

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13043

Контактно-разностный метод измерения электропроводности в оценке транспортных характеристик гетерогенных ионообменных мембран разного срока службы в промышленном электродиализаторе

Ольга Анатольевна Козадерова[✉], Лилия Александровна Синяева,
Ярослава Станиславовна Хухаркина

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,
kozaderova-olga@mail.ru[✉]

Аннотация. Рассмотрены основные особенности, преимущества и недостатки различных методов определения электрической проводимости ионообменных мембран. Проведена оценка транспортно-структурных характеристик гетерогенных катионо- и анионообменных мембран Ralex CM-PES и Ralex AM-PES разного срока использования в промышленном электродиализаторе по данным измерения их электрохимического импеданса, найденного контактно-разностным методом, разработанным и модифицированным профессором В.А. Шапошником. Исследуемые в работе мембраны в течение продолжительного времени эксплуатировались в промышленном электродиализаторе в режиме концентрирования/обессоливания многокомпонентных солевых растворов – отходов производства комплексных минеральных удобрений. Найдено, что при увеличении срока использования ионообменных мембран в электродиализном аппарате их электропроводность растет, имеет место также увеличение проводимости гелевой фазы мембраны от 0.39 до 0.56 См/м для катионообменных, от 0.35 до 0.50 См/м для анионообменных образцов соответственно. Уменьшение при этом обменной емкости мембран и рост их влагосодержания позволяет говорить об увеличении вклада внутреннего раствора в величину электропроводности композитной мембраны, что подтверждается оценкой транспортно-структурных параметров мембран, полученных из концентрационных зависимостей их удельной электропроводности в растворах хлорида натрия в рамках расширенной трехпроводной модели. Наиболее значимо найденные закономерности проявляются для анионообменной мембраны Ralex AM-PES пятилетнего срока службы.

Ключевые слова: контактно-разностный метод, гетерогенные ионообменные мембраны, транспортно-структурные параметры.

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

Для цитирования: 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. Т. 25, № 3. С. 316-327. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13043>

Original article

Contact-difference method for measuring electrical conductivity in determination of the transport characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes of different service life in an industrial electrodialyzer

Olga A. Kozaderova[✉], Lilia A. Sinyayeva, Yaroslava S. Khukharkina

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,
kozaderova-olga@mail.ru[✉]

© Козадерова О. А., Синяева Л. А., Хухаркина Я. С., 2025

Abstract. The main features, advantages and disadvantages of various methods for determining the electrical conductivity of ion-exchange membranes are considered. The transport and structural characteristics of heterogeneous cation- and anion-exchange membranes of Ralex CM-PES and Ralex AM-PES membranes of different terms of use in an industrial electrodialyzer have been evaluated based on measurements of their electrochemical impedance found by the contact-difference method developed and modified by Professor V.A. Shaposhnik. These membranes have been used for a long time in an industrial electrodialyzer in the mode of concentration/desalination of multicomponent salt solutions – waste products from the production of complex mineral fertilizers. It was found that with an increase in the period of use of ion exchange membranes in an electrodialysis machine, their electrical conductivity increases, and there is also an increase in the conductivity of the gel phase of the membrane from 0.39 to 0.56 Cm/m for cation exchange samples, and from 0.35 to 0.50 Cm/m for anion exchange samples respectively. At the same time, a decrease in the exchange capacity of the membranes and an increase in their moisture content suggests an increase in the contribution of the internal solution to the electrical conductivity of the composite membrane, which is confirmed by an estimation of the transport and structural parameters of the membranes obtained from the concentration dependences of their specific electrical conductivity in sodium chloride solutions within the framework of an expanded three-wire model. The patterns found are most significant for the RalexAM-PES anion exchange membrane with a five-year service life.

Keywords: contact-difference method, heterogeneous ion-exchange membranes, transport and structural parameters.

Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation (RSF), project No. 25-29-00557, <https://rscf.ru/en/project/25-29-00557/>

For citation: Kozaderova O.A., Sinyaeva L.A., Khukharkina Ya.S. Contact-difference method for measuring electrical conductivity in determination of the transport characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes of different service life in an industrial electrodialyzer. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 316-327. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13043>

Введение

Стабильность ионообменных мембран – один из важных аспектов для оценки эффективной работы современных электродиализных установок. При обработке в электродиализаторе (ЭД) многокомпонентных солевых растворов, таких как отходы производства минеральных удобрений, имеет место деградация ионообменных мембран (ИОМ), которая приводит к изменению технологических параметров мембранных установок и сокращению сроков их полезной эксплуатации [1]. Деградация ИОМ может быть связана с образованием осадков труднорастворимых солей; деформацией полимерной матрицы в связи с накоплением в порах мембранного материала таких осадков; изменением гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности и объема образцов в связи с появлением в их составе ионов с характерным для них количеством гидратной воды; вытеснением крупными противоионами воды из каналов и др. [2].

