согласуется с данными об увеличении влагосодержания в мембранных, допированных гидратированными оксидами металлов [30]. При этом в отличие от [48] в настоящей работе появление наночастиц осадка в порах анионообменной мембранны приводит к уменьшению доли не слабо-, а сильносвязанной воды. Учитывая, что влагосодержание мембранны определяется сложными внутренними взаимодействиями между молекулами воды, функциональными группами и гидрофобной матрицей, трудно ожидать однозначной зависимости этой величины лишь от одного фактора (осадкообразование) при одновременном изменении других. При этом в случае обоих типов мембранны основным фактором увеличения влагосодержания, по-видимому, является рост количества и размера пор и/или дефектов в составе гетерогенного образца, обусловленный деградацией мембранны в ходе длительной работы в электродиализной установке.

Для подтверждения данного предположения проанализируем РЭМ-изображения поверхности изучаемых мембранны, приведенные на рис. 5 и 6. Основной материал поверхности ИОМ представляет собой композит: полиэтилен с достаточно равномерно распределенными в нем частицами ионообменной смолы. Кроме этого, для всех анионообменных мембранных на поверхности видны каверны (пустоты), а для AEM_1 и AEM_2 – еще и фрагменты армирующей ткани. Для $\text{AEM}_{\text{prist}}$ (рис. 5а) армирующая ткань в явном виде на поверхности не обнаруживается, однако над нитями армирующей ткани наблюдается заметное нарушение равномерности распределения композита полиэтилен/ионообменник. С увеличением времени использования АЕМ в электродиализаторе отмечается выход на поверхность армирующей ткани (для AEM_1 и AEM_2 , (рис. 5, в, д): на РЭМ-изображениях визуализируются фрагменты полиэстера размером до 60×40 мкм для

