

УДК 66.081.6

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

© 2024 г. П. Ю. Апель^a, П. М. Бишевели^b, О. В. Бобрешова^c,
И. Л. Борисов^d, В. И. Васильева^c, В. В. Волков^d, Е. А. Грушевенко^d, В. В. Никоненко^{e, *}
А. В. Паршина^c, Н. Д. Письменская^e, И. И. Рыжков^{f, g}, М. В. Шарафан^e, А. Б. Ярославцев^{h, **}

^aОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., 141980, Россия

^bWetsus, European Centre of Excellence for Sustainable Water Technology, The Netherlands

^cВоронежский государственный университет, Воронеж, 394018, Россия

^dИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

^eКубанский государственный университет, Краснодар, 350040, Россия

^fИнститут вычислительного моделирования СО РАН, Академгородок 50-44, Красноярск, 660036, Россия

^gСибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, Россия

^hИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Россия

*e-mail: v_nikonenko@mail.ru

**e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 16.05.2024 г.

После доработки 04.06.2024 г.

Принята к публикации 18.06.2024 г.

Под концентрационной поляризацией (КП) в мембранных системах понимается явление возникновения градиентов концентрации в растворе вблизи поверхности мембраны в результате избирательного переноса некоторых компонентов раствора через мембрану под действием трансмембранных движущих сил. КП сопровождает все типы мембранных процессов, изменяя условия переноса и понижая эффективность процессов разделения: в большинстве случаев происходит снижение общей скорости переноса и рост энергозатрат, а также потеря селективности процесса переноса. В данном обзоре рассматриваются общие закономерности и особенности явления КП в процессах электродиализа, обратного осмоса, нанофильтрации, ультрафильтрации, перапорации, а также в мембранных сенсорных системах и топливных элементах. Рассмотрены фундаментальные основы явления КП и экспериментальные методы его исследования.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, обратноосмотические мембраны, нанофильтрационные мембраны, трековые мембраны, электродиализ, топливные элементы, мембранные реакторы, перапорация, сенсорные системы

DOI: 10.31857/S2218117224030017, **EDN:** MSKEIZ

ВВЕДЕНИЕ

Согласно современным представлениям, концентрационная поляризация (КП) — это явление формирования градиентов концентрации вблизи границ раздела мембрана/раствор (или электрод/раствор) под действием некоторой внешней движущей силы [1, 2]. Изменение концентрационных профилей приводит и к изменению условий протекания транспортных процессов в рассматриваемых мембранных системах. В результате КП возрастает сопротивление переносу, селективность и скорость переноса снижаются, а затраты энергии растут. Этот термин используется как в электро-, так и в баромембранных процессах [3,4]. Причиной возникновения КП

в мембранных системах является то, что проницаемость мембраны по одним компонентам раствора выше, чем по другим. В результате этого задерживаемые вещества концентрируются на границе раствор/мембрана, а концентрация предпочтительно переносимых частиц на этой границе уменьшается. Причиной КП на границах электрод/раствор (которые также могут входить в состав системы, например, топливный элемент) является электродная реакция, приводящая к истощению (или обогащению) приэлектродного раствора (в жидком или газообразном состоянии) в отношении определенного компонента раствора, специфическая сорбция на катализаторе одного из компонентов и др.

Изначально термин “концентрационная поляризация электрода” возник в электрохимии, характеризуя отклонение скачка потенциала в электролитической ячейке от равновесного значения, вызванное протеканием тока. Концентрационная поляризация электрода — это та часть его поляризации, которая возникает в результате изменения концентрации электролита в приэлектродном растворе [5]; данный термин в электрохимии эквивалентен другому термину — “концентрационное перенапряжение” [6]. Однако в настоящее время в мембранной науке термин “концентрационная поляризация” приобрел более общий смысл (далеко не всегда коррелирующий с устоявшимся значением поляризации) — отклонение состояния мембранной системы от равновесия, вызванное действием внешней движущей силы, и оказывающее значимое влияние на процессы переноса через мембрану.

В различных мембранных системах КП проявляется по-разному. В электродиализе (ЭД) с ионообменными мембранами (ИОМ), вследствие различия в значениях чисел переноса ионов в растворе и в мембране, концентрация соли при протекании тока с одной стороны мембраны уменьшается (в камере обессоливания), а в другой увеличивается (в камере концентрирования). При обратном осмосе (ОО), нанофильтрации (НФ) и ультрафильтрации (УФ) концентрация растворенных/взвешенных компонентов в условиях наложения перепада давления растет в камере высокого давления в силу того, что вода уходит через мембрану, тогда как эти компоненты остаются. Однако как при ЭД, так и при ОО (НФ, УФ) у поверхности мембраны

формируется тонкий (порядка сотни мкм) диффузионный слой, изменение которого вдоль течения питающего раствора подчиняется некоторым общим закономерностям.

В обзоре будут рассмотрены как общие закономерности развития КП в различных мембранных процессах, так и особенности, присущие отдельным мембранным системам.

1. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ ОБРАТНОГО ОСМОСА И НАНО/УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

В баромембранных процессах основной движущей силой является трансмембранная разность давлений, под действием которой растворитель проникает через мембрану, а растворенное вещество полностью или частично задерживается ею. В результате растворенное вещество накапливается у поверхности мембраны со стороны сырьевого потока, при этом его концентрация постепенно возрастает. В этом заключается сущность явления концентрационной поляризации в таких процессах [4, 7]. Негативное влияние КП заключается в том, что более высокая концентрация растворенного вещества у поверхности мембраны, C_m (рис. 1а), снижает результирующую движущую силу баромембранного процесса. Последняя в первом приближении равна разности внешнего перепада давления ΔP и перепада осмотического давления, $\Delta \pi$, между растворами, пограничными с мембраной (имеющими концентрации C_m и C_p , рис. 1а). Снижение движущей силы ведет к уменьшению потока

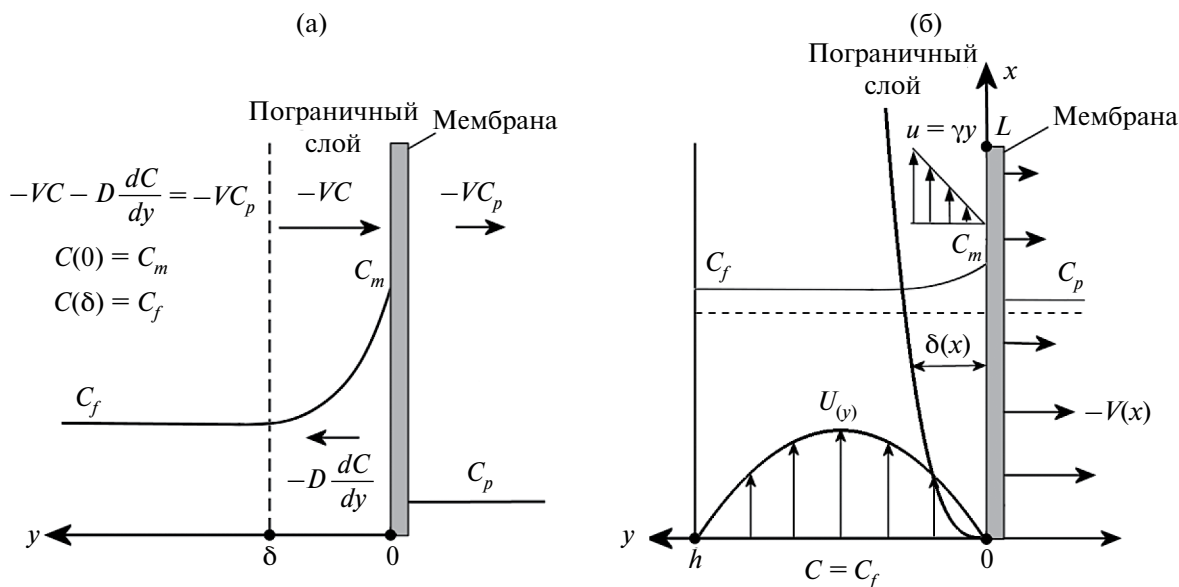


Рис. 1. Схема концентрационной поляризации при постоянной (а) и переменной (б) толщине пограничного слоя (в условиях тангенциальной фильтрации).

очищенного растворителя через мембрану. Кроме того, рост C_m вызывает увеличение диффузии растворенного вещества через мембрану, что обуславливает рост его концентрации C_p в пермеате.

Обзор теоретических и экспериментальных работ, опубликованных до 2001 года в области концентрационной поляризации в процессах ультрафильтрации и обратного осмоса можно найти в [8]. Обзор экспериментальных методов визуализации концентрационной поляризации представлен в [9]. К данным методам относятся спектроскопия электрохимического импеданса, спектроскопия комбинационного рассеяния, лазерно-индуцированная флуоресценция и спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

При концентрационной поляризации изменение концентрации растворенного вещества локализуется внутри диффузионного (пограничного) слоя толщины δ , прилегающего к поверхности мембраны (рис. 1а). Как отмечалось выше, это приводит к снижению потока растворителя вследствие возрастания разности осмотических давлений $\Delta\P$ растворов, разделенных мембраной, а также к увеличению потока растворенного вещества через мембрану, что, в свою очередь, уменьшает его задержание мембраной. В стационарном состоянии конвективный поток растворенного вещества к поверхности мембраны уравнивается суммой его потока через мембрану и диффузионного потока от поверхности мембраны в объем раствора. Это соотношение с соответствующими граничными условиями (рис. 1а) дает следующее выражение для концентрации у поверхности мембраны:

$$C_m = (C_f - C_p) \exp(V/k) + C_p, \quad (1)$$

где C_f – концентрация в сырьевом потоке (называемом также питающим раствором), C_p – концентрация в пермеате, V – объемный расход (скорость потока) жидкости через мембрану, $k = D/\delta$ – коэффициент массопереноса, D – коэффициент диффузии растворенного вещества в растворе. Поток растворенного вещества через мембрану дается формулой $J = C_p V$. Если последнее полностью задерживается мембраной ($C_p = 0$), то из (1) получаем

$$\frac{C_m}{C_f} = \exp(V/k). \quad (2)$$

Отношение C_m/C_f называется модулем концентрационной поляризации.