Важной характеристикой ионообменных мембран является их электропровод-

ность. Во-первых, это паспортная характеристика, которая применяется на предприятии-изготовителе для оценки качества получаемых мембран [3]. Во-вторых, знание электропроводности ИОМ необходимо для расчета энергетических затрат при ЭД и оценки экономической эффективности этого процесса [1, 4]. Рассчитанные по данным электропроводности с применением уравнения Нернста-Эйнштейна коэффициенты диффузии ионов в мембранах [5-7] необходимы при моделировании мембранного транспорта [8-11]. Из температурной зависимости электропроводности ИОМ по уравнению Аррениуса можно определить такую количественную характеристику процесса переноса заряда в мембране, как энергия активации электропроводности [6, 12, 13]. Данные по электропроводности ИОМ позволяют также найти числа переноса противоионов: это достигается привлечением расширенной трехпроводной модели [14-18] или комбинацией данных по удельной электропроводности ионообменных мембран с электродиффузионными коэффициентами противоионов в мембране [18]. Кроме этого, на

основе концентрационных зависимостей удельной электропроводности ИОМ разработанные модели позволяют оценить транспортно-структурную организацию мембран и выявить пути переноса тока в гетерогенной системе [14-19].

Определение электропроводности ИОМ можно проводить на переменном или постоянном токе [20]. Несмотря на, казалось бы, большую практическую значимость постоянноточковых измерений (в связи с работой электродиализных аппаратов в гальваностатических условиях) наибольшее распространение получили переменноточковые методы, для которых не характерна электрохимическая и концентрационная поляризация. Можно выделить разностные, контактные и контактно-разностные методы измерения электропроводности ИОМ [21-23]. Разностный метод предполагает нахождение электрического сопротивления ячейки, заполненной раствором, с мембраной и без мембраны. По разности полученных сопротивлений находят сопротивление ИОМ. Разностный метод дает воспроизводимые результаты при концентрации внешнего раствора выше 0.01 моль/дм^3 , в то время как его применение в растворах, электропроводность которых ниже, чем электропроводность мембраны, приводит к значительному снижению точности измерений в связи с необходимостью нахождения электросопротивления ИОМ (малого значения) как разницы между двумя большими значениями. Для тестового определения проводимости ИОМ таким способом предпочтительно использование равновесного раствора в концентрации, близкой к концентрации солей в морской воде. Например, французский стандарт для испытания проводимости ионообменных мембран предполагает использование хлорида натрия 0.5 моль/дм^3 [24]. Однако при таких концентрациях равновесных растворов мембрана содержит не только подвижные противоионы, но и доннановски сорбированный электролит с высокой концентрацией

коионов. В этих растворах электропроводность ИОМ в значительной степени зависит от природы, концентрации и подвижности ионов необменно сорбированного электролита, а не только от аналогичных характеристик противоионов. Большое распространение получил дифференциально-разностный метод с применением ячейки пинцета [7, 25].

Недостатков, присущих разностному методу, лишен контактный метод. При оценке проводимости ИОМ с его применением образец мембраны помещается между двумя плоскими электродами, непосредственно с ней контактирующими; измеряется сопротивление мембраны, по которому затем рассчитывается электропроводность. Среди недостатков контактного метода следует отметить деформацию мембраны при сжатии, а также вклад сопротивлений контактов электрод/мембрана в измеренное значение проводимости образца. Ртутно-контактный метод позволяет избежать сжатия мембраны, а также существенно снизить межфазное электросопротивление электрод/раствор [21]. К недостаткам ртутного метода относят необходимость работы с токсичным металлом, а также зависимость точности данного метода от времени, затраченного на перенос образца из раствора в ячейку, которое не должно превышать 6-8 с для предотвращения подсыхания мембраны [22]. Тем не менее, ртутно-контактный метод активно используется для анализа характеристик ИОМ [15-18, 26-28]. Более того, он оказывается незаменимым при работе с мембранами, отличающимися сложной геометрией поверхности, например, с профилированными [27].

Особого внимания заслуживает контактно-разностный метод измерения сопротивления ионообменных мембран, предложенный в 1965 году В.А. Шапошником и Н.И. Исаевым [29]. Суть метода заключается в том, что контактным способом измеряется электросопротивление пары мембран и одной мембраны, затем