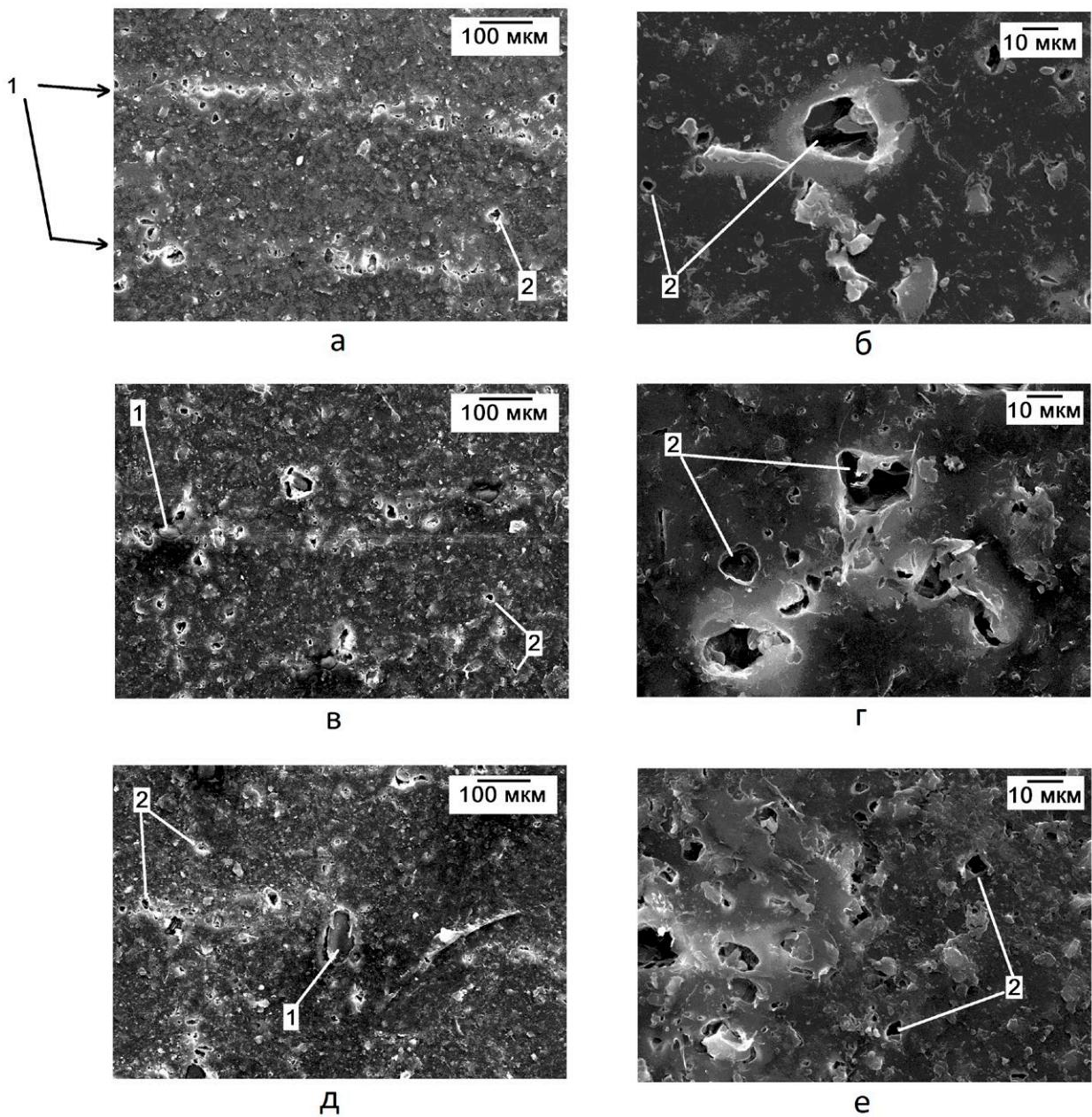


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности изучаемых анионообменных мембран: а, б – АЕМ_{prist}; в, г – АЕМ₁; д, е – АЕМ₂; а, в, д – увеличение $\times 150$; б, г, е – увеличение $\times 1000$

AEM₁, укрупняющиеся до 160×60 мкм для AEM₂. Рост размера участков армирующей ткани, выходящей на поверхность, закономерно ведет к увеличению зазоров между нитями армировки и композитного материала полиэтилен/ионообменник. Для оценки изменения состояния каверн ИОМ были рассмотрены участки мембран, находящиеся между нитями армирующей сетки, при большем увеличении (рис. 5б, г, е). Для AEM_{prist} размер пустот достигает 24 мкм. С ростом времени эксплуатации ИОМ размеры каверн не

увеличиваются, однако, имеет место рост их числа. В случае катионообменных мембран (рис. 6) большая (по сравнению с AEM) доля поверхности занята армирующей тканью. Основным изменением, обнаруженным при эксплуатации катионообменных мембран в электродиализаторе, является выход на поверхность армирующей ткани: размер нитей полиэстера, обнаруженных на РЭМ-изображениях ИОМ, растет в ряду CEM_{prist} < CEM₁ < CEM₂ и составляет (мкм): 4×3; 13×6 и 15×6 соответственно.