Скорость потока через мембрану определяется соотношением

$$V = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \Pi), \quad (3)$$

где L_p – жидкостная проницаемость мембраны (л/м² час бар), σ – коэффициент отражения.

Используя выражение для разности осмотических давлений (например, для идеального раствора бинарной 1:1 соли $\Delta \Pi = 2RT(C_m - C_p)$), из соотношений (1) и (3) можно определить концентрацию у поверхности мембраны при заданных значениях ΔP , C_f , C_p . Концентрация в пермеате определяется заданием задержания $R = 1 - C_p/C_m$.

Из соотношений (1) и (3) следует, что при увеличении разности давлений растут скорость потока и концентрация вблизи мембраны, что, в свою очередь приводит к росту разности осмотических давлений, которая частично компенсирует приложенную разность давлений. Для низкомолекулярных соединений зависимость осмотического давления от концентрации является линейной (закон Вант-Гоффа), в то время как для высокомолекулярных соединений эта зависимость является степенной, что приводит к достаточно быстрому возрастанию осмотического давления с ростом концентрации. В этом случае с увеличением разности давлений ΔP скорость потока V через мембрану практически перестает зависеть от ΔP и достигает своего предельного значения, зависящего от концентрации в сырьевом потоке. С увеличением последней предельная скорость потока уменьшается. Такое поведение характерно для процесса ультрафильтрации [4]. Равенство $\Delta P = \sigma \Delta \Pi$ соответствует полному торможению потока ($V = 0$).

Выражения (1) или (2) получены в предположении, что толщина пограничного слоя δ и, следовательно, коэффициент массопереноса k не изменяются вдоль поверхности мембраны. Однако, в случае тангенциальной фильтрации (рис. 1б) толщина пограничного слоя $\delta(x)$ растет в направлении сырьевого потока, движущегося вдоль поверхности мембраны со средней скоростью U . Показано [10,11], что задачу о течении смеси в канале с пористой стенкой можно свести к приближенному решению Левека задачи Гретца о конвективном течении жидкости в трубе с заданной температурой на входе и постоянной температурой на непроницаемой стенке, в результате чего для коэффициента массообмена получается выражение

$$k = \alpha \left(\frac{\gamma D^2}{x} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Здесь γ – скорость сдвига вблизи поверхности мембраны и $\alpha = 0.538$. Например, для параболического профиля скорости в плоском канале толщины h над мембраной $\gamma = 6U/h$. В предположении независимости величины γ и концентраций в выражениях (1) или (2) от расстояния вдоль поверхности мембраны (что справедливо при $V \ll U$), эти выражения можно переписать для средней скорости потока $\bar{V}$ через мембрану со средним коэффициентом массопереноса $\bar{k} = \bar{\alpha}(\gamma D^2/L)^{1/3}$,

где L — длина мембраны и $\bar{\alpha} = 0.807$. Корреляция между указанными величинами для плоского канала с ламинарным течением с произвольной средней скоростью U может быть также выражена с использованием числа Шервуда $Sh = \bar{k} d_h/D$ [4,7]:

$$Sh = 1.85(ReSc d_h/L)^{1/3}, \quad (5)$$

где d_h — эквивалентный гидравлический диаметр (для плоского канала $d_h = 2h$), $Re = Ud_h/\nu$ — число Рейнольдса, $Sc = \nu/D$ — число Шмидта, ν — кинематическая вязкость раствора. Заметим, что данная корреляция не учитывает зависимость коэффициента массообмена от скорости потока V через мембрану (в тепловой задаче Гретца стенка поддерживается при постоянной температуре и является непроницаемой). Корреляции для коэффициента массопереноса (числа Шервуда) в условиях ламинарного и турбулентного потоков для различной геометрии каналов можно найти в [7, 12].

В работе [13] была предложена модель концентрационной поляризации при тангенциальной фильтрации в плоском и цилиндрическом каналах, а также в канале с радиальным течением с учетом потока раствора через мембрану. С помощью автомодельных решений обобщены корреляции для числа Шервуда вида (5) на случай зависимости от числа Пекле $Pe = Vd_h/D$, определяемого скоростью потока V через мембрану. Показано, что эти корреляции позволяют успешно описать экспериментальные зависимости потока от трансмембранной разности давлений для процессов обратного осмоса и ультрафильтрации. Корреляция для числа Шервуда, учитывающая поток через границы плоского канала, была также предложена в работе [14] на основе численного решения двумерных уравнений Навье-Стокса и переноса массы. В дальнейшем авторы обобщили эту корреляцию на случай бинарных и тернарных растворов с многозарядными ионами для процессов нанофильтрации и обратного осмоса [15].

Связь между концентрацией на поверхности мембраны и потоком для плоского канала с проницаемыми стенками (мембранами) теоретически исследовалась в работе [16] в форме зависимости $\Gamma(\xi)$, где $\Gamma = C_m/\bar{C} - 1$ и $\xi = V^3 x/\gamma D^2$. Здесь $\bar{C}$ — среднеобъемная по сечению канала концентрация (полный молярный поток массы, отнесенный к объемному потоку). На основании анализа численных расчетов предложено приближенное выражение для указанной зависимости (в частности, $\Gamma \approx \beta \xi^{1/3}$ и $\bar{C} \approx C_f$ при $\xi \ll 0.02$). Данный подход применялся для описания концентрационной поляризации в процессе обратного осмоса с учетом неравномерности потока вдоль мембраны и частичного задержания соли [17].

В работе [18] предложена модель концентрационной поляризации в растворе не взаимодействующих частиц с учетом возможности формирования слоя осадка на поверхности мембраны. Введено понятие фильтрационного числа $N = 4\pi a^3 \Delta P/3k'T$, где a — радиус частицы и k' — постоянная Больцмана, T — температура. Установлено, что при превышении этим числом критического значения возникает образование слоя осадка на поверхности мембраны. Показано, что зависимость потока через мембрану от разности давлений определяется сопротивлением мембраны, сопротивлением поляризационного слоя и сопротивлением слоя осадка при малых, средних и высоких давлениях соответственно. Однако, сравнение данной модели с моделью на основе уравнений (1), (3) для процесса обратного осмоса показало, что последняя лучше описывает экспериментальные данные [19].

Модель, учитывающая влияние электромиграции на распределение ионов в пограничном слое в результате концентрационной поляризации, была предложена в работе [20]. Полученные формулы обобщают уравнение (2) путем введения дополнительного экспоненциального множителя, зависящего от проницаемости мембраны по ионам раствора.

Влияние упрощающих предположений об отсутствии ($C_m/C_f = 1$) или наличии ($C_m/C_f = \beta = \text{const} > 1$) концентрационной поляризации, а также использовании соотношения (2) для модуля C_m/C_f на определяемые на основе экспериментальных данных значения проницаемости обратноосмотических мембран по воде и соли исследовалось в [21]. Результаты сравнивались со случаем без упрощающих предположений. Показано, что упрощения приводили к наибольшим ошибкам в проницаемости по воде при низких давлениях и в проницаемости по соли при высоких давлениях.

Простая модель для описания влияния заряда обратноосмотических мембран на задержание соли с учетом концентрационной поляризации была предложена в [22]:

$$R = 1 - \frac{P}{V} \left[\sqrt{\left(\frac{C}{C_f} \right)^2 + \exp\left(\frac{2V}{k} \right)} - \frac{C}{C_f} \right], \quad (6)$$

где P характеризует проницаемость мембраны по соли, а C — отношение объемной плотности заряда к стерическому коэффициенту. С помощью модели (6) был охарактеризован ряд коммерческих обратноосмотических мембран на основе экспериментальных данных по задержанию и потоку. Часть из них продемонстрировали эффект заряда на задержание соли, который выражался в снижении последнего с ростом концентрации.

2. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Многообразие электромембранных процессов

Основное функциональное свойство ионообменных мембран — это селективность в отношении переноса противоионов: катионообменные мембраны (КОМ) селективно переносят катионы, а анионообменные мембраны (АОМ) — анионы. Причиной селективности является наличие фиксированных отрицательных зарядов в КОМ и фиксированных положительных зарядов в АОМ. Наиболее важным приложением ИОМ является ЭД — процесс, при котором из питающего раствора получают одновременно обессоленный и концентрированный растворы [3]. В 60-х — 90-х годах основным применением ЭД являлось опреснение солоноватых вод [23]. Хотя обратный осмос является более широко применяемым методом для опреснения [23, 24], в некоторых случаях масштабы опреснения методом ЭД были значительными: в работе [25] описана ЭД станция, дающая питьевую воду для региона Барселоны. Использование реверсивного ЭД позволило избежать осадкообразования и добиться высокой степени извлечения воды (>90%). В последние годы опреснение с использованием ЭД получило новый толчок в связи с появлением моновалентно-ионселективных мембран [26, 27], дающих возможность избежать осадкообразования труднорастворимых солей путем исключения многозарядных ионов в тракте концентрирования ЭД аппарата без реверсирования тока и конвективных потоков [28–31]. Важным приложением ЭД являлось (и является) концентрирование морской воды для получения поваренной соли [3]. Использование ЭД для концентрирования растворов электролитов значительно расширилось; наиболее интересным представляется гибридная технология, в которой ОО используется для получения обессоленной воды и предварительного концентрирования (до примерно 1 М), а дальнейшее концентрирование (вплоть до 4 М) осуществляется с помощью ЭД [24]. Использование ЭД для концентрирования рассола прежде, чем его отправлять в кристаллизаторы и испарители позволяет существенно сократить энергозатраты при получении твердых солей [32] и таким образом достичь нулевого сброса (Zero Liquid Discharge) в производственных циклах водоподготовки, что является экономически выгодным [33–36].

Широкой областью приложений ЭД является переработка сточных вод [37–39], деминерализация пищевых продуктов, молочной сыворотки [40–42], соков, вин [43–46] и других приложений [47, 48], в которых электрическая энергия расходуется на перенос ионов в мембранной системе, приводящий к разделению ионных и молекулярных

компонентов раствора, иногда с участием химических реакций [49], то есть в общем случае к росту химической энергии системы. В последние 20 лет все большее внимание уделяется процессам преобразования химической энергии исходных растворов в электрическую [50]; важнейшим процессом такого рода является генерирование электричества в топливных элементах, в особенности, при окислении водорода кислородом [51, 52]. В данном разделе будут рассмотрены процессы КП при электролизе растворов сильных электролитов, в разделе 4 — аналогичные процессы, осложненные протеканием химических реакций.