находится их разность, которая рассматривается как истинное сопротивление ИОМ, не содержащее сопротивлений контактов электрод/мембрана. Метод позволяет работать в предельно разбавленных растворах и получать характеристики мембраны в отсутствие необменно сорбированного электролита. К недостаткам метода относят неоднозначность поведения межмембранной границы раздела (вклад сопротивления мембрана-мембрана в измеряемое значение), а также проблему деформации мембраны при сжатии, характерную для контактного метода. Эти замечания потребовали дополнительных экспериментов, которые были проведены авторами метода. Так, в работе [30] Шапошником В. А. была усовершенствована конструкция ячейки для измерения проводимости мембраны: измерительные электроды были помещены в цилиндр, который можно было заполнять равновесным раствором, а также погружать в него теплообменник для термостатирования системы. Появление подвижного штока с платформой позволило оценить влияние давления на электросопротивление ИОМ. Показано, что давление на мембрану вплоть до 700 кПа не влияет на значение электрической проводимости ИОМ, которое во всем рассматриваемом диапазоне давления находится в пределах доверительного интервала. Кроме того, в работе [30] обнаружено влияние частоты переменного тока на значения сопротивления двух и одной мембран, наиболее воспроизводимые результаты были получены в интервале 10-50 кГц. Измерения электрического сопротивления для равновесных концентраций раствора 10^{-3} М и ниже как функции количества мембран в стопке, зажатой между электродами, позволило показать минимальное влияние на истинное сопротивление одиночной мембраны границы мембрана/мембрана, так как полученная зависимость оказалась линейной. Нарушение ее линейности в растворах с концентрацией,

превышающей значения концентрации в точке изоэлектропроводности, было устранено введением кольца, которое размещалось в ячейке вокруг электродов для устранения возможности протекания тока через раствор электролита. Поздние работы В. А. Шапошника связаны с оценками возможности применения контактно-разностного метода в широком диапазоне частот переменного тока [31, 32]. В исследовании [31] контактно-разностным методом проведено измерение электрического сопротивления пакетов монополярных ионообменных мембран в диапазоне частот переменного тока 0-5 кГц. Показано экспоненциальное увеличение удельной электропроводности с ростом частоты, построены зависимости, которые позволяют по экспериментальным значениям получать эмпирические функции. Экстраполяция низкочастотных зависимостей удельных электропроводностей на нулевую частоту позволила получить значение ИОМ, которое отличается от удельной электропроводности, измеренной при 1 кГц, в 5.3 раза. Это принципиально важно для оценки энергозатрат при электродиализе, особенно если принимать во внимание, что в промышленном ЭД используется несколько сотен ИОМ. Снижение удельной электропроводности при применении постоянного тока авторы объясняют наличием тормозящих эффектов, аналогичных электрофоретическому и релаксационному эффектам в растворах электролитов. В работе [32] проведено сравнение контактно-разностного и контактного методов измерения проводимости мембраны. Показано, что при бесконечном разбавлении проводимость ионообменной мембраны с высокой точностью можно измерить только контактно-разностным методом в равновесии с сильно разбавленными растворами электролитов. Обсуждается зависимость измеренной удельной электропроводности и импеданса ионообменных мембран от кон

Таблица 1. Состав сточных вод производства комплексных минеральных удобрений [40, 41]
Table 1. The composition of wastewater from the production of complex mineral fertilizers [40, 41]

Наименование компонента	Концентрация, мг/дм ³	Наименование компонента	Концентрация, мг/дм ³
Ca ²⁺	0.9-6.7	F ⁻	3.2 – 92.3
Mg ²⁺	0.2-3.8	Cl ⁻	1.7-7.5
NH ₄ ⁺	50-200	NO ₃ ⁻	20-120
Fe ²⁽³⁾⁺	0.01-0.25	NO ₂ ⁻	0.24-13.1
Cu ²⁺	0.0378	PO ₄ ³⁻	0.2-2.0
Zn ²⁺	до 0.05	SO ₄ ²⁻	3.1-11.8

центрации, температуры, зарядовых чисел противоионов и частоты переменного тока. В исследовании [33] контактно-разностным методом был измерен импеданс катионо- и анионообменных мембран в растворах электролитов с ионами различного заряда, в том числе многозарядными, в широком диапазоне концентраций. Найдено, что проводимость катионообменной мембраны уменьшается с увеличением заряда противоионов. Удельная проводимость анионообменных мембран при бесконечном разбавлении остается постоянной, что авторы связывают с переходом многозарядных противоионов в нейтральной среде в однозарядные.

Таким образом, контактно-разностный метод измерения электропроводности ионообменных мембран продолжает оставаться востребованным в электрохимии мембранных процессов [5, 8, 34-39] и активно применяется, совершенствуется и развивается учениками и последователями Владимира Алексеевича Шапошника.

Цель настоящей работы – оценка транспортно-структурных характеристик гетерогенных ионообменных мембран Ralex CM-PES и Ralex AM-PES разного срока использования в промышленном электродиализаторе по данным их электропроводности, найденной контактно-разностным методом.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В качестве объектов исследования использованы серийно выпускаемые АО «Мега» (Чехия)

катионо- и анионообменные мембраны Ralex CM-PES и Ralex AM-PES [3]. Это мембраны разного срока службы (в течение одного года и пяти лет) в промышленном электродиализаторе, которые эксплуатировались в режиме концентрирования/обессоливания многокомпонентных солевых растворов – отходов производства комплексных минеральных удобрений. Состав таких сточных вод приведен в таблице 1 [40, 41]. pH обрабатываемых растворов находится в диапазоне 6,5-8,5. В настоящей работе для мембран применялись следующие обозначения: катионообменные – Ralex C, анионообменные – Ralex A с индексами «new», «1», «2», которые отвечают новым образцам, не принимающим участие в ЭД процессе; мембранам, прослужившим один год; мембранам, прослужившим пять лет соответственно. Мембраны разделяли камеры обессоливания и концентрирования в аппарате с двухкамерной элементарной ячейкой. Работа электродиализатора проходила в допредельных токовых режимах. После извлечения мембран из электродиализатора их промывали в дистиллированной воде, мягкой губкой очищали поверхность. Хранили мембраны в дистиллированной воде. После этого проводили необходимые исследования.