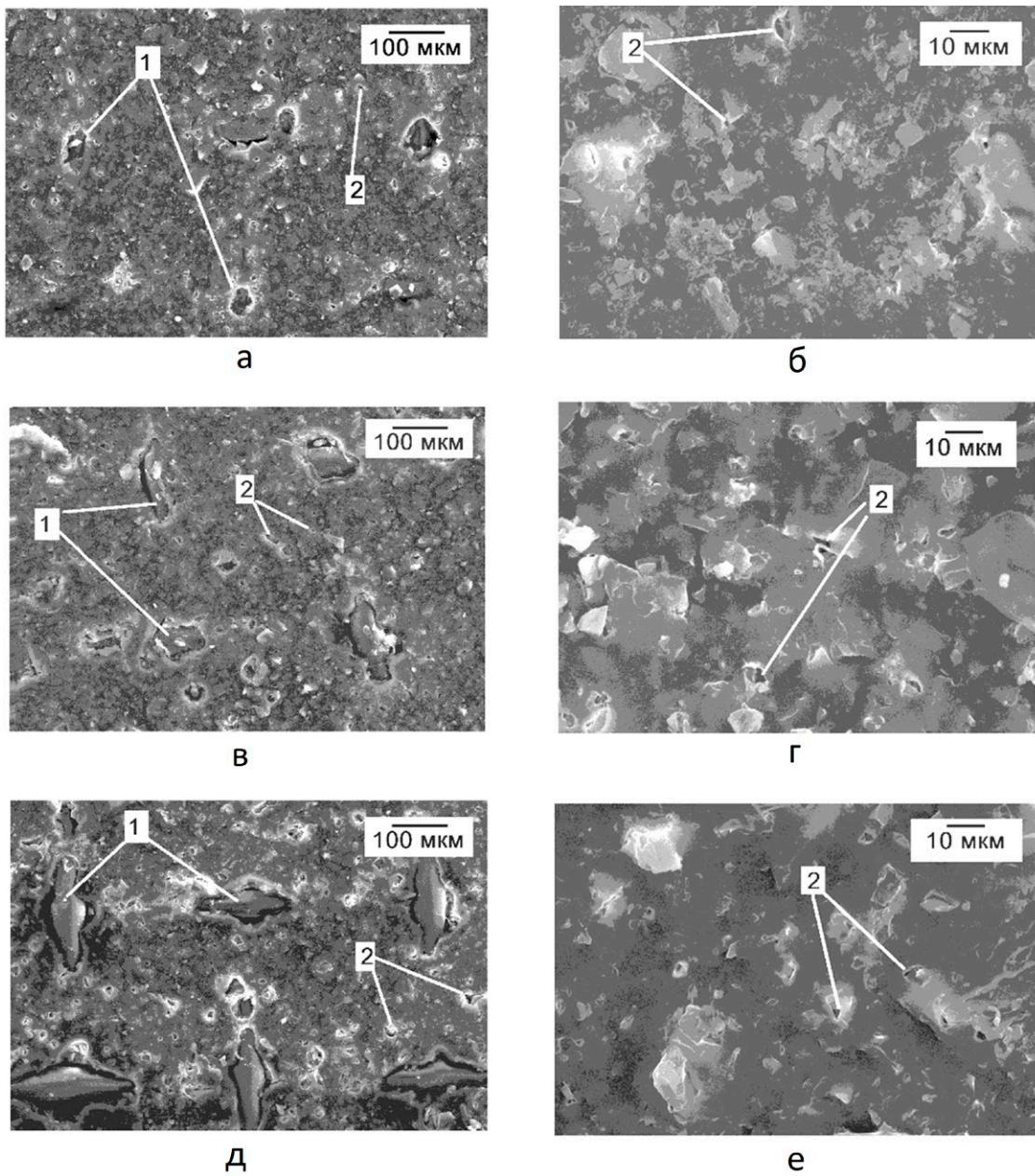


Рис. 6. РЭМ-изображения поверхности изучаемых катионообменных мембран: а, б – СЕМ_{prist}; в, г – СЕМ₁; д, е – СЕМ₂; а, в, д – увеличение ×150; б, г, е – увеличение ×1000

Таким образом, анализ РЭМ-изображений показывает, что по сравнению с кондиционированными образцами СЕМ_{prist} и АЕМ_{prist} длительная эксплуатация привела к более заметному проявлению дефектов, обусловленных образованием каверн и выходом на поверхность армирующей ткани. Как для катионо- (СЕМ₁, СЕМ₂), так и для анионообменных (АЕМ₁, АЕМ₂) мембран характерно увеличение содержания макропор, образующихся между армирующей тканью и композитом «ионообменник + полиэтилен».

Кроме того, присутствие в перерабатываемых растворах больших [50, 51] и сильно гидратированных [50, 52, 53] ионов может приводить к растяжению матрицы ИОМ и, соответственно, увеличению размеров пор, заполняемых раствором или водой. В пользу последнего свидетельствует наблюдаемое увеличение толщины исходных и отработавших мембран, набухших в одних и тех же условиях (табл. 1). В свою очередь, увеличение содержания сильно связанный воды может быть обусловлено увеличением расстояния

между фиксированными группами ионообменного материала в ходе деградации сшивающего агента, как было показано на примере сульфокатионообменника КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола [33].