Основы теории КП в ЭД процессах: предельный ток и толщина диффузионного слоя

КП при ЭД возникает из-за того, что числа переноса ионов сорта i в растворе, t_i^s , и в мембране, t_i^m , отличаются по величине [53, 54]. Плотность потока ионов в диффузионном слое, J_i^s , и в мембране, J_i^m , удобно записать в виде [55]:

$$J_i^s = -D \frac{dc_i}{dx} + \frac{j t_i^s}{z_i F}, \quad J_i^m = -P^* \frac{dc_i}{dx} + \frac{j t_i^m}{z_i F}, \quad (7), (8)$$

где j — плотность тока, z_i — зарядовое число иона i , F — число Фарадея, D — коэффициент диффузии электролита в растворе, P^* — дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны. В мембране используется концентрация ионов c_i в так называемом виртуальном растворе (гипотетический электронейтральный раствор, находящийся в локальном равновесии с малым объемом мембраны в точке с координатой x). Такой подход позволяет применять в расчетах значения $P^*(c)$, измеренные непосредственно в эксперименте [56], причем использование $P^*(c)$ совместно с экспериментальными значениями удельной электропроводности мембраны, дает возможность рассчитать t_i^m [55, 57] с приемлемой точностью, например, для моделирования процесса концентрирования электролитов [57].

Так как в бинарном растворе t_i^s близок к 0.5, а в мембране t_i^m для противоионов близко к единице, то сразу после подачи напряжения поток противоионов в мембране (например, поток катионов в КОМ $J_+^m = j t_+^m / z_+ F$ (рис. 1а)) будет примерно в два раза больше, чем их поток в растворе $J_+^s = j t_+^s / z_+ F$, так как в растворе ионы переносятся только электромиграцией. Дисбаланс электромиграционных потоков ионов i в мембране и в растворе вызовет снижение их концентрации у поверхности мембраны и появление потока диффузии из объема раствора к поверхности (рис. 2).

Если плотность тока не слишком велика, то диффузионный перенос способен восстановить равенство суммарных потоков ионов в диффузионном слое и в мембране при значении приповерхностной концентрации c_+^s существенно большей 0.

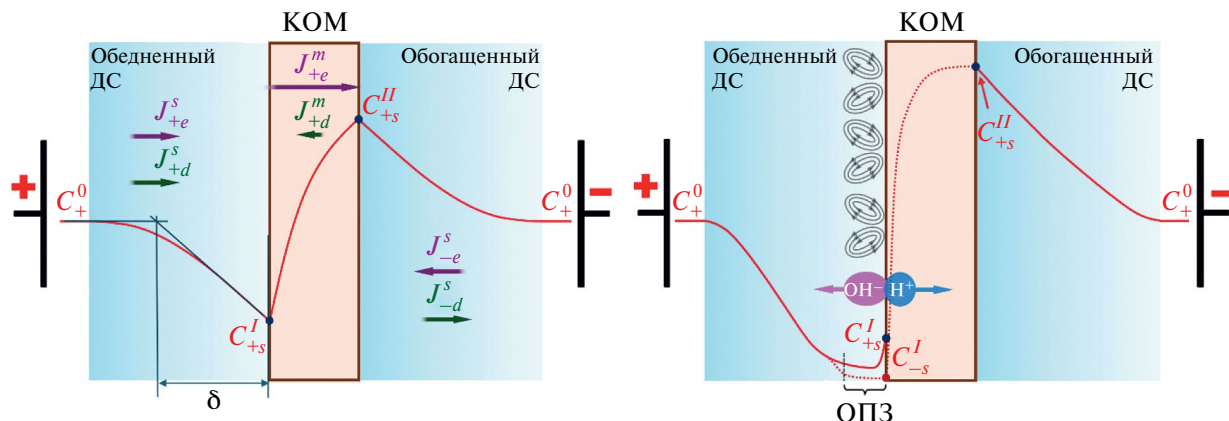
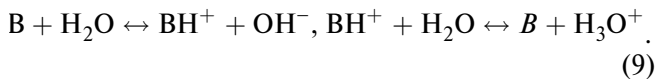


Рис. 2. Схема концентрационных профилей в КОМ и в прилегающих диффузионных слоях (ДС) при протекании допредельного тока (а) и сверхпредельного тока (б). Показана область пространственного заряда (ОПЗ) и электроконвективные вихри, а также диссоциация молекул воды. J_{ie} and J_{id} – электромиграционный и диффузионный потоки ионов i . δ – толщина нернстовского диффузионного пограничного слоя.

Стационарное состояние достигается без необходимости появления дополнительных к электро-диффузии механизмов переноса. При плотности тока, называемой предельной, j_{lim} , такое состояние достигается, когда c_+^s становится много меньше концентрации электролита в объеме перемешиваемого раствора c_+^0 (рис. 2). Если $j > j_{\text{lim}}$, то стационарное состояние достигается лишь вследствие появления дополнительного механизма переноса тока. Таковым может быть электроконвекция (ЭК) и/или генерация H^+/OH^- ионов. ЭК представляет собой явление переноса жидкости под действием электрической силы, приложенной к ОПЗ обедненного раствора [58] у ион-селективной поверхности (рис. 26) [59–61]. ЭК формирует парные микровихри, которые облегчают доставку “свежего” раствора к поверхности мембраны и эвакуацию от нее обедненного раствора. Генерация ионов H^+/OH^- поставляет в примембранный раствор новых носителей заряда. Значимая скорость этого процесса достигается при каталитическом участии функциональных групп ИОМ в диссоциации воды. Например, при наличии в анионообменной мембране групп В, способных протонироваться, в ней протекают следующие реакции [62–64]:



Оба эффекта (называемых сопряженными эффектами КП) способствуют снижению во времени скачка потенциала в мембранной системе, что является необходимым условием для достижения стационарного состояния.

Предельная плотность тока может быть рассчитана аналитически для двух геометрий мембранной системы: в плоском канале с параллельными мембранами без сепаратора и в системе с вращающимся мембранным диском (ВМД). Замечательно,

что природа концентрационной поляризации в электромембранных и баромембранных системах с каналами, сформированными параллельными мембранами без сепаратора, едина, – в том смысле, что в обоих случаях закономерности развития концентрационных профилей с увеличением расстояния от входа в канал определяются конвективно-диффузионным переносом. Поэтому уравнение (5) в разделе 1, описывающее в критериальных переменных скорость переноса растворенного вещества через диффузионный слой в баромембранных процессах, оказывается справедливым и для предельной скорости массопереноса в процессах электродиализа. Как указано в разделе 1, данное уравнение было получено Левеком [10] при моделировании конвективного теплообмена. С учетом особенностей переноса в электромембранных системах формула (5) приобретает вид [58]:

$$j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = \frac{FDc_0}{h(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{h^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} \right], \quad (10)$$

где D – коэффициент диффузии электролита; c_0 – концентрация электролита на входе в канал обессоливания; h – межмембранное расстояние; V_0 – средняя линейная скорость течения раствора в канале длиной L ; F – число Фарадея; T_1 и t_1 – числа переноса противоионов в мембране и растворе, соответственно.

Для ВМД выполняется уравнение Левича [65, 66]

$$j_{\text{lim}} = 0.62 \frac{FD^{2/3} c_0 \omega^{1/2}}{(T_1 - t_1) \nu^{1/6}}, \quad (11)$$

где ν – коэффициент кинематической вязкости жидкости, $\omega = \pi n_r / 30$ – угловая скорость вращения диска, n_r – число оборотов в минуту.

Независимо от геометрии системы, сведение конвективной диффузии к одномерной электродиффузии, когда скорость течения жидкости приравняется к нулю на поверхности мембраны, приводит к уравнению Пирса [67]:

$$j_{\text{lim}} = \frac{FDc_0}{(T_1 - t_1)\delta}, \quad (12)$$

где δ — толщина диффузионного пограничного слоя, геометрически определяемая по точке пересечения касательных, проведенных к концентрационному профилю у поверхности мембраны и в объеме раствора (рис. 2а). Величина δ часто рассматривается как количественная характеристика. От δ зависит предельная плотность тока (уравнение (12)), а отношение j / j_{lim} определяет значение концентрации ионов $c_{\text{is}}^{I,II}$ у поверхности мембраны [55]. В свою очередь, значения $c_{\text{is}}^{I,II}$ определяют сдвиг скачка потенциала от своего равновесного значения, что и является “концентрационной поляризацией” в узком электрохимическом смысле (см. Введение).

Приравнивание правых частей уравнений (10), (11) и (12) позволяет получить следующие уравнения для двух указанных выше геометрий, соответственно:

$$\delta = 0.68h \left(\frac{LD}{h^2 V_0} \right)^{1/3}, \quad \delta = 1.61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}. \quad (13)$$

Сопряженные эффекты КП при ЭД

Как упомянуто выше, каталитическая диссоциация воды и электроконвекция являются основными сопряженными эффектами КП (рис. 3). Оба эффекта развиваются при достижении предельной плотности тока состояния в электромембранных системах и прогрессируют по мере увеличения тока.

Теория переноса ионов и воды в мембранных системах с учетом электроконвекции основывается на 2D или 3D системе уравнений Нернста—Планка—Пуассона—Навье—Стокса [54, 68–74]. Авторы [68], [70], [75] [76, 77] теоретически описали вольтамперную характеристику ИОМ, причем разработанные модели позволили учесть сверхпредельный перенос ионов соли и описать колебания тока/потенциала, вызванные электроконвективными вихрями. Теоретический анализ хронопотенциограмм ИОМ с учетом электроконвекции дан Рубинштейном и Зальцманом [78] и другими авторами [79], [80]. В частности, показано, что при $j > j_{\text{lim}}$ развитие ЭК в рассматриваемой системе позволяет на порядок снизить стационарное значение скачка потенциала [80].