Методы исследования. В настоящей работе применяли контактно-разностный метод измерения электропроводности ионообменных мембран [29, 30]. Импеданс мембран регистрировали при помощи импедансметра Tesla BM-507 на частоте 100 кГц в ячейке, схема которой

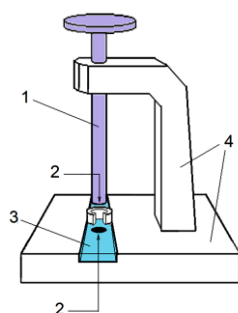


Рис.1. Схема ячейки для измерения импеданса ионообменных мембран: 1 – подвижный металлический шток, 2 – платиновые электроды, 3 – желоб для раствора электролита; 4 – основание и штатив из плексигласа

Fig. 1. Diagram of a cell for measuring the impedance of ion exchange membranes: 1 – movable metal rod, 2 – platinum electrodes, 3 – trench for electrolyte solution; 4 – base and tripod made of plexiglass

показана на рисунке 1. Платиновые электроды размещаются в желобе, заполненном либо раствором NaCl заданной концентрации, либо водой. Одна или две мембраны зажимались между электродами, определялся их электрохимический импеданс. Сопротивление одиночной мембраны (R_m) находили как активную составляющую импеданса, полученного векторной разницей импедансов двух и одной мембран. Эксперимент проводили при 25°C. Перед исследованием образцы приводили в равновесие с дистиллированной водой или растворами хлорида натрия заданной концентрации (диапазон концентраций 0.03-0.50 моль/дм³) для получения концентрационной зависимости проводимости и возможности применения комбинированной трехпроводной модели [42]. Удельную электропроводность ИОМ находили из данных по их сопротивлению:

$$k = \frac{d}{R_m \cdot S_m}, \quad (1)$$

где d – толщина мембраны, м; Ом; S_m – рабочая площадь мембраны, м².

Влагосодержание ИОМ (W , %) измеряли методом воздушно-тепловой сушки образцов мембран при 70°C до постоянной массы. Значение W определяли как отношение потери массы образца при высушивании к его массе в набухшем состоянии. По известным значениям влагосодержания и обменной емкости мембран

находили удельную влагоемкость (n_w , моль Н₂О/моль фикс. групп). Методики кондиционирования мембран, а также определения их обменной емкости и влагосодержания описаны в [14].

Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены результаты определения обменной емкости, влагосодержания и удельной влагоемкости мембран. Анализ данных показывает, что обменная емкость мембран RalexC₁, RalexC₂ и RalexA₁ не сильно изменяется по сравнению с RalexC_{new} и RalexA_{new}, но для RalexA₂ наблюдается довольно значимое уменьшение, что связывают с трансформацией функциональных групп ИОМ и изменением их состава [12]. В то же время отмечается рост удельной влагоемкости мембран в рядах RalexC_{new} < RalexC₁ ≈ RalexC₂, RalexA_{new} < RalexA₁ < RalexA₂, что может быть связано как с разрушением сшивающего цепи полистирола кросс-агента, так и с увеличением размера пор по причине накопления в мембране осадков неорганических веществ, а также появлением противоионов, более гидратированных, чем противоионы в RalexC_{new} и RalexA_{new}, с которыми проводится сравнение.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости удельной электропроводности изучаемых мембран в растворах хлорида натрия. Электропроводность

Таблица 2. Обменная емкость, влагосодержание и удельная влагоемкость ионообменных мембран

Table 2. Exchange capacity, moisture content (W) and specific moisture capacity of ion exchange membranes

Параметр	RalexC _{new}	RalexC ₁	RalexC ₂	RalexA _{new}	RalexA ₁	RalexA ₂
Обменная емкость, ммоль/г сух. мембр.	1.6±0.1	1.7±0.1	1.6±0.1	1.5±0.1	1.5±0.1	1.2±0.1
W, %	28 ± 1	35 ± 2	33 ± 3	25 ± 1	30 ± 1	32 ± 1
n _W моль H ₂ O/моль функц. групп	12.4	15.8	15.3	11.6	14.5	19.5

