Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 329-340.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 329-340.

ISSN 1680-0613

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 544.62:66.081.62:66.087.97
doi: 10.17308/sorpchrom.2026.26/14180

Изменение диффузионных характеристик ионообменных мембран в процессе электродиализа многокомпонентных солевых растворов

Ольга Анатольевна Козадерова✉, Ярослава Станиславовна Хухаркина
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, kozaderova-olga@mail.ru✉

Аннотация. Получены концентрационные зависимости диффузионной проницаемости и плотности диффузионного потока хлорида натрия для гетерогенных катионо- и анионообменных мембран RalexCM-Pes и RalexAM-Pes разного срока использования в промышленном электродиализаторе. Мембраны эксплуатировались в режиме концентрирования/обессоливания водных солевых растворов - отходов производства комплексных минеральных удобрений. На основе экспериментальных данных по концентрационной зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости и удельной электропроводности ионообменных мембран рассчитаны числа переноса противоионов. Найдено, что при увеличении срока службы ионообменных мембран в электродиализном аппарате их диффузионная проницаемость, а также плотности диффузионных потоков электролита через мембрану возрастают, при этом числа переноса противоионов уменьшаются. Диффузионные характеристики ионообменных мембран RalexCM-Pes и RalexAM-Pes согласуются с изменением их транспортно-структурных параметров, полученных ранее из независимых исследований удельной электропроводности образцов, а также с изменением морфологии поверхности мембран. В настоящей статье закономерности изменения транспортных характеристик ионообменных мембран анализируются с точки зрения их взаимосвязи со структурой и обменной емкостью мембран.
Ключевые слова: диффузионная проницаемость, селективность, числа переноса, гетерогенные ионообменные мембраны, структурные изменения.
Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00557, https://rscf.ru/project/25-29-00557/.
Для цитирования: Козадерова О.А., Хухаркина Я.С. Изменение диффузионных характеристик ионообменных мембран в процессе электродиализа многокомпонентных солевых растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2026. Т. 26, № 2. С. 329-340. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14180

Original article

Change in diffusion characteristics of ion-exchange membranes during electrodialysis of multicomponent salt solutions

Olga A. Kozaderova✉, Yaroslava S. Khukharkina
Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, kozaderova-olga@mail.ru✉

Abstract. Concentration dependences of diffusion permeability and sodium chloride diffusion flux density were obtained for heterogeneous cation-exchange and anion-exchange membranes RalexCM-Pes and RalexAM-Pes with different service lives in an industrial electrodialyzer. The membranes were operated in concentration/desalination mode of aqueous salt solutions (waste from complex mineral fertilizer production). Based on experimental data on the concentration dependence of the integral diffusion permeability coefficient and specific electrical conductivity of ion-exchange membranes, the transport numbers of counterions were

© Козадерова О. А., Хухаркина Я. С., 2026

calculated. It was found that with increasing service life of ion-exchange membranes in the electrodialysis apparatus, their diffusion permeability as well as the density of electrolyte diffusion fluxes through the membrane increase, while the transport numbers of counterions decrease. The diffusion characteristics of RalexCM-Pes and RalexAM-Pes ion-exchange membranes are consistent with changes in their transport-structural parameters obtained previously from independent studies of the specific electrical conductivity of samples, as well as with changes in membrane surface morphology. In this article, the patterns of changes in the transport characteristics of ion-exchange membranes are analyzed from the perspective of their relationship with the structure and exchange capacity of the membranes.

Keywords: diffusion permeability, selectivity, transport numbers, heterogeneous ion-exchange membranes, structural changes.

Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 25-29-00557, https://rscf.ru/project/25-29-00557/

For citation: Kozaderova O.A., Khukharkina Ya.S. Change in diffusion characteristics of ion-exchange membranes during electrodialysis of multicomponent salt solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2026. 26(2): 329-340. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14180

Введение

При длительной электродиализной (ЭД) обработке многокомпонентных солевых растворов, таких как жидкие отходы производства минеральных удобрений, существенно изменяются рабочие характеристики ионообменных мембран (ИОМ). Как следствие, могут сокращаться сроки эксплуатации ИОМ и/или уменьшаться эффективность целевого процесса. Достаточно заметным является изменение влагосодержания ИОМ и пористости композитного мембранного материала, а также перераспределение растворителя внутри мембраны [1-3]. При этом в качестве основного препятствия для длительной и стабильной работы мембранных установок и в целом для развития мембранных методов разделения в настоящее время отмечают загрязнение ионообменных мембран [4, 5]. Причинами такого негативного эффекта при длительной работе электродиализатора служат изменение ионного состава, pH и температуры обрабатываемого раствора, которые могут приводить к образованию в мембранах осадков труднорастворимых соединений, блокирующих функциональные группы и транспортные каналы [1,2,6].

Диффузионный поток вещества и коэффициент диффузионной проницаемости – одни из важных характеристик, которые позволяют оценить эффективность электродиализа и возможность продолжительность использования ионообменных мембран.