Что касается каталитической диссоциации воды, то этот процесс может влиять на условия переноса ионов через мембрану несколькими способами [81]: (i) вновь возникшие ионы H^+ и OH^- могут снизить селективность переноса противоионов соли через мембрану [82]; (ii) эти ионы увеличивают скорость диффузии ионов соли из объема раствора к поверхности мембраны (эффект экзальтации) и (iii) появление этих ионов в ОПЗ снижает интенсивность электроконвекции [83–85].

Антагонизм электроконвекции и генерации ионов H^+/OH^-

Имеется много экспериментальных свидетельств того, что явления электроконвекции и генерации ионов H^+/OH^- взаимосвязаны. На рис. 4 представлено сравнение парциальных плотностей тока через катионообменные мембраны МК-40 и МК-41, измеренных с использованием вращающегося мембранного диска в одних и тех же гидродинамических условиях (при 100 оборотах в минуту) и при одной и той же концентрации

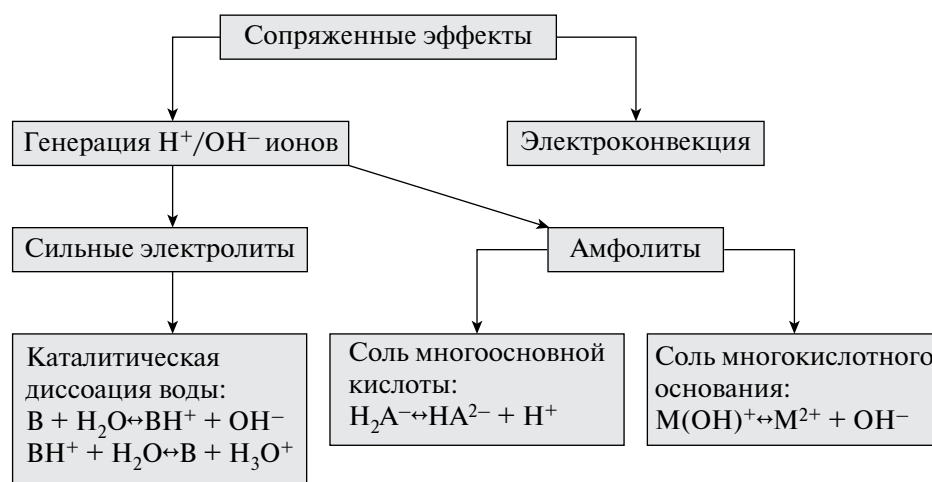


Рис. 3. Схема основных процессов, инициированных явлением КП в сверхпредельных токовых режимах.

(0.001 М) раствора NaCl. Видно, что при заданном скачке потенциала скорость генерации ионов H^+ и OH^- существенно больше в случае МК-41 (рис. 4а). При этом парциальная плотность тока ионов Na^+ через МК-41 ниже, чем через МК-40. Обе мембраны являются гетерогенными с близкой морфологией поверхности. Причина, видимо, состоит в том, что МК-41 содержит фиксированные фосфорнокислотные группы, которые проявляют высокую каталитическую активность в отношении генерации ионов H^+ и OH^- [63]. Ионы OH^- , генерируемые у поверхности КОМ, мигрируют в ОПЗ обедненного раствора с положительным объемным зарядом (рис. 2б). Это приводит к снижению заряда этой области и, как следствие, к уменьшению электродвижущей силы, вызывающей электроконвекцию [86]. Фиксированными группами в МК-40 являются сульфогруппы с низкой каталитической активностью в отношении диссоциации молекул воды [62, 63, 87]. Расчет эффективной толщины диффузионного слоя, δ , показывает, что в случае мембраны МК-40 происходит более значительное снижение δ , чем в случае МК-41, что указывает на более интенсивную электроконвекцию в первом случае. Таким образом, интенсивная генерация ионов H^+ и OH^- (имеющая место в случае МК-41) подавляет электроконвекцию.

В то же время имеются работы, показывающие, что модификация поверхности мембраны, приводящая к росту ЭК, снижает скорость генерации ионов H^+/OH^- [88,89]. Происходит это вследствие того, что ЭК микровихри доставляют к поверхности мембраны “свежий” раствор со сравнительно высокой концентрацией электролита, что снижает скачок потенциала и устраняет причину для диссоциации воды — низкую концентрацию ионов соли у поверхности мембраны: по оценке [90], значимая диссоциация воды начинается при достижении

критической концентрации электролита 10^{-5} моль/л у поверхности мембраны.

Достаточно большое число работ направлено на модификацию ИОМ, которая способствует росту ЭК и снижению генерации ионов H^+ и OH^- . Для интенсификации ЭК на поверхности ИОМ создают электрически [73, 76, 91–94] и геометрически [60, 61, 73, 78, 95–97] неоднородную поверхность. В то же время стараются снизить каталитическую диссоциацию воды путем уменьшения концентрации каталитически активных в отношении диссоциации воды фиксированных групп в приповерхностном слое ИОМ [63, 98]. Снижению нежелательных эффектов КП посвящены и многие работы, направленные на совершенствование сепараторов (сепараторов) [99, 100].

Действительно ли, как принято считать, КП всегда вызывает нежелательный рост сопротивления переносу и снижение его селективности? Это верно, если на систему действует только одна движущая сила. В электромембранных системах такой силой является градиент потенциала. Градиент концентрации всегда направлен таким образом, что поток диффузии снижает целевой электромиграционный поток. Однако если на систему наложены две внешние силы, то возможна ситуация, когда градиент концентрации вызывает поток, сопоставимый с результирующим потоком иона. Такая ситуация описана в работе [101]. Катионы смешанного раствора хлоридов лития, калия и натрия разделяются с помощью электробаромембранного (ЭБМ) метода с трековыми мембранами (метод известен также как противоточная электромиграция [102]). Состав растворов слева и справа от мембраны идентичен. Электрическое поле и перепад давления накладываются таким образом, что миграционный поток лития (J_c) примерно в два раза меньше его противонаправленного

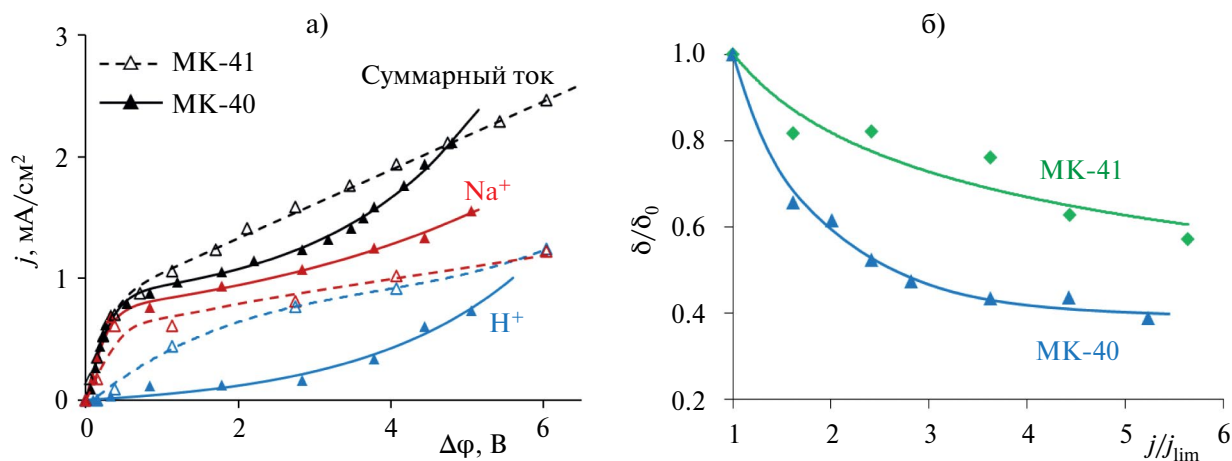


Рис. 4. а) Зависимость суммарной плотности тока и парциальных плотностей токов ионов H^+ и Na^+ для мембран МК-40 и МК-41 в 0.001 М растворе NaCl; б) Зависимость толщины диффузионного слоя от суммарной плотности тока. Маркеры — экспериментальные данные; линии — линии тренда.



Рис. 5. Схематичное изображение составляющих потоков ионов лития через трековую мембрану при разделении катионов методом ЭБМ.

конвективного потока (J_c), при этом поток диффузии (J_d), возникающий вследствие КП, направлен в ту же сторону, что и конвективный поток (рис. 5). Таким образом поток диффузии оказывается сонаправленным с результирующим потоком лития (J_{tot}), то есть он увеличивает перенос целого иона. Результирующие потоки калия и натрия направлены в сторону, противоположную переносу лития. В данном случае можно одновременно обогащать один из растворов, контактирующих с мембраной, по литию, а другой — по калию и натрию.

Конвективный перенос ионов через трековую мембрану позволяет поднять величину предельного тока в разы, что дает возможность получать парциальные токи ионов выше j_{lim}^{lev} [101]. Конечно, этот эффект не имеет значения, если задачей является обессоливание или концентрирование ионов. Однако для разделения ионов одного знака заряда это обстоятельство является значимым и определяет конкурентные преимущества метода ЭБМ [102, 103].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КП В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

Экспериментальное изучение КП, в частности, количественное определение параметров диффузионного слоя, контролируемого КП, необходимо для понимания механизма процессов переноса в электрохимических системах и для инженерных расчетов. Нернстовская толщина диффузионного слоя (δ), определенная по точке пересечения касательных к концентрационному профилю, как указано в разделе 2, представляет собой важную характеристику электрохимических систем.