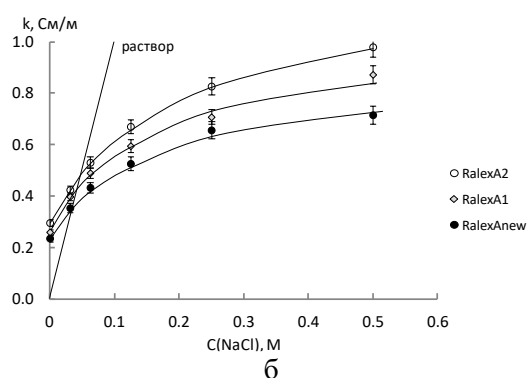
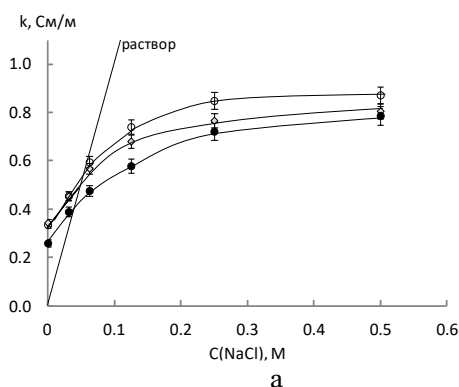


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельной электропроводности ионообменных мембран в растворах хлорида натрия: а – катионообменные мембраны; б – анионообменные
Fig. 2. Concentration dependence of the specific electrical conductivity of ion-exchange membranes in sodium chloride solutions: а – cation exchange membranes; б– anion exchange membranes

образцов по мере увеличения времени эксплуатации мембран в промышленном ЭД аппарате растет, что симбатно изменению их влагосодержания. Анализ изменения электропроводности гелевой фазы мембран (электропроводность образцов, найденная в точке изоэлектропроводности, при равенстве величин удельной электропроводности равновесного раствора и мембраны) показывает рост проводимости с увеличением срока службы ИОМ в электродиализаторе. Антибатное электропроводности гелевой фазы изменение обменной емкости говорит о структурных изменениях матрицы ионообменника в составе мембраны по причине разрушения сшивающего агента – дивинилбензола, а также об увеличении влагоемкости гелевой фазы.

Зависимость «удельная электропроводность ионообменной мембраны/концентрация раствора хлорида натрия» обрабатывали с применением расширенной трехпроводной модели, что позволило найти структурные (f_1 , f_2 , α) и геометрические (а, б, с, d, е) параметры образца ИОМ [42]. Относительные значения этих параметров для RalexC₁, RalexC₂, RalexA₁ и RalexA₂ приведены на рис. 3. Они были получены нормированием абсолютных значений параметров на значения аналогичных параметров, найденных для мембран RalexC_{new} и RalexA_{new}. Параметр «б» соответствует доле тока, проходящего через гелевую фазу мембраны; «с» – межгелевому раствору; «а» – смешанному каналу гель – раствор, с долями раствора и геля «d» и «е» соответственно. Пара-

метры « f_1 » и « f_2 » – это объемные доли гелевой и межгелевой фаз; « α » – отражает взаимное расположение фаз в материале относительно направления тока и принимает значения от +1 (параллельное расположение) до -1 (последовательное). Предполагается, что ток через мембрану может протекать по трем параллельным каналам: а, б, с (рис. 3, д).

Для мембран RalexC₁, RalexC₂ и RalexA₁ можно отметить следующие общие закономерности. С увеличением времени эксплуатации мембран вклад переноса по каналу геля (параметр «б») и по смешанному каналу (параметр «а») не меняются, имеет место перераспределение путей переноса тока в смешанном канале: изменение параметров «д» и «е». Также следует отметить возрастание переноса тока по каналу раствора (параметр «с»). Для катионообменных мембран вы-

явлено увеличение параметра f_2 , характеризующего объемную долю межгелевых промежутков, заполненных электронейтральным равновесным раствором. Для анионообменных мембран пятилетнего срока службы f_2 , возрастает в два раза по сравнению с новым неиспользованным образцом такой мембраны. Параметры d, e и α для RalexA₂ также меняются наиболее значимо по сравнению с другими рассмотренными мембранами. Значение α , характеризующего взаимное расположение фаз геля и внутреннего раствора, для всех образцов изучаемых мембран больше нуля, принимает значения от 0.35 до 0.39 для катионообменных и от 0.40 до 0.62 для анионообменных мембран, что говорит о хаотичном распределении фаз.

Увеличение электропроводности мембран и рост их влагосодержания на фоне уменьшения обменной емкости был отмечен в работах [43, 44] для мембран МК-