4. Заключение

Термогравиметрически определены влагосодержание и тепловой эффект дегидратации катионообменных (RalexCMH-Pes) и анионообменных (RalexAMH-Pes) мембран до и после их длительного использования в промышленных электродиализных установках при концентрировании/обессоливании многокомпонентных солевых растворов – отходов производства комплексных минеральных удобрений. Найдено, что влагоемкость мембран и удельная теплота дегидратации независимо от типа мембраны повышаются при увеличении продолжительности эксплуатации электродиализатора. Молярный тепловой эффект практически не зависит от типа мембраны и длительности ее использования и составляет в среднем 39.0 ± 1.8 и 35.8 ± 1.2 кДж/моль для катионообменных и анионообменных мембран соответственно, что отвечает образованию ассоциатов из 2–4 молекул воды.

Оценка общего и относительного содержания кинетически неравноценных молекул воды в мембранах показала наиболее высокую долю слабо- и среднесвязанной воды, которая составляет от 87.0 до 90.2 % для катионообменных мембран и 79.3 до 85.0 % для анионообменных мембран. Вклад молекул воды, участвующих в сильном ион-дипольном взаимодействии с функциональными группами мембранны, является наименьшим. Характер изменения содержания молекул воды с различной степенью связанности от времени использования зависит от типа мембраны: если для катионообменных мембран в ходе эксплуатации доля сильносвязанной воды увеличивается с 9.6 до 13.0 %, то в случае анионообменных мембран, напротив, снижается с 19.3 до 15.0 %.

Обнаруженные эффекты увеличения влагосодержания и перераспределения долей воды разной степени связанности можно объяснить ростом количества дефектов (каверн) и выходом армирующей ткани на поверхность мембранны, а также увеличением размера макропор, заполняемых раствором или водой. Данные изменения в морфологии мембран могут быть обусловлены деградацией мембран в ходе длительной работы в электродиализной установке. Особенностью

анионообменных мембран является дифрактометрически подтверждаемое формирование неорганических осадков, гидрофильтры частицы которых локализуются в нанопорах мембранны, что, вероятно, способствует дополнительному повышению влагосодержания анионообменного материала.

Заявленный вклад авторов

Козадерова О. А. – руководитель гранта, идея, научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, проведение исследований, написание обзора, написание статьи. Саранов И. А. – проведение исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Al-Amshawee S., Yunus M. Y. B. M., Azoddein A. A. M., Hassell D. G., Dakhil I. H., Hasan H. A. Electrodialysis desalination for water and wastewater: a review. *Chemical Engineering Journal*. 2020;380: 122231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231>
2. Fadillah G., Hidayat R., Saputra A., ... Ohira S.-I.. Advanced electrodialysis techniques for analytical separation: a comprehensive review. *Analytica Chimica Acta*. 2025: 344637. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2025.344637>
3. Конарев А. А. Использование электродиализа в опытном и промышленном производстве фармацевтических субстанций. *Электрохимия*. 2015;51(12): 1263. <https://doi.org/10.7868/S0424857015110055>
4. Wang M., Kuang S., Wang X., ... Zhang Y. Transport of amino acids in soy sauce desalination process by electrodialysis. *Membranes*. 2021;11: 408. <https://doi.org/10.3390/membranes11060408>
5. Mohammadi R., Tang W., Sillanpää M. A systematic review and statistical analysis of nutrient recovery from municipal wastewater by electrodialysis. *Desalination*. 2021;498: 114626. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114626>
6. Xie M., Shon H. K., Gray S. R., Elimelech M. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: technology, challenges, and future direction. *Water Research*. 2015;89: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.045>
7. Ferrari F., Pijuan M., Molenaar S., ... Radjenovic J. Ammonia recovery from anaerobic digester centrate using onsite pilot scale bipolar membrane electrodialysis coupled to membrane stripping. *Water Research*. 2022;218: 118504. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118504>
8. Vineyard D., Hicks A., Karthikeyan K., Davidson Ch., Barak Ph. Life cycle assessment of electrodialysis for sidestream nitrogen recovery in municipal wastewater treatment. *Cleaner Environmental Systems*. 2021;2: 100026. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100026>