В условиях, когда можно пренебречь конвективной составляющей (плотная мембрана, низкая концентрация раствора электролита [7]) величину общего потока $J_{общ}$ при электродиализе определяют диффузионный поток $J_{дифф}$, обусловленный градиентом концентрации, и поток миграции $J_{мигр}$, вызванный действием градиента электрического потенциала [7]:

$$J_{общ} = J_{мигр} \pm J_{дифф} = \frac{b_1 \Delta E}{Z} \pm \frac{b_2 D \Delta c}{d}, \quad (1)$$

здесь Δc – разность концентраций; ΔE – разность электрических потенциалов; Z – электрическое сопротивление электродиализной ячейки; d – толщина мембраны; b_1 и b_2 – коэффициенты пропорциональности. Очевидно, что если электрический и концентрационный градиенты противоположно направлены, то согласно (1) диффузионный поток способен значительно уменьшить целевой поток электролита $J_{общ}$ при концентрировании.

В свою очередь, знание коэффициента диффузионной проницаемости позволяет учесть вклад потока обратной диффузии в величину предельной плотности тока при электродиализе [8-10]. Кроме того, по концентрационной зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости P мембран можно определить эффективные числа переноса противоионов и ко-ионов [11] и оценить из-

менение селективности ИОМ в ходе длительной эксплуатации электродиализной установки.

Для измерения диффузионных характеристик ИОМ применяют проточные и непроточные двухкамерные ячейки. Недостатком непроточных ячеек является изменение концентрации электролита со временем в обеих камерах и, как следствие, ограничение работы с малыми концентрациями растворов [12]. Применение проточных ячеек позволяет существенно увеличить объем отдающего раствора, тогда изменение его концентрации со временем становится пренебрежимо малым. Это дает возможность поддерживать высокую движущую силу процесса диффузионного переноса на протяжении длительного эксперимента [13-15].

Одним из наиболее простых и удобных подходов, позволяющих оценить диффузионные характеристики ионообменных мембран, является изучение диффузии электролита через мембрану в дистиллированную воду. Обычно такие исследования проводят с растворами хлорида натрия, поскольку эта соль – важный составной компонент как природных вод, так и промышленных и физиологических растворов [16]. Значения диффузионной проницаемости, найденные в работах [10, 17-23] для ряда гетерогенных ИОМ в растворах NaCl, обобщены в табл. 1.

Анализ этих данных показывает, что диффузионная проницаемость гетерогенных ионообменных мембран в растворах NaCl зависит от целого ряда факторов, включая степень измельчения ионообменника, входящего в их состав; подвижность коионов и противоионов в отдельных фазах мембраны; толщину мембраны; долю макропор; неоднородность поверхности; концентрацию контактирующего раствора, а также наличие модификаторов. Так, повышением доли межгелевого пространства в структуре анионообменной мембраны и высокой подвижностью коионов в гелевой фазе образца в работе [17] объясняются более высокие значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости для гетерогенной мембраны RalexAMH-Pes по сравнению с МА-41 и гомогенной мембраной АНТ. В работе [18] найдено, что диффузионная проницаемость гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 в 3-8 раз больше, чем гомогенных СМХ и АМХ. Данный эффект объясняется авторами возможностью диффузии по макропорам, которые имеются в гетерогенных ИОМ, но отсутствуют в гомогенных. При исследовании экспериментальных образцов мембран МК-40 показано [19], что увеличение диаметра частиц помола ионообменной смолы в составе гетерогенной мембраны вызывает уменьшение как плотности диффузионного потока хлорида натрия через мембрану, так и дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости. Противоположный эффект вызывает увеличение доли ионообменной смолы в гетерогенных мембранах, что подтверждено на примере опытных образцов гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 [20]. При этом из-за более высокого удельного влагосодержания диффузионная проницаемость анионообменных мембран оказалась почти в 2 раза выше по сравнению с катионообменными. В свою очередь, такой фактор, как введение модификатора, может оказывать двойственное действие: согласно данным работы [21] диффузионная проницаемость катионообменных мембран МК-40 и RalexCMH-Pes может как возрастать, так и уменьшаться в зависимости от продолжительности модифицирования полианилином. При длительной работе ионообменных мембран в электродиализаторе их диффузионная проницаемость также может как возрастать, так и уменьшаться: это зависит от природы обрабатываемого раствора и от условий эксплуатации ионообменных мембран [1,2,24]. В работах [1,2] исследовались образцы мембран МК-40 и МА-40,

Таблица 1. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (*P*) различных гетерогенных ионообменных мембран в растворах NaCl [10, 17-23]
Table 1. Integral coefficient of diffusion permeability (*P*) of various heterogeneous ion-exchange membranes in solutions NaCl [10, 17-23]