Экспериментальная оценка толщины диффузионного слоя δ на границе электрод (или мембрана)/раствор при разных плотностях тока представляет собой непростую задачу. Методы и способы нахождения δ описаны в монографиях [104–107]. Наиболее распространенным и доступным является метод вольтамперометрии, позволяющий экспериментально определить предельную плотность тока i_{lim} и затем рассчитать δ из известного уравнения Пирса (12):

$$\delta = \frac{FDc_0}{(T_1 - t_1)j_{lim}}. \quad (14)$$

В мембранных системах при токах, меньших и равных предельному, толщина диффузионного слоя может быть оценена методом вращающегося мембранного диска [66, 108] и расчетом по формуле Левича (13). При малых токах для этой цели используют данные хронопотенциометрии [109, 110] и электрохимической импедансной спектроскопии [111–114]. В настоящее время электрохимическая импедансная спектроскопия интенсивно развивается теоретически и экспериментально в области изучения свойств электромембранных систем, в частности, оценки величин толщины диффузионного слоя в широком диапазоне токов. В работе [113] предложена модель низкочастотного спектра импеданса гетерогенной монополярной ионообменной мембраны, окруженной двумя диффузионными слоями. Измерения импеданса в специально разработанной электрохимической ячейке и обработка результатов с помощью численного моделирования позволяют рассчитать величину δ как функцию плотности поляризующего тока [113] и построить распределение концентраций вблизи электрически неоднородной поверхности ИОМ. Известны способы определения величины δ в мембранных системах с помощью подвижных электродов [115] и других методов [116]. Следует отметить, что традиционные методы позволяют определить усредненные по высоте мембраны величины δ .

Эффективным инструментом для экспериментального определения области концентрационных изменений в растворе на границе с мембраной являются методы визуализации с помощью спектроскопии комбинационного рассеивания [117], шлирен-методом по изменению показателя преломления [118], использования рН-индикаторов [119] и флуоресцирующих [120] или других [121–124] трасирующих частиц. Указанные методы позволяют получать надежные данные для полной толщины диффузионного слоя δ_{tot} , захватывающей всю область изменения концентрации вблизи межфазной границы.

К прямым экспериментальным методам измерения толщины диффузионного слоя в мембранных системах относятся лазерная и голографическая интерферометрии [125–128]. Динамический локально-распределительный анализ растворов методом интерферометрии позволяет визуализировать и измерять концентрационные поля на границе с электродом или мембраной на разных координатах по их высоте. Это дает возможность получить корректную информацию о структуре и локальных размерах диффузионного слоя в широком диапазоне плотностей тока на разном расстоянии от входа в канал электрохимической ячейки разной конфигурации [129, 130]. Интерферограмма

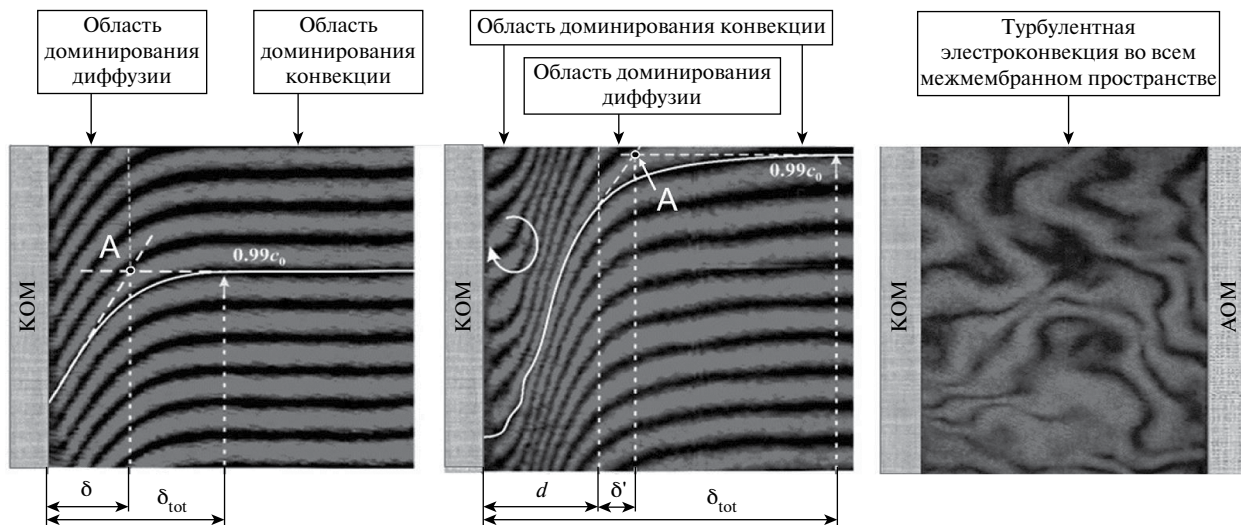


Рис. 6. Интерферограммы, отображающие концентрационные профили и структуру диффузионного слоя в растворе хлорида натрия на границе с катионообменной мембраной МК-40 (а, б) и в камере электродиализатора, образованной мембранами МК-40 и МА-40 (в) при допредельной $j = 0.5 j_{\text{lim}}$ (а), сверхпредельных $j = 2 j_{\text{lim}}$ (б) и $j = 10 j_{\text{lim}}$ (в) плотностях тока. δ_{tot} – полная толщина ДПС; δ – нернстовская толщина диффузионного слоя при $j < j_{\text{lim}}$; δ' и d – толщины области с доминирующим диффузионным механизмом переноса ионов и области конвективной неустойчивости, соответственно, возникающие при $j > j_{\text{lim}}$. Адаптировано из [133].

раствора на границе с мембраной/электродом представляет собой реальное концентрационное поле в масштабе, который определяется предварительной градуировкой. Схема, методы получения и декодирования интерферограмм описаны в [131].

Так как интерферограммы, градуированные по эталонам длины, показывают нелинейность распределения концентрации внутри диффузионного слоя, толщина диффузионного слоя Нернста δ экспериментально определяется как расстояние от межфазной границы до точки пересечения касательных к концентрационному профилю на границе раздела фаз и в глубине раствора (рис. 6а). Концентрация внутри диффузионного слоя асимптотически приближается к начальной концентрации раствора. Обычно в классической электрохимии в качестве полной толщины диффузионного слоя принимается расстояние от межфазной поверхности до точки в растворе с концентрацией $0.99C_0$ [132].

Отметим, что в середине канала при малых расстояниях от входа существует область, в которой не наблюдаются концентрационные изменения (рис. 6а, б). При больших токах или расстояниях от входа диффузионные слои увеличиваются до тех пор, пока не происходит их перекрытие. После этого максимальная концентрация в потоке изменяется и исчезают области пространства, где не происходит изменение концентраций, а само понятие диффузионного пограничного слоя теряет смысл.

В области токов выше предельного значения, $j > j_{\text{lim}}$, методом лазерной интерферометрии

впервые было установлено влияние на структуру и размеры диффузионного слоя электроконвективной неустойчивости, возникающей непосредственно у границы мембрана-раствор [131]. Ее возникновение вызывает колебания концентрационного профиля и соответствует образованию нестационарной области толщиной d внутри стационарного диффузионного слоя. При этом электроконвективное перемешивание устраняет градиент концентрации ионов соли в пограничном растворе. Таким образом, диффузионный слой отходит на расстояние d от границы с мембраной и перестает быть пограничным (рис. 6б).

В этом случае толщину диффузионного слоя Нернста δ , согласно [133], находят пересечением касательных к стационарной части профиля концентрации, проведенных на границе области конвективной неустойчивости толщиной d и зоны устойчивого концентрационного распределения. Размер области электроконвективной неустойчивости d определяют как расстояние от поверхности мембраны до точки в растворе, на котором интерференционная полоса и, соответственно, концентрационный профиль имели нестационарный, колебательный характер [134].

Верификация предложенного подхода определения толщин структурных составляющих полного диффузионного слоя была проведена путем сравнения экспериментальных данных с результатами расчетов с использованием двумерной “базовой” модели переноса ионов и воды в электродиализной ячейке с учетом электроконвекции, разработанной Уртенковым и др. [70]. Точки на рис. 7 показывают

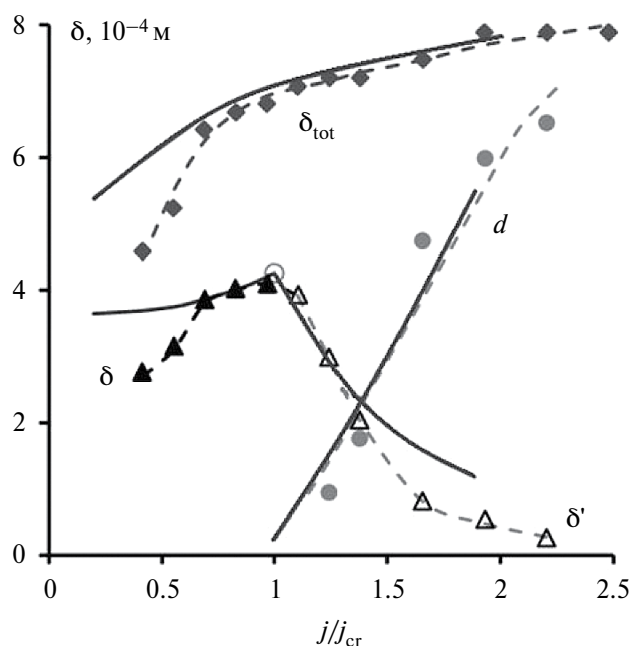


Рис. 7. Зависимость толщин различных структурных областей полного диффузионного слоя от плотности тока, нормированной на ее критическое значение j_{cr} , соответствующее возникновению неустойчивой электроконвекции по механизму Рубинштейна — Зальцмана [78]. Результаты отвечают сечению на расстоянии $y = 2.7$ см от входа в канал электродиализатора. Точки — экспериментальные данные, полученные путем обработки концентрационных профилей, измеренных методом лазерной интерферометрии, пунктирные линии — линии тренда. Сплошные кривые рассчитаны с помощью “базовой” 2D модели [70]. Адаптировано из [133].

экспериментальные значения, найденные из интерферограмм, кривые рассчитаны теоретически. С ростом плотности тока соотношения величин структурных составляющих полного диффузионного слоя изменяются (рис. 7).