9. Mondor M., Masse L., Lamarche F., Massé D. Use of electrodialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure. *Bioresource technology*. 2008;99: 7363–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.12.039>
10. Pismenskaya N. D., Rybalkina O. A., Tsygurina K. A., ... Bazinet L. Production of cheap phosphorus-ammonium fertilizers using electrodialysis. Problems and solutions. *Моделирование мембранных процессов. Международная онлайн конференция, посвященная 60-летию профессора А. Н. Филиппова. Сборник тезисов. 3–4 декабря 2020, Москва.* М.: Логос; 2020. с. 68–69. Режим доступа: https://kvm.gubkin.ru/Abstracts_RGU.pdf
11. Huang Ch., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments. *Journal of Membrane Science*. 2007;288: 1. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.026>
12. Bagastyo A. Y., Anggrainy A. D., Nindita C. S., Warmadewanthi. Electrodialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater, *Sustainable Environment Research*. 2017;27(5): 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.06.002>
13. Hikmawati D., Bagastyo A., Warmadewanthi I. Electrodialytic recovery of ammonium and phosphate ions in fertilizer industry wastewater by using a continuous-flow reactor. *Journal of Ecological Engineering*. 2019;20: 255. <https://doi.org/10.12911/22998993/109461>
14. Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б., Малявина Ю. М. Электродиализ в очистке азотсодержащих сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений. *Химическая промышленность сегодня*. 2014;7: 52. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22017822>
15. Bokhary A., Tikka A., Leitch M., Liao B.Q. Membrane fouling prevention and control strategies in pulp and paper industry applications: a review. *Membrane*. 2018;4(4): 181. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2018.83337.1185>
16. Апель П. Ю., Велизаров С., Волков А. В., ... Ярославцев А. Б. Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах. *Мембранные технологии*. 2022;12: 81. <https://doi.org/10.1134/S2218117222020031>
17. Gally C. R., Benvenuti T., Trindade C. M., ... Bernardes A. M. Electrodialysis for the tertiary treatment of municipal wastewater: Efficiency of ion removal and ageing of ion exchange membranes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(5): 5855–5869. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.052>
18. Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Kostylev D. V., Tzkhai A. A. Diagnostics of the structural and transport properties of an anion-exchange membrane MA-40 after use in electrodialysis of mineralized natural waters. *Membranes and Membrane Technologies*. 2019;1(3): 153–167. <https://doi.org/10.1134/S2517751619030077>
19. Васильева В. И., Акберова Э. М., Голова Е. А., Яцев А. М., Цхай А. А. Изменение микроструктуры и эксплуатационных характеристик сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе природных вод. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2017;4: 49–56. <https://doi.org/10.7868/S0207352817040199>
20. Пасечная Е. Л., Пономарь М. А., Клевцова А. В., Коршунова А. В., Сарапулова В. В., Письменская Н. Д. Характеристики алифатических и ароматических ионообменных мембран после тартратной стабилизации виноматериалов методом электродиализа. *Мембранные технологии*. 2024;14(4): 317–332. <https://doi.org/10.31857/S2218117224040079>
21. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Bellakhal N., ... Grande D. Ageing of ion-exchange membranes used in electrodialysis: Investigation of static parameters, electrolyte permeability and tensile strength. *Separation and Purification Technology*. 2011;80(2): 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.05.005>
22. Ghalloussi R., Chaabane L., Dammak L., Grande D. Ageing of ion-exchange membranes used in an electrodialysis for food industry: SEM, EDX, and limiting current investigations. *Desalination and Water Treatment*. 2015;56(10): 2561–2566. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.968908>
23. Харина А. Ю., Чарушина О. Е., Елисеева Т. В. Органическое отравление анионообменной и биполярной мембран при разделении аминокислоты и сахарозы методом электродиализа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 268–276. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11107>
24. Васильева В. И., Акберова Э. М., Шапошник В. А., Малыхин М. Д. Электрохимические свойства и структура ионообменных мембран при термохимическом воздействии. *Электрохимия*. 2014;50(8): 875–883. <https://doi.org/10.7868/S0424857014080167>
25. Васильева В. И., Письменская Н. Д., Акберова Э. М., Небавская К. А. Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран. *Журнал физической химии*. 2014;88(7–8): 1114–1120. <https://doi.org/10.7868/S0044453714080329>
26. Володин Д. Н., Магомедова Н. В., Воропаев А. Н. Применение электромембранных технологий в очистке сточных вод. *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2015;92(8): 32–36. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24146800>
27. Козадерова О. А., Ким К. Б., Нифталиев С. И. Изменение физико-химических и транспортных характеристик ионообменных мембран в процессе эксплуатации при деминерализации сточных вод производства азотсодержащих минеральных удобрений. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018;18(6): 873–883. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/616>
28. Han L. Aging and degradation of ion-exchange membranes. In: Zhang Z., Zhang W., Chehimi M.M. (eds.) *Membrane technology enhancement for environmental protection and sustainable industrial growth. Advances in Science, Technology & Innovation*. 2021. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-41295-1_3
29. Шапошник В. А. Роль гидратации в ионообменных разделениях. *Кинетика и динамика обменных процессов. Фундаментальные проблемы Separation Science: Тезисы докладов VIII Всероссийского симпозиума с международным участием, 18–22 ноября 2019, Москва*. М.: Издательский дом «Граница»; 2019. с. 34–36. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44353630&selid=44353758>