Ионообменная мембрана	Концентрация раствора NaCl, моль/дм^3	*P*, м^2/с	Принципиальное устройство ячейки	Источник
Анионообменные, $-N^+(CH_3)_3$ фиксированные группы				
МА-41	0.1-1.5	$(0.5\text{-}1.5)\cdot10^{-11}$	непроточная	[17]
Ralex AMH-Pes	0.1-1.5	$(1.0\text{-}3.5)\cdot10^{-11}$		[17]
МА-41, опытный образец, 65% ионообм. смолы	0.1-1.0	$(7.5\text{-}10.0)\cdot10^{-12}$		[20]
МА-41, опытный образец, толщина 280 мкм	0.05-1.0	$(0.7\text{-}1.5)\cdot10^{-11}$	проточная с сонаправленной подачей растворов	[10]
МА-41	0.2-0.8	$(7.5\text{-}8.0)\cdot10^{-12}$		[18]
МА-41	0.05-0.5	$(1.5\text{-}1.8)\cdot10^{-12}$		[22]
Ralex AMH-PP	0.05-0.5	$(2.8\text{-}4.2)\cdot10^{-12}$		[22]
Катионообменные, $-SO_3^-$ фиксированные группы				
МК-40, опытный образец, толщина 280 мкм	0.05-1.0	$(0.3\text{-}0.7)\cdot10^{-11}$	проточная с сонаправленной подачей растворов	[10]
МК-40	0.1-0.8	$(7.5\text{-}9.0)\cdot10^{-12}$		[18]
МК-40	0.05-0.5	$(2.5\text{-}3.2)\cdot10^{-12}$		[22]
Ralex CMH-PP	0.05-0.5	$(1.6\text{-}5.1)\cdot10^{-12}$		[22]
МК-40, опытный образец, размер ионообм. смолы 56-71 мкм	0.1-1.0	$(2.8\text{-}4.0)\cdot10^{-12}$	проточная с подачей растворов в режиме противотока	[19]
МК-40, профилированная поверхность	0.01-0.15	$(2.0\text{-}8.0)\cdot10^{-11}$		[23]
МК-40, опытный образец, 65 % ионообм. смолы	0.1-1.0	$(5.0\text{-}7.5)\cdot10^{-12}$	непроточная	[20]
МК-40	0.1-1.0	$(0.5\text{-}11.0)\cdot10^{-11}$		[21]
Ralex CMH-Pes	0.1-1.0	$(0.4\text{-}10.0)\cdot10^{-11}$		[21]

применявшиеся в электродиализных аппаратах различного типа в процессе длительного обессоливания природных вод. Для мембраны МК-40, извлеченной из электродиализатора-опреснителя, отмечен рост диффузионной проницаемости и влагосодержания, увеличение макропористости, рост электропроводности, потеря обменной емкости и селективности. Для МК-40 из приэлектродной секции реверсного электродиализатора характерно солевое загрязнение - образование на поверхности и в объеме малорастворимых соединений, приводящее к ухудшению транспортных свойств. Для МА-40, извлеченной из анодной секции аппарата также найдено заметное снижение диффузионной проницаемости и удельной электропроводности, что авторы связывают со значительными изменениями их поверхности и объема, обусловленными образованием минеральных отложений, приводящих к блокировке как функциональных групп, так и транспортных каналов. Для мембраны МА-40 из середины мембранного пакета реверсивного электродиализатора выявлено увеличение удельной электропроводности, вызванной уменьшением обменной емкости мембраны и увеличением количества и размеров макропор. Снижение диффузионной проницаемости ионообменных

Таблица 2. Характеристики ионообменных мембран
Table 2. Characteristics of ion exchange membranes

Параметр	$КОМ_{исх}$	$КОМ_1$	$КОМ_2$	$АОМ_{исх}$	$АОМ_1$	$АОМ_2$
Обменная емкость, ммоль/г сухой мембраны [33]	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 [3]	508±2	511±1	513±2	507±1	510±1	512±2
Удельная влагоемкость n_W, моль H_2O/моль функциональных групп [3]	9.3	15.8	16.2	11.4	14.0	19.3

мембран (Neosepta) отмечено также для образцов, прослуживших длительное время в электродиализаторе, работавшем в области пищевой промышленности [24]. В качестве основной причины таких изменений авторы выделяют загрязнение ионообменных мембран органическими веществами. Также отмечена потеря части функциональных групп и деградация полимерного материала.

Таким образом, знание диффузионных характеристик ионообменных мембран, а также глубины и характера их изменений в ходе эксплуатации в электродиализных установках может служить основой для оценки степени деградации ИОМ и эффективности электродиализа.

Цель настоящей работы - оценить изменение диффузионных свойств образцов гетерогенных ионообменных мембран RalexCM-Pes и RalexAM-Pes в ходе их эксплуатации в электродиализном аппарате в режиме концентрирования/обессоливания сточных растворов производства комплексных минеральных удобрений.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В качестве объектов исследования использовали гетерогенные катионо- (КОМ) и анионообменные (АОМ) мембраны RalexCM-Pes и RalexAM- Pes (АО «Мега», Чехия) [25]. Основные характеристики изучаемых мембран приведены в табл. 2. Мембраны применялись в промышленном электродиализаторе в ходе обработки жидких отходов предприятия по производству комплексных минеральных удобрений в течение одного года (обозначены как $КОМ_1$ и $АОМ_1$) и пяти лет (обозначены как $КОМ_2$ и $АОМ_2$). Состав обрабатываемых сточных вод приведен согласно [26, 27] в таблице 3, основные характеристики содержащихся в них ионов – в таблице 4 по данным [6, 18, 28-32].

Мембраны разделяли камеры концентрирования/обессоливания, при этом с растворами электродных отсеков не контактировали. Работа электродиализатора осуществлялась в допредельных токовых режимах. После извлечения мембран из электродиализной установки их промывали в дистиллированной воде, очищали поверхность мягкой губкой и хранили в дистиллированной воде. Характеристики использованных мембран сравнивали с аналогичными характеристиками аналогичных ионообменных мембран, не принимавших участие в процессе электродиализа (обозначены как $КОМ_{исх}$ и $АОМ_{исх}$). Мембраны $КОМ_{исх}$ и $АОМ_{исх}$ подвергали кондиционированию, затем переводили в Na^+ (катионообменные) и Cl^- (анионообменные) ионные формы.