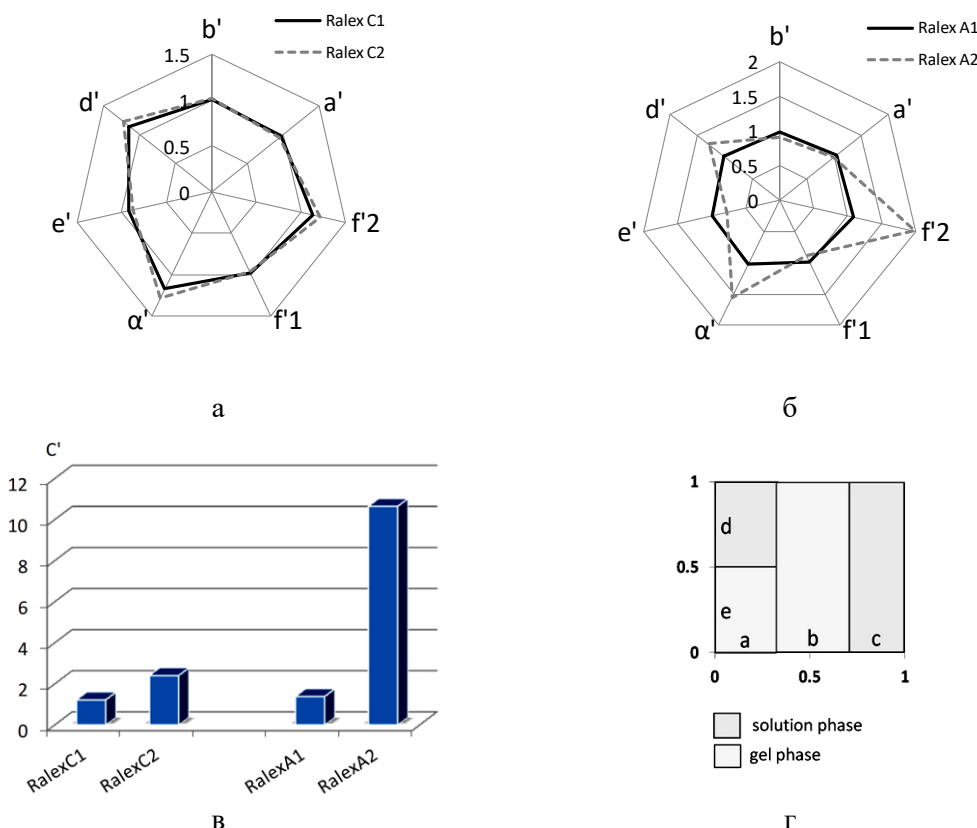


Рис. 3. Относительное изменение параметров расширенной трехпроводной модели (а, б, в); Схематическое изображение путей переноса тока в мембране (г).

Fig. 3. Relative change in the parameters of the extended three-wire model (а, б, в); Schematic representation of the current transfer paths in the membrane (г).

40 и МА-40 после их работы в промышленном электродиализаторе в режиме концентрирования/обессоливания природных вод. Исследования старения ИОМ в растворе NaClO [45] также показали рост электропроводности катионообменных образцов МК-40 и CMX-SB (в 1.6 раз и 1.2 раза соответственно), потерю ионообменной емкости и увеличение поглощения воды, что авторы связывают со структурными изменениями.

Заключение

Контактно-разностным методом определена электропроводность ионообменных мембран RalexCM-PES и RalexAM-PES после их эксплуатации в промышленных электродиализных аппаратах, работающих в режиме концентрирования/обессоливания сточных вод производства комплексных минеральных удоб-

рений. Увеличение времени использования мембран приводит к росту как общей электропроводности мембраны, так и гелевой фазы композитного мембранного материала на фоне увеличения влагосодержания и уменьшения обменной емкости. Наиболее значимо эти изменения проявляются для анионообменной мембраны пятилетнего срока эксплуатации. Проведена оценка транспортно-структурных параметров мембран в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости, которая показала увеличение вклада внутреннего раствора в величину электропроводности мембраны

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/References

1. Bilad M.R., Giwa A., Abdullah R., Bakar M.S.A., Technoeconomic and life cycle assessments of electrochemical membrane technology, *Electrochemical Membrane Technology*, 2024; 465-488. <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-14005-1.00011-8>
2. Solonchenko K., Kirichenko A., Kirichenko K. Stability of Ion Exchange Membranes in Electrodialysis, *Membranes*, 2023; 13(1): 52. <https://doi.org/10.3390/membranes13010052>
3. RALEX® ion exchange membranes <https://www.mega.cz/membranes/#what-we-do>
4. Pervov A.G., Chukhin V.A., Mikhailin A.V. Raschet, proektirovanie i primeneniye elektrodializnykh (elektromembrannykh) ustanovok po demineralizatsii vody Moskva, NIU MGSU, 2012, 88 p. (In Russ.)
5. Kozaderov O.A., Kozaderova O.A., Chernova V.Yu. Sorption characteristics and electrical conductivity of anion-exchange membranes in lactic acid solutions, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie*

protsessy, 2023; 23(1): 18-27. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/10990> (In Russ.)