30. Сафонова Е. Ю., Волков В. И., Павлов А. А., Черняк А. В., Волков Е. В., Ярославцев А. Б. Особенности гидратации ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(2): 192–198. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15599306>
31. Zyryanova S., Mareev S., Gil V., ... Dammak L. How electrical heterogeneity parameters of ion-exchange membrane surface affect the mass transfer and water splitting rate in electrodialysis. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21(3): 973. <https://doi.org/10.3390/ijms21030973>
32. Харина А. Ю., Елисеева Т. В. Характеристики катионообменной мембранны МК-40 при электродиализе растворов минеральной соли и аминокислоты. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017;17(1): 148–155. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/364>
33. Котова Д. Л., Селеменев В. Ф. *Термический анализ ионообменных материалов*. М.: Наука; 2002. 156 с.
34. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., ... Volkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017;246: 196–216. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.007>
35. Sarapulova V. V., Titorova V. D., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. Transport characteristics of homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in sodium chloride, calcium chloride, and sodium sulfate solutions. *Membranes and Membrane Technologies*. 2019;1(3): 168–182. <https://doi.org/10.1134/S2517751619030041>
36. Krisilova E. V., Eliseeva T. V., Oros G. Y. Effect of amino acid sorption on formation of water clusters in ion-exchange membranes. *Colloid Journal*. 2011;73(1): 72–75. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11010091>
37. <https://www.mega.cz/membranes/#what-we-do>
38. Ни�타лиев С. И., Кузнецова И. В., Перегудов Ю. С., Окшин В. В., Мельник А. В. Перспективы применения сточных вод ОАО “Минудобрения”. *Экология и промышленность России*. 2012;(5): 36–39. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2012-5-36-39>
39. Кононенко Н. А., Демина О. А., Лоза Н. В., Фалина И. В., Шкирская С. А. *Мембранный электрохимия*. Краснодар: Кубанский государственный университет; 2015. 290 с.
40. Козадерова О. А. Электрохимические характеристики биполярной мембранны МБ-2, объемно модифицированной наноразмерным гидроксидом хрома (III). *Российские нанотехнологии*. 2018;13(9-10): 58–64. <https://doi.org/10.1134/S1992722318050084>
41. Астапов А. В. Перегудов Ю. С., Копылова В. Д. Состояние воды в различных формах сульфосодержащего ионообменного волокна. *Журнал физической химии*. 2011;85(7): 1359–1362. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16455871>
42. Ярошенико Ф. А. *Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисульфурмовой кислотой*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Челябинск: 2020. 131 с. Режим доступа: [https://www.dissertcat.com/content/protonnaya-provodimost-kompozitsionnykh-materialov-na-osnove-polimerov-modifitsirovannykh/read](https://www.dissertcat.com/content/protonnaya-provodimost-kompozitsionnykh-materialov-na-osnove-polimerov-modifitsirovannykh-read)
43. Вайнертова К., Кршивчик Й., Недела Д., ... Мовсумзаде Э. М. Полимерные связующие для ионообменных мембран с повышенной механической стойкостью. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2016;2: 33–42. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26599727>