Методы исследования. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости ИОМ (P) измеряли, используя проточную двухкамерную ячейку (рис. 1) [13, 14]. Через одну камеру (приемную) прокачивалась дистиллированная вода, через другую – рабочий раствор хлорида натрия заданной концентрации. Объем рабочего раствора в емкости 4-1000 $см^3$, приемного раствора в емкости 5-100 $см^3$. Перед проведением экспериментов мембраны не менее чем на 24 ч помещались в рабочий раствор. В течение эксперимента измеряли концентрацию соли в тракте

Таблица 3. Состав сточных вод производства комплексных минеральных удобрений [26, 27]
Table 3. The composition of wastewater from the production of complex mineral fertilizers [26, 27]

Компонент	Концентрация, мг/дм^3	Компонент	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 0.005	SO_4^{2-}	3.1-11.8
pH	6.5-8.5		

Таблица 4. Некоторые характеристики ионов в растворах, контактировавших с мембранами при электродиализе [6, 18, 28, 29-32]
Table 4. Some characteristics of ions in solutions in contact with membranes during electrodialysis [6, 18, 28, 29-32]

Наименование компонента	Радиус Стокса, нм	Энергия Гиббса гидратации, кДж/моль	Число гидратации	Источник
Na^+	0.184	-407	5	[18]
Ca^{2+}	0.31	-1584	9	[18]
Mg^{2+}	0.40	-1830	10	[29], [30]
NH_4^+	0.162	-285	1	[28]
Cl^-	0.12	-340	2	[6]
NO_3^-	0.129	-470	7	[31], [32]
PO_4^{3-}	-	-2765	4.5; 13. 15	[6]
HPO_4^{2-}	0.32	-1089	3; 10	[6]
$H_2PO_4^-$	0.26	-465	1.5; 7; 9	[6]
SO_4^{2-}	0.23	-1138	14	[18]

приемного раствора (емкость 5 на рис. 1). Для этого применяли как контроль его электропроводности, так и измерение концентрации хлоридов методом прямой потенциометрии.

Плотность диффузионного потока электролита через мембрану находили по формуле:

$$J_{диффф} = \frac{V}{A} \cdot \frac{\mathrm{dc}}{\mathrm{dt}}. \quad (2)$$

Расчет интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран проводили по формуле:

$$\mathrm{P} = \frac{V \cdot l}{A \cdot c} \cdot \frac{\mathrm{dc}}{\mathrm{dt}}, \quad (3)$$

здесь c – концентрация раствора хлорида натрия в отдающей камере (емкость 4), dc/dt – тангенс угла наклона зависимости «концентрация раствора в емкости 5 – время», A – рабочая площадь мембраны, V – объем раствора в емкости 5, l – толщина мембраны.

По найденным значениям P с использованием данных концентрационной зависимости удельной электропроводности (k), полученных нами для изучаемых ионообменных мембран в работе [33] контактно-разностным методом [34], определяли числа переноса противоионов (t_1) и коионов (t_2) по следующим формулам [11, 12, 18]:

$$t_2 = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - P^* \frac{F^2 c}{2RTk}}, \quad (4)$$

$$t_1 = 1 - t_2. \quad (5)$$

Здесь параметр

$$P^* = P \cdot \left(1 + \frac{d\,lg\,P}{d\,lg\,c}\right) \quad (6)$$

представляет собой дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

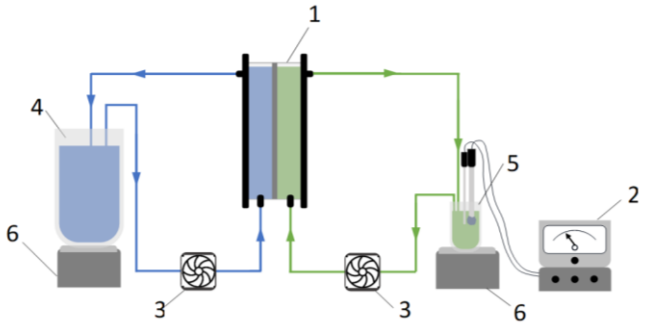
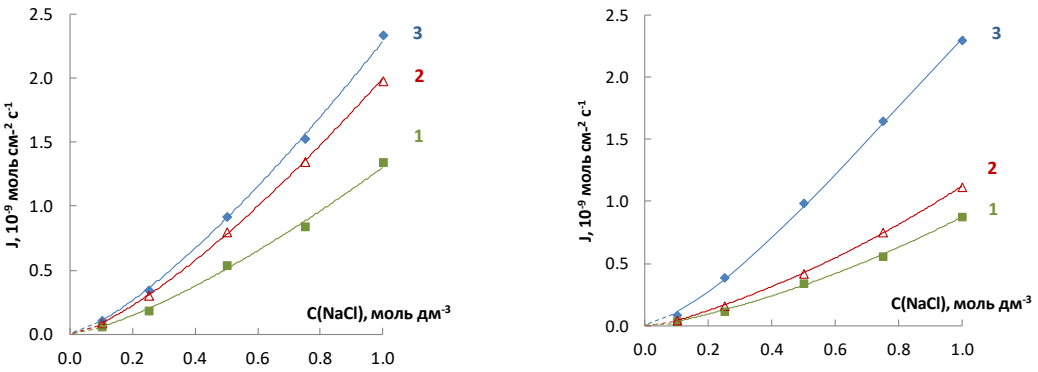


Рис. 1. Схема лабораторной установки для измерения диффузионной проницаемости: 1 – двухкамерная проточная ячейка с мембраной, 2 – иономер и/или измеритель электропроводности (кондуктометр), 3 – перистальтические насосы, 4, 5 – емкости с раствором соли и воды соответственно, 6 – магнитная мешалка.