Полная толщина диффузионного слоя δ_{tot} возрастает с ростом плотности тока/напряжения. Толщина нернстовского диффузионного слоя δ при $i < i_{lim}$ также возрастает с ростом тока. Однако далее при $i > i_{lim}$ внутри диффузионного слоя, ограниченного точкой пересечения касательных к концентрационному профилю (точка А на рис. 6а и 6б), появляется область электроконвективной неустойчивости толщиной d . В этой области наблюдаются осцилляции концентрационных профилей во времени, вызванные, по-видимому, электроконвективными микровихрями, которые перемешивают раствор внутри этой области [133]. По мере роста области электроконвективной неустойчивости область доминирования диффузии (толщиной δ' , рис. 6б), в которой конвекция незначительна и концентрационные профили стабильны во времени, сужается за счет расширения области

электроконвективного перемешивания (рис. 6 и 7). При плотностях тока, приближающихся к $(5-6)i_{lim}$, конвективная неустойчивость захватывает всю область раствора, соответствующую полной толщине диффузионного слоя (δ_{tot}). При этом происходит разрушение зоны, в которой концентрационные профили были стабильны при меньших токах. То есть нернстовский диффузионный слой исчезает.

В канале электродиализатора, образованного катионообменной и анионообменной мембранами, в области токов $j \gg j_{lim}$, соответствующей хаотичному (турбулентному) режиму конвективной неустойчивости, видеоизображение демонстрирует совокупность интерференционных полос быстро и хаотично меняющих свою конфигурацию (рис. 6в). Взаимодействие конвективных вихрей, образовавшихся в обедненных слоях около катионообменной и анионообменной мембран, приводит к хаотичному изменению концентрации электролита во времени во всем объеме раствора в межмембранном пространстве.

4. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ АМФОЛИТ-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Области применения мембранных биореакторов, диализа, мембранной емкостной деионизации и различных модификаций ЭД быстро растут. Эти методы используют для тарtratной стабилизации вина [135], безреагентной коррекции pH соков и вин [135, 136], извлечения нутриентов из коммунальных стоков и жидких отходов животноводства [137–140], обезвреживания стоков гальванических производств [141] и химической промышленности [142, 143], очистки, конверсии и фракционирования аминокислот, карбоновых кислот и протеинов, являющихся продуктами биохимического синтеза или присутствующими в отходах молочной промышленности [144–147], а также гидрализатах крови животных [148]. Это далеко не полный перечень приложений систем с ионообменными мембранами, где целевыми компонентами являются амфолиты. Среди них: различные формы органических и неорганических многоосновных кислот [142–144, 146], аминокислоты [149], протеины [143, 145], гидроокиси переходных металлов [141], комплексообразователи [150] и другие вещества, которые участвуют в реакциях протонирования-депротонирования. Участие амфолитов в этих реакциях делает чрезвычайно чувствительной их структуру и электрический заряд к pH среды, что приводит к ряду особенностей развития концентрационной поляризации по сравнению с мембранными системами, где перенос электрического заряда осуществляется сильными электролитами типа NaCl, которые не участвуют в реакциях

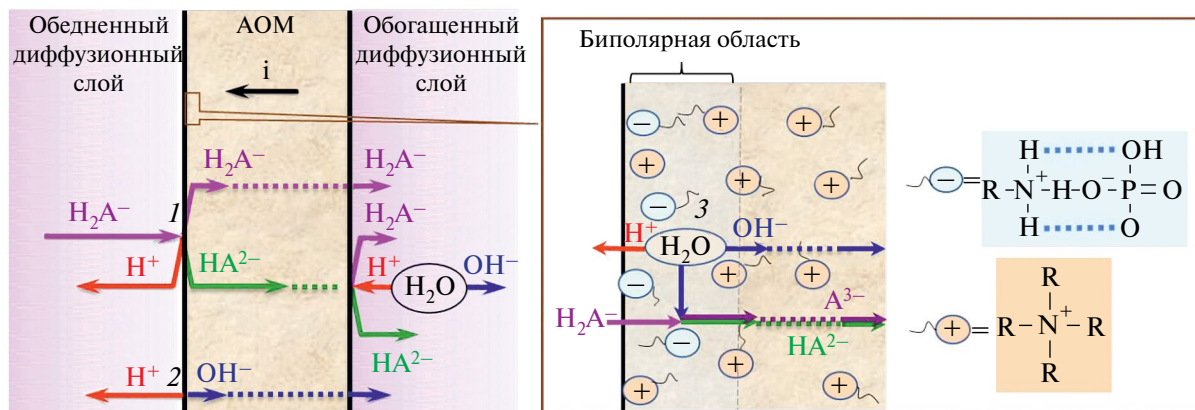


Рис. 8. Схемы генерации протонов и ионов гидроксила в системе АОМ/раствор NaH_2PO_4 по механизмам “кислотной диссоциации” (индекс 1) и каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны (индекс 2), а также в биполярной области, сформированной положительно заряженными фиксированными группами и отрицательно заряженными “связанными частицами” (индекс 3). А – кислотный остаток оксикислоты (фосфорной, винной, лимонной и т.д.).

протолиза. Эти особенности проявляются в специфической форме вольтамперных характеристик [141, 151–154], хронопотенциограмм [150, 152, 155, 156], спектров электрохимического импеданса [152, 153] ионообменных мембран в растворах амфолитов в сравнении с соответствующими характеристиками в случае растворов сильных электролитов [84].

Рассмотрим эти особенности на примере электродиализного обессоливания раствора, который содержит кислотную соль фосфорной кислоты, например, дигидрофосфат калия или натрия. Под действием электрического поля однозарядные анионы H_2PO_4^- мигрируют из ядра потока питающего раствора в АОМ, ограничивающую канал обессоливания электродиализатора (рис. 8). В мембране они диссоциируют с образованием протонов и двухзарядных анионов HPO_4^{2-} [90]:



Протоны исключаются из АОМ как коионы, подкисляя прилегающий к мембране обедненный раствор. Двухзарядные анионы переносятся через АОМ, реагируют с водой на ее границе с обогащенным раствором и превращаются в анионы H_2PO_4^- с выделением в этот раствор анионов гидроксила. Этот механизм разделенной в пространстве генерации ионов H^+ , OH^- , сопровождающийся удвоением электрического заряда переносимых анионов в мембране, назван для простоты “диссоциацией кислоты” [90].

Результаты математического моделирования и экспериментальные измерения парциальных потоков молекул и анионов фосфорной кислоты, а также протонов и ионов гидроксила в АОМ и прилегающих к ней растворах позволяют заключить,

что генерация ионов H^+ , OH^- по механизму “диссоциации кислоты” имеет место при любых токовых режимах [90, 157]. Интенсивность генерации зависит от соотношения значений констант диссоциации кислот по 1-й и 2-й ступени, а также от обменной емкости и структурных параметров мембран, которые контролируют перенос гидроксидов и многозарядных анионов в АОМ [157]. Действие механизма “диссоциации кислоты” проявляется в форме вольтамперных характеристик (ВАХ) и хронопотенциограмм. Приведенные ВАХ (из которых вычтена омическая составляющая) демонстрируют отрицательное дифференциальное сопротивление при малых токах и два участка наклонного плато (рис. 9) [157]. Отрицательное дифференциальное сопротивление мембранной системы вызвано участием протонов, выделяемых при диссоциации однозарядных анионов многоосновной кислоты у границы АОМ/обедненный раствор, в переносе электрического заряда. Первое плато ВАХ обусловлено теми же явлениями, которые происходят при достижении j_{lim} в случае растворов типа NaCl : сопротивление мембранной системы резко растет из-за существенного снижения концентрации ионов в обедненном растворе на границе с АОМ. Уменьшение концентрации ионов на границе АОМ/обедненный раствор стимулирует доннановское исключение протонов из мембраны. Появление дополнительных носителей электрического заряда приводит к снижению сопротивления раствора на этой границе и обуславливает возможность дальнейшего роста тока. Одновременно АОМ обогащается анионами $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, замещающими HPO_4^{2-} . Рост тока прекращается, когда концентрация двухзарядных фосфат-анионов становится сравнимой с объемной емкостью мембраны. Причиной появления второго плато на ВАХ (рис. 9) и второго переходного времени на

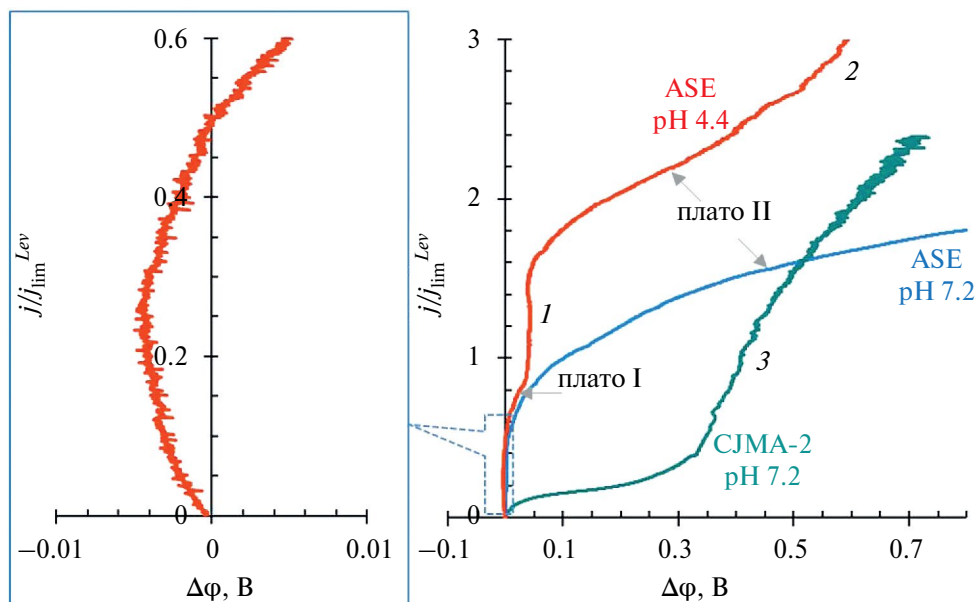


Рис. 9. Вольтамперные характеристики анионообменных мембран с сильноосновными (ASE, Astom, Япония) и слабоосновными (CJMA-2, ChemJoy LTD, Китай) фиксированными группами в 0,02 М растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$, имеющих значения pH 4.4 и 7.2.