44. Елисеева Т. В., Зяблов А. Н., Котова Д. Л., Селеменев В. Ф. Гидратация ионообменных мембран, насыщенных аминокислотами. *Журнал физической химии*. 1999;73(5): 890–893. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13321063>
45. Зяблов А. Н. *Гидратация аминокислот и ионообменных мембран в аминокислотных формах и ее влияние на диффузионный транспорт*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Воронеж: 1999. 162 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/gidratatsiya-aminokislot-i-inoobmennykh-membran-v-aminokislotnykh-formakh-i-ee-vliyanie-na>
46. Зяблов А. Н., Елисеева Т. В., Котова Д. Л. Термический анализ как метод исследования гидратации ионообменных мембран в аминокислотных формах. *Теория и практика сорбционных процессов*. 1999;24: 57–58. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=wgsntv>
47. Козадерова О. А., Синяева Л. А., Хухаркина Я. С. Контактно-разностный метод измерения электропроводности в оценке транспортных характеристик гетерогенных ионообменных мембран разного срока службы в промышленном электродиализаторе. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025;25(3): 316–327. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13043>
48. Порожний М. В. *Электрохимические характеристики ионообменных мембран с органическими и неорганическими иммобилизованными наночастицами*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2018. 112 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/elektrokhimicheskie-kharakteristiki-inoobmennykh-membran-s-organicheskimi-i-neorganicheskimi>
49. Юрова П. А., Караванова Ю. А., Стенина И. А., Ярославцев А. Б. Синтез и исследование диффузионных свойств катионообменных мембран на основе МК-40, модифицированных оксидом церия. *Российские нанотехнологии*. 2016;11(11-12): 75–78. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=xdniv>
50. Гельферих Ф. *Иониты: основы ионного обмена*. Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
51. Pismenskaya N., Sarapulova V., Nevakshenova E., Kononenko N., Fomenko M., Nikonenko V. Concentration dependencies of diffusion permeability of anion-exchange membranes in sodium hydrogen carbonate, monosodium phosphate, and potassium hydrogen tartrate solutions. *Membranes*. 2019;9: 170. <https://doi.org/10.3390/membranes9120170>
52. Кононенко Н. А., Березина Н. П. Методы исследования и характеризация синтетических полимерных мембран. В кн.: *Мембранные и мембранные технологии*. М.: Научный мир; 2013. с. 402–455.
53. Koga Y., Kondo T., Miyazaki Y., Inaba A. The effects of sulphate and tartrate ions on the molecular organization

of water: towards understanding the hofmeister series (VI).
Journal of Solution Chemistry. 2012;41: 1388–1400. <https://doi.org/10.1007/s10953-012-9880-x>

Информация об авторах

Козадерова Ольга Анатольевна, д. х. н., доцент, профессор кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8135-5801>
kozaderova-olga@mail.ru

Саранов Игорь Александрович, к. т. н., доцент кафедры информационной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9510-5168>
mr.saranov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.08.2025; одобрена после рецензирования 13.11.2025; принята к публикации 17.11.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.