Fig. 1. Scheme of a laboratory installation for measuring diffusion permeability: 1 – two-chamber flow cell with a membrane, 2 – ionometer and/or an electrical conductivity meter (conductometer), 3 – peristaltic pumps, 4, 5 – containers with a salt solution and water, respectively, 6 – magnetic stirrer.



a *b*

Рис. 2. Концентрационная зависимость плотности диффузионных потоков через мембраны: (*a*) катионообменные образцы $КОМ_{исх}$ (1); $КОМ_1$ (2); $КОМ_2$ (3); (*b*) анионообменные образцы $АОМ_{исх}$ (1); $АОМ_1$ (2); $АОМ_2$ (3).

Fig. 2. Concentration dependence of the density of diffusion fluxes through membranes: (*a*) cation exchange samples CEM_{prist} (1); CEM_1 (2); CEM_2 (3); (*b*) anion exchange samples AEM_{prist} (1); AEM_1 (2); AEM_2 (3).

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости плотности диффузионных потоков *J* хлорида натрия через исследуемые мембраны. Известно [35], что значение *J* лимитируется потоком коинов, а также зависит от концентрации функциональных групп в ИОМ и внешнего раствора. Анализ полученных данных показывает, что с ростом концентрации раствора хлорида натрия плотность диффузионного потока для всех изучаемых в данной работе ИОМ увеличивается.

Значения диффузионных потоков как для катионо-, так и для анионообменных мембран повышаются и при увеличении длительности их использования в электродиализной установке: в 1.5 и 1.8 раз для $КОМ_1$ и $КОМ_2$ соответственно по сравнению с $КОМ_{исх}$; в 1.3 и 2.7 раз соответственно для $АЕМ_1$ и $АЕМ_2$ по сравнению с $АОМ_{исх}$ (рис. 2). Учитывая, что по данным [3] при увеличении продолжительности эксплуатации ИОМ в промышленном электродиализаторе имеет место рост их влагосодержания, наблюдаемое повышение диффузионных потоков для

всех изучаемых мембран можно объяснить снижением стерических затруднений для диффундирующих частиц, а также ослаблением их взаимодействия с фиксированными группами мембраны [19].

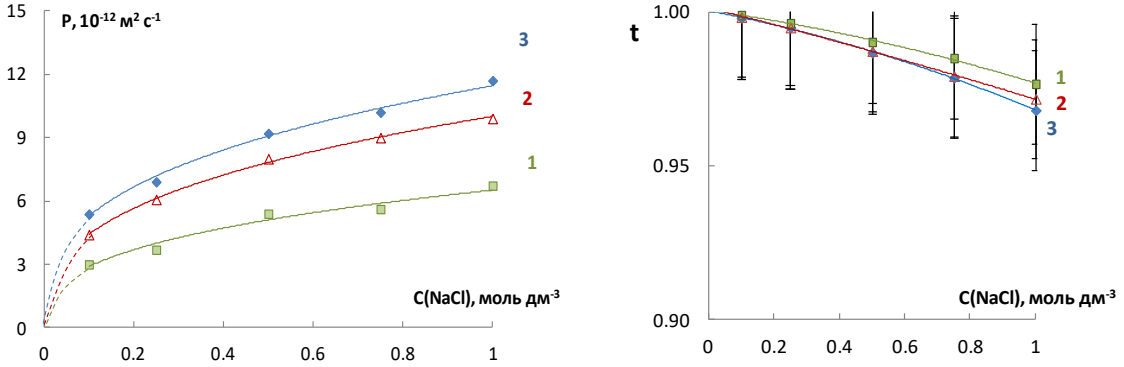
Сравнение диффузионных потоков для исходных мембран $КОМ_{исх}$ и $АОМ_{исх}$ позволяет заключить, что для катионообменных образцов они принимают более высокие значения. Возможной причиной данного эффекта является различие в морфологическом состоянии поверхности сравниваемых мембран. Действительно, в работе [3] с применением сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что поверхность исходной катионообменной мембраны $КОМ_{исх}$ более морфологически неоднородна, чем анионообменной $АОМ_{исх}$, а выход армирующей ткани на поверхность образца и формирование зазоров между тканью и композитом полиэтилен/ионообменник способствует образованию более крупных пор, чем на поверхности $АОМ_{исх}$. Как следствие, это приводит к более высокому влагосодержанию и меньшей селективности $КОМ_{исх}$. Следует отметить, что полученные значения диффузионных потоков сопоставимы с найденными для аналогичных гетерогенных ИОМ в других работах [16, 19, 28, 36]. При этом они почти на два порядка меньше (рис. 2), чем общие потоки ионов натрия и хлорид-ионов при электродиализе [37, 38], что свидетельствует о весьма небольшом вкладе диффузионного переноса в величину $J_{общ}$.