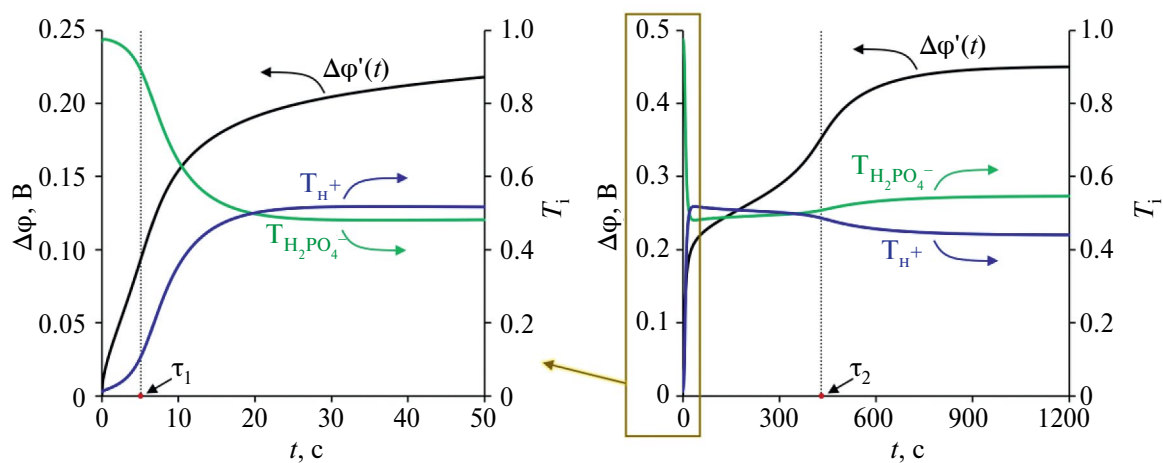


Рис. 10. Расчетные хронопотенциограммы и временные зависимости эффективных чисел переноса ионов H^+ и H_2PO_4^- , рассчитанные в обедненном пограничном диффузионном слое на расстоянии 0.2 мкм от АОМ. Моделирование выполнено при $j = 2,2 j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ для мембраны АМХ (Astom, Япония), находящейся в 0.02 М растворе KH_2PO_4 . На вставке показаны начальные участки представленных зависимостей. Вертикальными пунктирными линиями отмечены первое (τ_1) и второе (τ_2) переходные времена.

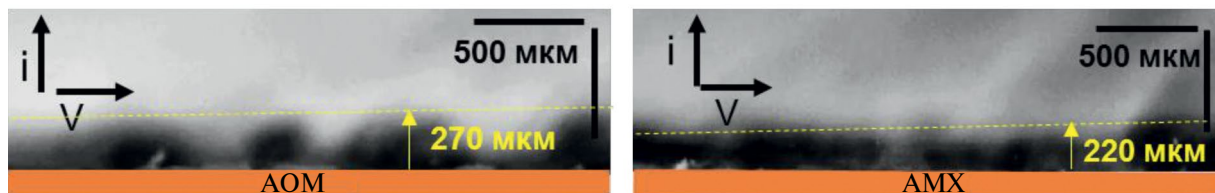


Рис. 11. Визуализация электроконвективных вихревых структур в обедненном растворе у поверхности мембраны АМХ. Исследования выполнены в 0.02 М растворе NaCl , $j/j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 3.0$ (а) и NaH_2PO_4 , $j/j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 5.5$.

ХП (рис. 10) являются достижение предела как по потоку анионов H_2PO_4^- из обедненного раствора в мембрану, так и по потоку протонов, поступающих из АОМ в обедненный раствор. Следующее за вторым плато увеличение плотности тока (ВАХ), а также стабилизация значений скачка потенциала на хронопотенциограммах, происходящая после участка второго переходного времени, обусловлены развитием каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп мембран [87, 158] и/или электроконвекции [159]. При высоких плотностях тока генерация H^+ , OH^- ионов по механизму “кислотной диссоциации” и каталитической диссоциации воды протекают параллельно [90]. “Кислотная диссоциация” отодвигает развитие электроконвекции в область более высоких скачков потенциала и ослабляет ее (рис. 11) в ряду электролитов: $\text{NaH}_2\text{Cit} < \text{NaH}_2\text{PO}_4 < \text{NaHT} < \text{NaCl}$, где Т и Cit это кислотные остатки винной и лимонной кислот [160].

Удвоение переносимого через мембрану электрического заряда при сохранении количества извлекаемого пентавалентного фосфора приводит к значительному снижению выхода по току, η , при переработке фосфат-содержащих и подобных растворов с помощью электродиализа [161]. Величина η оказывается гораздо меньше по сравнению с выходом по току в случае сильных электролитов типа NaCl [162, 163]. Интересно, что в амфолит-содержащих системах первый предельный ток ($j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$) легко преодолевается благодаря поступлению в обедненный раствор протонов, образовавшихся при диссоциации однозарядных анионов многоосновной кислоты. Скорость переноса лимитируется не установлением концентрационных профилей анионов фосфорной кислоты в обедненном диффузионном слое, как в случае сильных электролитов, а в самой АОМ [161].

Еще один аспект, который влияет на развитие концентрационной поляризации и вызванных ею явлений, заключается в формировании «связанных частиц» между протон-содержащими анионами многоосновных оксокислот и слабоосновными (первичные и вторичные амины) фиксированными группами АОМ (МА-40, СЖМА-2 и др.) [164–166]. Формирование «связанных частиц» вызвано одновременным воздействием электростатических сил, образованием водородных связей и обобществлением протона противоионом и фиксированной группой [167, 168]. Это явление усиливается в наложенном электрическом поле и приводит к формированию биполярной области в приповерхностном слое АОМ (рис. 8), обращенном в обедненный раствор амфолита [169]. В результате появление монополярной мембраны и развитие в ней концентрационной поляризации становится сходным с поведением биполярных мембран (рис. 9б) [144].

Знание закономерностей развития концентрационной поляризации в амфолит-содержащих системах с ионообменными мембранами открывает перспективы для увеличения выходов по току и снижения энергозатрат при переработке широкого спектра растворов методами электродиализа или мембранной емкостной деионизации. Среди них применение пульсирующих электрических полей [170] и модифицирование АОМ для предотвращения образования в них “связанных частиц” [165].

5. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ И МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ/ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

В связи с повышенным вниманием к проблемам экологии в последнее десятилетие существенно возрос интерес к водородной энергетике, что привело к принятию многими странами программ ее развития. Основными составными частями этих программ является производство водорода и получение энергии за счет его высокоэффективного окисления в топливных элементах (ТЭ) [171–174]. При этом в обоих процессах важную роль играет концентрационная поляризация, хотя проявления ее во многом существенно отличаются от известных для других разделов мембранной электрохимии.

Вольтамперные характеристики (рис. 1а) являются главным показателем работы ТЭ. Их часто называют поляризационными, поскольку они содержат информацию о трех основных типах поляризации [175]. В соответствии с этим разность потенциалов ТЭ можно выразить уравнением

$$V_{\text{FC}} = V_0 - V_{\text{Ac}} - V_{\text{Aa}} - V_{\text{D}} - V_{\text{Oh}} - V_{\text{Cc}} - V_{\text{Ca}}, \quad (16)$$

где V_0 (≈ 1.228 В) — разность потенциалов, определяющаяся термодинамикой протекающей реакции, V_{Ac} и V_{Aa} — активационная поляризация катодного и анодного процессов, V_{D} — потери напряжения, определяющиеся диффузией питающих газов (кислорода и водорода) через мембрану. Их перенос, часто называемый кроссовером обычно также включается в активационную поляризацию. Три последних члена уравнения представляют омическую составляющую (V_{Oh}) и концентрационную поляризацию катодного и анодного процессов, соответствующих переносу кислорода и водорода в ТЭ (V_{Cc} и V_{Ca}). Величины этих вкладов обычно рассчитывают на основе моделирования вольт-амперных характеристик, примеры которых можно найти в работах [176–179].

Зависимости вкладов активационной, омической и концентрационной поляризации от плотности тока, рассчитанные по модели авторов