6. Kozaderova O.A., Shaposhnik V.A., Kinetic parameters of ion-exchange membrane in amino acid solutions, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2004; 40(7): 698-703. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000035251.04661.f7>

7. Dammak L., Lteif R., Bulvestre G., Pourcelly G., Auclair B., Determination of the diffusion coefficients of ions in cation-exchange membranes, supposed to be homogeneous, from the electrical membrane conductivity and the equilibrium quantity of absorbed electrolyte, *Electrochimica Acta*, 2001; 47: 451-457. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00743-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00743-5)

8. Kozaderova O.A., Kozaderov O.A., Niftaliev S., Electromass transfer in the system "cation exchange membrane-ammonium nitrate solution", *Membranes*, 2022; 12(11): 1144. <https://doi.org/10.3390/membranes12111144>

9. Kislyi A.G., Kozmai A.E., Mareev S.A., Ponomar M.A., Anokhin D.V., Ivanov

- D.A., Umarov A.Z., Maryasevskaya A.V., Nikonenko V.V., Mathematical modeling of the transport characteristics of a pvdf-based cation-exchange membrane with low water content, *Journal of Membrane Science*, 2024; 707: 122931. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122931>
10. Skolotneva E., Tsygurina K., Mareev S., Melnikova E., Pismenskaya N., Nikonenko V. High diffusion permeability of anion-exchange membranes for ammonium chloride: experiment and modeling, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022; 23(10): 5872. <https://doi.org/10.3390/ijms23105782>
11. Gorobchenko A.D., Gil' V.V., Nikonenko V.V., Sharafan M.V., Matematicheskoe modelirovanie selektivnogo perenosa odnozaryadnykh ionov cherez mnogoslainuyu kompozitnuyu ionoobmennuyu membranu v protsesse elektrodializa, *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2022; 12(6): 480-490. <https://doi.org/10.31857/S2218117222060049> (In Russ.)
12. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Shaposhnik V.A., Malykhin M.D., Electrochemical properties and structure of ion-exchange membranes upon thermochemical treatment, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014; (50)8: 789-797. <https://doi.org/10.1134/S102319351408014X>
13. Shaposhnik V.A. Activation energies of ion exchange processes. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(5): 622-629. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10683> (In Russ.)
14. Kononenko N.A., Demina O.A., Loza N.V., Falina I.V., Shkirskaya S.A., Membrannaya elektrokimiya. Krasnodar, Kubanskii gosudarstvennyi universitet, 2015, 290 p. (In Russ.)
15. Vasil'eva V.I., Meshcheryakova E.E., Chernyshova O.I., Brovkina M.A., Falina I.V., Akberova E.M., Dobryden' S.V., Transport and structural characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes with varied dispersity of the ion exchanger, *Membranes and Membrane Technologies*, 2024; 6(2): 120-131. <https://doi.org/10.1134/S2517751624020082>
16. Meshcheryakova E.E., Brovkina M.A., Falina I.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M. The effect of the concentration of ion-exchange resin on the electrotransport properties of heterogeneous membranes, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2022; 22(4): 523-533. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10607> (In Russ.)
17. Demina O.A., Shkirskaya S.A., Kononenko N.A., Nazyrova E.V., Assessing the selectivity of composite ion-exchange membranes within the framework of the extended three-wire model of conduction, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2016; 52(4): 291-298. <https://doi.org/10.1134/S1023193516040030>
18. Kononenko N.A., Demina O.A., Loza N.V., Dolgoplov S.V., Timofeev S.V., Teoreticheskoe i eksperimental'noe issledovanie predel'nogo diffuzionnogo toka v sistemakh s modifitsirovannymi perflorirovannymi sul'fokationitovymi membranami, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2021; 57(5): 283-300. <https://doi.org/10.31857/S0424857021050066> (In Russ.)
19. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. Perenos ionov v membranakh. Moskva, Nauka, 1996, 390 p.
20. Gnusin N.P., Dyomina O.A., Meshechkov A.I., Turjan I., Electrical conductance of ion-exchange membranes measured under alternating or direct current, *Soviet Electrochemistry*, 1985; 21: 1521-1529. (In Russ.)
21. Berezina N.P. Ehlektrokimiya membrannykh sistem. Krasnodar, Kubanskij gosudarstvennyi universitet, 2009, 137 p.
22. Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B., Larche C., Auclair B., Berezina N.P., Comparative study of methods used for the determination of electroconductivity of ion-exchange membranes, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001; 37: 328-335. (In Russ.)
23. Shaposhnik V.A. Kinetika ehlektrodializa. Voronezh, VGU, 1989, 176 p.