Значения диффузионных потоков для мембран пятилетнего срока использования $КОМ_2$ и $АОМ_2$ оказались близкими между собой и одновременно наиболее высокими (по сравнению с исходными и $КОМ_1$/$АОМ_1$) во всем рассматриваемом концентрационном интервале хлорида натрия. Причинами роста $J_{дифф}$ при длительном использовании мембран в промышленном электродиализаторе по сравнению с исходными образцами $КОМ_{исх}$ и $АОМ_{исх}$ (в Na^+- и Cl^--ионной форме соответственно) может быть растяжение ионообменной матрицы при обработке кальций-, сульфат- и фосфатсодержащих растворов, т.е. сред, содержащих более гидратированные, чем Na^+- и Cl^--ионы (таблица 4) [6, 39]. Кроме того, заметную роль играют токо-температурное воздействие и изменение pH в ходе электродиализа [40, 41], оказывая дополнительное влияние на изменение структурных характеристик ИОМ [33].

Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости P показаны на рис. 3,а и 4,а. Найденные значения P находятся в интервале, характерном для значений этого параметра, определенного в работах [10, 18, 19, 20, 22] для мембран с аналогичными функциональными группами (таблица 1). При этом для всех исследованных ионообменных мембран интегральный коэффициент диффузионной проницаемости увеличивается с ростом концентрации NaCl. Данный эффект характерен для ИОМ в растворах электролитов, ионы которых не являются остатками слабых кислот или оснований [28].

Диффузионная проницаемость мембран увеличивается в следующем порядке: $КОМ_{исх} < КОМ_1 < КОМ_2$; $АОМ_{исх} < АОМ_1 < АОМ_2$, т.е. как для катионо-, так и для анионообменных мембран наблюдается увеличение P с ростом продолжительности их использования в промышленном электродиализаторе при обработке многокомпонентных солевых растворов. Наблюдаемый эффект коррелирует с ростом влагосодержания мембран и развитием дефектности поверхности [3], а также изменением обменной емкости [33].

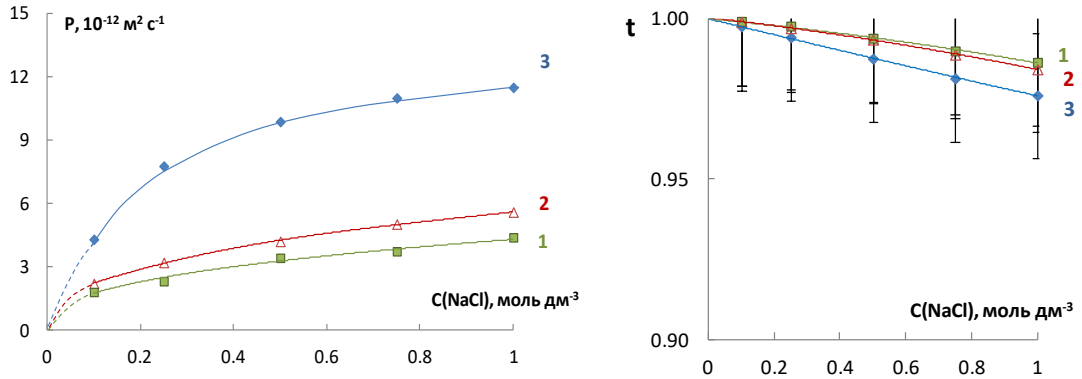
Выявленные закономерности изменения диффузионных характеристик ИОМ можно объяснить с использованием представлений о структурной организации мембран [6, 18], согласно которым дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости зависит от таких



а *б*

Рис. 3. Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости катионообменных мембран в растворах NaCl (*а*) и чисел переноса противоионов в мембранах (*б*): 1 – КОМ$_{исх}$, 2 – КОМ$_1$, 3 – КОМ$_2$

Fig. 3. Concentration dependences of the integral coefficient of diffusion permeability of cation exchange membranes in NaCl solutions (*a*) and the transfer numbers of counterions in membranes (*б*): 1 – CEM$_{prist}$, 2 – CEM$_1$, 3 – CEM$_2$



а *б*

Рис. 4. Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран в растворах NaCl (*а*) и чисел переноса противоионов в мембранах (*б*): 1 – АОМ$_{исх}$, 2 – АОМ$_1$, 3 – АОМ$_2$.

Fig. 4. Concentration dependences of the integral coefficient of diffusion permeability of anion exchange membranes in NaCl solutions (*a*) and the transfer numbers of counterions in membranes (*б*): 1 – AEM$_{prist}$, 2 – AEM$_1$, 3 – AEM$_2$.

структурных параметров, как доля гелевой фазы мембраны (f_1) и доля межгелевого раствора мембраны (f_2). Так, с разбавлением внешнего контактирующего с мембраной раствора концентрация коионов в гелевой фазе мембраны уменьшается в силу Доннановского исключения, что ведет к снижению диффузионной проницаемости. В свою очередь, с увеличением f_2 возрастает объемная доля раствора, эквивалентного внешнему раствору, и это приводит к тому, что диффузионная проницаемость мембран, у которых f_2 выше, увеличивается. Действительно, в нашей работе [33] найдено увеличение параметра f_2 для КОМ$_1$ и КОМ$_2$ в 1.2 и 1.3 раза по сравнению с КОМ$_{исх}$. Для анионообменных мембран АОМ$_2$ отмечен наибольший из всех изучаемых образцов рост доли межгелевого раствора f_2 (почти в два раза в сравнении с АОМ$_{исх}$) [33]. Одной из причин может быть заметное снижение обменной емкости мембран по сравнению с АОМ$_{исх}$ и АОМ$_1$, что приводит к менее значительному исключению коионов из фазы мембраны согласно соотношению Доннана и, как

следствие, к резкому повышению диффузионной проницаемости.

Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в ИОМ в растворах NaCl приведены на рисунках 3,б и 4,б. Числа переноса Na^+ для катионообменных мембран и Cl^- для анионообменных мембран, характеризующие селективность ИОМ, с ростом концентрации пропускаемого раствора хлорида натрия уменьшаются. При концентрациях раствора хлорида натрия 0.1 моль/дм^3 числа переноса противоионов близки к единице для всех образцов исследованных мембран. При более высокой концентрации NaCl (1.0 моль/дм^3) числа переноса принимают значения не менее 0.97±0.02. Это позволяет сделать вывод, что селективность ИОМ даже после длительного использования в промышленном электродиализаторе сохраняется достаточно высокой для продолжения их применения в электромембранном аппарате в режиме обессоливания/концентрирования сточных вод производства комплексных минеральных удобрений. При этом целесообразными являются дополнительные исследования по оценке потоков ионов через мембраны при электродиализе для уточнения причин сохранения достаточно высокой селективности мембран, одной из которых для анионообменных мембран является формирование наноразмерных осадков в поровом пространстве [3, 42]. Данный процесс затрудняет как диффузионный перенос электролита, так и целевой перенос противоионов, а потому приводит к уменьшению эффективности обессоливания/концентрирования в целом.

Заключение

Проведена оценка изменения транспортных характеристик (диффузионных потоков, диффузионной проницаемости, чисел переноса противоионов) ионообменных мембран RalexCM-Pes и RalexAM-Pes после эксплуатации в промышленном электродиализаторе в режиме концентрирования/обессоливания водных солевых растворов – отходов производства комплексных минеральных удобрений. Для катионообменных мембран одного и пяти лет службы диффузионная проницаемость увеличивается в 1.6 и 1.4 раза по сравнению с исходными кондиционированными образцами; для анионообменных мембран одного года службы – в 1.2 раза. Основной причиной такого поведения ионообменных мембран является рост макропористости, который приводит к увеличению влагосодержания и росту влияния вклада межгелевого раствора мембраны в проводимость. Наиболее значительные изменения - увеличение диффузионных потоков хлорида натрия (в 2.7 раза) и диффузионной проницаемости (в 2 раза) – характерны для анионообменных мембран пятилетнего срока службы, что является следствием не только увеличения макропористости, но и уменьшения обменной емкости этих образцов. Для всех рассмотренных мембран имеет место уменьшение селективности, однако значения чисел переноса противоионов даже для мембран пятилетнего срока службы остаются достаточно высокими: не менее 0.97±0.02 для растворов NaCl с концентрацией 1 моль/дм^3.

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. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Kostylev D.V., Tzkhai A.A. *Membranes and Membrane Technologies.* 2019. 1(3): 153-167. https://doi.org/10.1134/S2517751619030077

2. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Goleva E.A., Yatsev A.M., Tzkhai A.A. *Journal of Sur-*

face Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2017. 11(2): 429-436. https://doi.org/10.1134/S1027451017020367

3. Kozaderova O.A., Saranov I.A. *Condensed Matter and Interphases*. 2025. 27(4): 615-629. https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13300

4. Zhaohui Zhang, Yun Liu, Bin Zhao, Junjing Li, Liang Wang, Cong Ma. *Journal of Membrane Science*. 2020. 616: 118567. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118567

5. Lamia Allat, Rachid Delimi, Ahmed Mehellou, *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. 186: 136-148. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.07.042

6. Pismenskaya N., Sarapulova V., Nevakshenova E., Kononenko N., Fomenko M., Nikonenko V. *Membranes*. 2019. 9(12): 170. https://doi. org/10.3390/membranes9120170

7. Khvang S.-T., Kammermeier K. Membrannye protsessy razdeleniya, Khimiya publ., 1981, 464 p. (In Russ.)

8. Gnusin N.P., Kononenko N.A., Parshikov S.B. *Russ. J. Electrochem*. 1994. 30(1): 28.

9. Kononenko N.A., Demina O.A., Loza N.V., Dolgopolov S.V., Timofeev S.V. *Russ. J. Electrochem*. 2021. 57(5): 505-518. https://doi.org/10.1134/S1023193521050062

10. Kozaderova O.A., Kim K.B., Niftaliev S.I., Gadzhiyeva C.S. *Journal of Membrane Science*. 2020. 604: 118081. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118081

11. Larchet C., Auclair B., Nikonenko V. *Electrochimica Acta*. 2004. 49(11): 1711-1717. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.11.030

12. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. Perenos ionov v membranakh. Moskva, Nauka publ.,1996, 390 p. (In Russ.)