24. Lteif R., Dammak L., Larchet C., Auclair B., Conductivité électrique membranaire, *European Polymer Journal*, 1999; 35(7) : 1187-1195.
25. Pasechnaya E.L., Ponomar M.A., Klevtsova A.V., Korshunova A.V., Sarapulova V.V., Pismenskaya N.D. Characteristics of Aliphatic and Aromatic Ion-Exchange Membranes After Electrodialysis Tartrate Stabilization of Wine Materials, *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2024; 14(4): 317-332. <https://doi.org/10.31857/S2218117224040079>
26. Mel'nikov S.S., Ehlektroprovodnost' ionoobmennyykh membran v rastvorakh karbonovykh kislot, *Politematicheskij setevoy ehlektronnyy nauchnyy zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2016; 124(10): 549-562. (In Russ.)
27. Pechenkina E.S., Bobrov M.N., Studying the influence of transition metal cations on the electrical conductivity of cation exchange membranes, *Himiya i khimicheskaya tekhnologiya. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv Izvestiya SPBGIT(TU)*, 2024; 69(95): 19-24. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2024-69-95-19-24>
28. Sheldeshov N., Zabolotskii V., Loza S. Electroconductivity of Profiled Ion-exchange Membranes, *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2014; 4(4): 261-266. <https://doi.org/10.1134/S2218117214040087>
29. Isaev N.I., Shaposhnik V.A. K metodike opredeleniya ehlektroprovodnosti ionitovykh membran, *Zavodskaya laboratoriya*, 1965; 31(10): 1213-1215. (In Russ.)
30. Shaposhnik V.A., Emel'yanov D.E., Drobysheva I.V., Kontaktno-raznostnyy metod izmereniya ehlektroprovodnosti membran, *Kolloidnyy zhurnal*, 1984; 46(4): 820-822. (In Russ.)
31. Shaposhnik V.A., Anisimova N.O., Korovkina A.S. Electrical conductivity of multilayer monopolar ion-exchange membranes, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2018; 18(3): 346-351. (In Russ.)
32. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. Electrical conductance studies on ion exchange membrane using contact-difference method, *Electrochimica Acta*, 2017; 231: 453-459. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.108>.
33. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. The dependence of electrical conductivity of ion-exchange membranes on the charge of counter ions, *Condensed Matter and Interphases*, 2014; 16(2): 129-133.
34. Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B., Matchina K.S. Izuchenie processa perenosa toka v sisteme geterogennaya ionoobmennaya membrana-rastvor nitrata, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 2016; 18(2): 232-240.
35. Filippov A.N., Akberova E.M., Vasil'eva V.I. Study of the thermochemical effect on the transport and structural characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes by combining the cell model and the fine-porous membrane model, *Polymers*, 2023; 15(16): 3390. <http://dx.doi.org/10.3390/polym15163390>
36. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Kostylev D.V., Tzkhali 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. <http://dx.doi.org/10.1134/S2517751619030077>
37. Yacev A.M., Akberova E.M., Goleva E.A., Vasil'eva V.I., Malykhin M.D. Diagnostika izmenenij mikrostruktury poverkhnosti i ob"ema sul'fokationoobmennoj membrany MK-40 pri ehlektrodialize sil'nomineralizirovannykh prirodnykh vod, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2017; 17(2): 313-322. (In Russ.)
38. Kharina A., Eliseeva T. Tyrosine amino acid as a foulant for the heterogeneous anion exchange membrane, *Membranes*, 2023; 13(10): 844. <http://dx.doi.org/10.3390/membranes13100844>
39. Kozaderova O.A. Chromium-modified heterogeneous bipolar membrane: structure, characteristics, and practical application in electrodialysis, *Membranes*, 2023;

13(2): 172. <http://dx.doi.org/10.3390/membranes13020172>

40. Niftaliyev S.I., Kouznetsova I.V., Peregoudov Yu.S., Okshin V.V., Melnik A.V. Prospects for utilization of sewage from the "FERTILIZERS" Open joint-stock company, *Ehkologiya i promyshlennost' Rossii*, 2012; 5: 36-39.

41. Kozaderova O.A., Kim K.B., Niftaliyev S.I. Changes of physicochemical and transport characteristics of ion exchange membranes in the process of operation under demineralization of wastewater water production of nitrogen-containing mineral fertilizers, *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2018; 18(6): 873-883. (In Russ.)

42. Demina, O.A.; Kononenko, N.A.; Falina, I.V. New approach to the characterization of ion-exchange membranes using a set of model parameters, *Pet. Chem*, 2014; 54: 515-525.

43. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Goleva E.A., Jacev A.M., Chaj A.A. Izmenenie mikrostruktury i ekspluatatsionnyh

harakteristik sul'fokationoobmennoj membrany MK-40 pri elektrodialize prirodnogo vod, *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnyye i nejtronnyye issledovaniya*, 2017; 4: 49-56. <http://dx.doi.org/10.7868/S0207352817040199> (In Russ.)

44. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Kostylev D.V., Tzkhay 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. <http://dx.doi.org/10.1134/S2517751619030077>

45. Garcia-Vasquez W., Ghalloussi R., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Grande D. Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite, *Journal of Membrane Science*, 2014, 452: 104-116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.035>

Информация об авторах / Information about the authors

О.А. Козадерова – д. х. н., профессор кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Россия

Л.А. Синяева – к. х. н., инженер кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Россия

Я.С. Хухаркина – студент факультета Экологии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Россия

O.A. Kozaderova – Dr. Sci. (Chem.), Professor at the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: kozaderova-olga@mail.ru

L.A. Sinyayeva – Cand. Sci (Chem.), Engineer at the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: liliya.sinyavavsu@mail.ru

Ya.S. Khukharkina – student at the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: yasslawaa@mail.ru

Статья поступила в редакцию 16.04.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 16.04.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.