13. Nikonenko V.V., Vedernikova E.E., Pismenskaya N.D. Patent RF № 100275, 2010. Rossiiskaya Federatsiya, MPK51 G01N 27/40 (2006.01) Ustroistvo dlya izmereniya diffuzionnykh kharakteristik membran. № 2010121195/28; Zayavl. 25.05.2010; Opubl. 10.12.2010. (In Russ.)

14. Shutkina E.A., Nevakshenova E.E., Pis'menskaya N.D., Mareev S.A., Nikonenko V.V *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2015. 17(4): 566-578. (In Russ.)

15. Kozaderova O.A., Kalinina S.A., Morgacheva E.A., Niftaliev S.I. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(3): 317-325. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3465 (In Russ.)

16. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008; 139(1-2): 3-28. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002

17. Romanyuk N.A., Sharafan M.V., Achoh A.R., Bondarev D.A., Korzhov. A.N., Kurennaya E.V. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024; 24(6): 847-857. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12564 (In Russ.)

18. Sarapulova V.V., Titorova V.D., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. *Membranes and Membrane Technologies.* 2019; 1(3): 168-182. https://doi.org/10.1134/S2517751619030041

19. Bespalova Ya.R., Dobryden S.V., Vasilyeva V.I. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024; 24(5): 744-752. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12513 (In Russ.).

20. Vasilieva V.I., Meshcheryakova E.E., Falina I.V., Kononenko N.A., Brovkina M.A., Akberova E.M. *Membranes and Membrane Technologies*. 2023; 5(3): 139-147. https://doi.org/ 10.1134/s2517751623030083

21. Loza N.V., Kutenko N.A., Kononenko N.A., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E. *Membranes and Membrane Technologies.* 2023; 5(3): 193-208. https://doi.org/10.1134/s2517751623030058

22. Zhelonkina E.A., Shishkina S.V. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*. 2016; 19(9): 132-136. (In Russ.)

23. Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Smagin M.A. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019; 93(7): 1365-1374. https://doi.org/10.1134/S0036024419070288

24. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Bellakhal N., Larchet C., Dammak L., Huguet P., Grande D. *Separation and Purification Technology*. 2011; 80(2): 270-275. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.05.005

25. RALEX® ion exchange membranes https://www.mega.cz/membranes/#what-we-do

26. Niftaliyev S.I., Kuznetsova I.V., Peregoudov Yu.S., Okshin V.V., Melnik A.V., *Ehkologiya i promyshlennost' Rossii*, 2012; 5: 36-39. (In Russ.)

27. Kozaderova O.A., Kim K.B., Niftaliev S.I. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2018; 18(6): 873-883. (In Russ.).

28. Ponomar M.A., Sarapulova V.V., Gorobchenko A.D., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. *Journal of Membrane Science*. 2026. 740: 124990. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2025.124990

29. Gil V.V., Andreeva M.A., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Dammak L. *Petroleum Chemistry*. 2016; 56(5): 440-449. https://doi.org/10.1134/S0965544116050066

30. Yizhak M. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. 1991; 87: 2995-2999.

31. Achoh A.R., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Sharafan M.V., Yaroslavtsev A.B. Electrochemical properties and selectivity of bilayer ion-exchange membranes in ternary solutions of strong electrolytes. *Membranes and Membrane Technologies*. 2021; 3(1): 52-71. https://doi.org/10.1134/S2517751621010029

32. Sarapulova V.V., Pasechnaya E.L., Titorova V.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Apel P.Y. *Membranes and Membrane Technologies*. 2020; 2(5): 332-350. https://doi.org/10.1134/S2517751620050066

33. Kozaderova O.A., Sinyaeva L.A., Khukharkina Ya.S. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025; 25(3): 316-327. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13043 (In Russ.)

34. Kozaderova O.A., Shaposhnik V.A., *Russian Journal of Electrochemistry.* 2004; 40(7): 698-703. https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000035251.04661.f7

35. Nikolaev N.I. Diffuziya v membranakh. Moscow, Khimiya, 1980, 232 p. (In Russ.)

36. Kozaderova O.A. *Sorbtsionnyei khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(4): 539-546. https://doi.org /10.17308/sorpchrom.2023.23/115 (In Russ.)

37. Kozaderova O.A., Kastyuchik A.S., Shaposhnik V.A., Fam Le Na. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2007; 7(5): 811-814. (In Russ.)

38. Kastyuchik A.S., Kozaderova O.A., Dykhnenko L.V., Shaposhnik V.A. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2007; 7(5): 800-803. (In Russ.)

39. Helfferich F. Ion Exchange. McGraw-Hil, London and New York, 1962, 624 p.

40. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Pismenskaya N.D., Nebavskaya K.A. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2014; 88(8): 1293-1299. https://doi.org/10.1134/S0036024414080317

41. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Malykhin M.D., Demina O.A., Kononenko N.A. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2015; 51(7): 627-637. https://doi.org/10.1134/S1023193515070101.

42. Kozaderova O.A. *Nanotechnologies in Russia*. 2018; 13(9-10): 508-515. https://doi.org/10.1134/S1995078018050075.

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

Kozaderova O.A. – 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

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

Статья поступила в редакцию 22.02.2026; одобрена после рецензирования 08.04.2026; принята к публикации 15.04.2026.
The article was submitted 22.02.2026; approved after reviewing 08.04.2026; accepted for publication 15.04.2026.