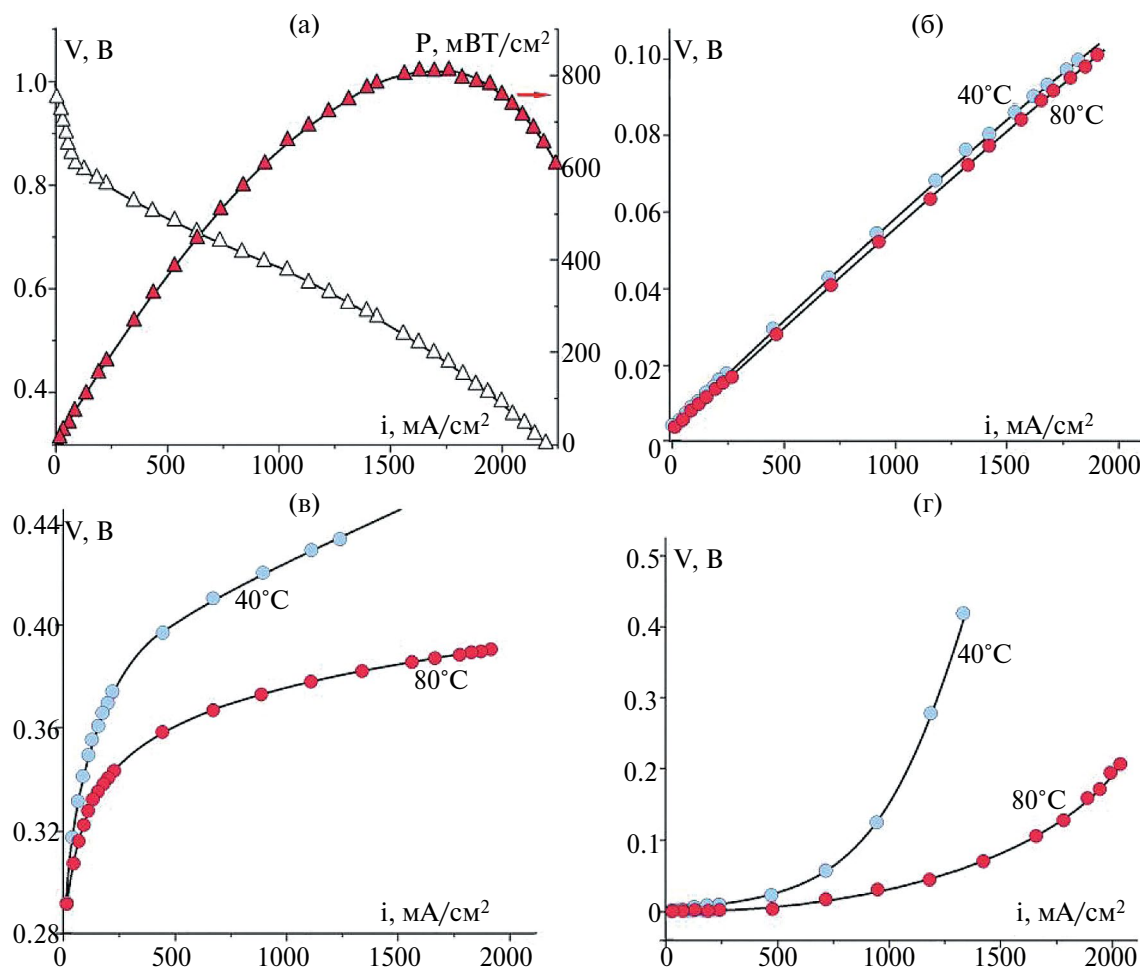


Рис. 12. Вольт-амперная характеристика и мощность мембранно-электродного блока на основе Нафийон/ПЕДОТ при 65°C (а), построено по данным [180]. Вклады омической поляризации (б), активационной поляризации (в) и концентрационной поляризации (г) для мембранно-электродного блока с близкими характеристиками при 40° и 80°C, построено по данным [181].

[181], приведены на рис. 12б–г. Вклад активационной поляризации обычно является доминирующим и практически полностью определяет падение напряжения ТЭ в области низкой плотности тока (рис. 12б). Следующий прямолинейный участок вольт-амперной зависимости обычно относят к омической составляющей, однако, как видно из рис. 12б, значительный вклад на этом участке вносит и рост активационной поляризации процессов, протекающих на катоде и аноде. В области высоких токов вольт-амперная зависимость существенно отклоняется от линейной за счет резкого роста концентрационной поляризации (рис. 12г). Наибольшую роль это явление играет при использовании ТЭ в транспортных средствах, для которых часто возникает потребность в обеспечении высокой плотности тока [176].

Часто пишут, что концентрационная поляризация в ТЭ определяется сопротивлением переносу кислорода на катоде [182]. Суть этого явления

заключается в том, что питающие газы при прохождении через газодиффузионный слой испытывают сопротивление, которое при высокой плотности тока ограничивает протекание каталитических процессов и приводит к понижению эффективной концентрации кислорода на катоде [179, 183]. Вклад концентрационной поляризации обычно рассчитывают по экспериментальным логарифмическим зависимостям плотности тока, исходя из законов Фика и Фарадея [184].

Поскольку концентрационную поляризацию ТЭ часто отождествляют с сопротивлением процессов массопереноса, в нее часто включают сопротивление переносу питающих газов, возникающее за счет сорбционных явлений на каталитических слоях ТЭ. Так, хорошо известно, что при переносе протона через мембрану он захватывает с собой молекулы воды, перенося их от анода к катоду. Это приводит к двум совершенно противоположным эффектам – (1) частичной дегидратации

мембраны в анодной области, приводящей к росту ее сопротивления, и (2) выделению избыточного количества воды на катоде, что приводит к его “затоплению”. Блокировка активных центров приводит к падению активности катализатора и понижению мощности ТЭ [185–187]. Подобный эффект возникает и при наличии в водороде примесей СО, которые являются неизбежными при использовании всех доминирующих на сегодняшний день способов получения водорода [188]. При низких температурах сорбция СО обычно рассматривается как необратимая. Поэтому даже следовые примеси СО в водороде резко ограничивают его сорбцию на анодном катализаторе и приводят к падению мощности ТЭ [174].

В связи с этим решение проблем, связанных с концентрационной поляризацией, является одной из приоритетных задач при конструировании ТЭ с высокой мощностью, предназначенных для использования в транспортных средствах и системах резервного энергоснабжения. Для их преодоления используют различные подходы. Первый из них связан с оптимизацией транспортных потоков, самым простым из которых является использование более тонких электродов, что сокращает путь газа к каталитическим центрам и мембране [189]. Чтобы повысить способность управления потоками воды в ТЭ, некоторые исследователи пробовали использовать высокопористые углеродные или даже металлические газодиффузионные слои [190–192]. Близок к этому и второй подход, который связан с улучшением массопереноса за счет изменения структуры потока в биполярной пластине и газодиффузионном слое [193–195].

Другим хорошо зарекомендовавшим себя подходом является использование чистых газов. И, если очистка водорода для низкотемпературных топливных элементов применяется достаточно широко, то использование чистого кислорода по данным [196, 197] может привести увеличению мощности в 1.5–3 раза. Широкое распространение этого подхода ограничивается тем, что использование чистого кислорода неизбежно сопряжено с дополнительными затратами. В связи с этим основное внимание в настоящее время уделяется попыткам повышения мощности ТЭ за счет повышения давления питающих газов [198].

Как упоминалось выше, для низкотемпературных ТЭ требуется сверхчистый водород с низкой концентрацией СО. В связи с этим одним из наиболее перспективных подходов может быть использование мембранного катализа, которое совмещает в одном процессе получение водорода и его глубокую очистку на палладийсодержащих мембранах [199–201], отличающихся исключительно селективной проницаемостью по водороду [202].

Однако и в этом процессе, сравнительно далеко от электрохимии, важную роль также играет

явление КП, проявление которого по аналогии с топливными элементами, связано с замедлением процесса переноса за счет осложнения сорбции водорода [203, 204]. Так, например, авторы [205] экспериментально и с привлечением моделирования показали, что концентрационная поляризация может снизить поток водорода даже в мембранных реакторах с “кипящим слоем” в 3 раза. В качестве компонентов газовой смеси, способных ограничивать перенос водорода за счет конкурентной адсорбции можно отметить СО, СО₂ и водяной пар [206]. Авторы [207] обнаружили, что эффект поляризации увеличивается при повышении температуры и общего давления в системе. Такое влияние температуры представляется сомнительным, однако очевидно, что селективность процессов парового риформинга и реакции конверсии “водяного газа” существенно понижается с ростом температуры, что приводит к росту концентрации СО в пермеате, сорбция которого осложняет работу катализатора. Напротив, снижению влияния концентрационной поляризации способствует увеличение мольной доли водорода в пермеате и повышение скорости подачи газовой смеси. Авторы [208] отмечают, что наибольшее снижение потока водорода через Pd-Au мембрану (на 80–88%) наблюдалось при наличии в водороде примесей водяного пара и СО. Среди тройных смесей, содержащих кроме водорода пару газов из набора СО, СО₂, СН₄ и Н₂О наибольшее негативное влияние также оказывают примеси СО и водяного пара. Однако проницаемость восстанавливалась до первоначального значения после выдержки Pd-Au мембраны в водороде в течение семи часов [208].

Таким образом, несмотря на существенно различающийся характер протекающих процессов, явления концентрационной поляризации в топливных элементах и в мембранных реакторах во многом сходны. В мембранных реакторах, работающих в зависимости от осуществляемого процесса при 300–800°С, негативный вклад этого явления оказывается гораздо менее критичным по сравнению с низкотемпературными ТЭ. В то же время в твердооксидных ТЭ, работающих при температурах порядка 600° – 1000°С, в качестве топлива может использоваться неочищенный водяной газ [174], что свидетельствует о том, что с повышением температуры процессы конкурентной адсорбции оказывают гораздо меньшее влияние.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДУЛЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ТОЛЩИНЫ ДИФфуЗИОННОГО СЛОЯ В ПЕРВАПОРАЦИИ

Первапорация — это мембранный процесс разделения, при котором смесь, содержащая два или более жидких компонента, разделяется путем

частичного испарения через непористую полимерную (композиционную, ассиметричную) [209, 210] или нанопористую керамическую мембрану [211]. Компоненты смеси сорбируются в мембрану, диффундируют через нее, испаряются со стороны пермеата и в дальнейшем конденсируются [211–213].

Движущую силу в первапарации (разницу химических потенциалов между обеими сторонами мембраны) можно создать с помощью вакуума (вакуумная первапарация) [210, 214–216], сдвучного газа (первапарация со сдвучкой) [217–219] или разности температур между сторонами мембраны (термопервапарация) [209, 220, 221]. Исходя из состава разделяемой смеси и целевого выделяемого компонента первапарация делится на гидрофильную (преимущественный транспорт воды), гидрофобную (преимущественный транспорт растворенного в воде органического вещества) и органотфильную (разделение смеси жидких органических веществ).

Исследователи выделяют три основных эффекта, оказывающих влияние на перенос молекул через мембрану в процессе первапарации: сопряжение, набухание и концентрационная поляризация. Сопряжение означает, что скорость диффузии одного пенетранта зависит от других [222–224]. Этот эффект можно снизить за счет улучшения сродства мембран к селективно проникающему компоненту. Набухание мембраны в растворе с течением времени приводит к снижению их механической прочности и селективности [225].

Причиной концентрационной поляризации является то, что вещества, избирательно переносимые через мембрану, удаляются из тонкого слоя, прилегающего к поверхности мембраны, значительно быстрее, чем не селективно переносимые молекулы. Следовательно, концентрация избирательно транспортируемых компонентов на поверхности мембраны значительно ниже, чем в объеме питающего раствора [226, 227]. Из-за этого у поверхности мембраны образуется неподвижный диффузионный пограничный слой, ослабляющий транспорт целевого компонента к поверхности мембраны [226, 228, 229]. Следует подчеркнуть, что чем выше проницаемость и селективность мембраны, тем значительнее проявляется сопротивление диффузионного слоя [217, 229–231]. Концентрационная поляризация в первапарации значимо влияет на эффективность разделения смеси [226, 230].

В этой связи одним из подходов, направленных на снижение концентрационной поляризации является установка в модуле специальных турбулизирующих поток питания спейсеров [232, 233]. Данный подход наряду с повышением скорости потока считается наиболее надежным способом повышения селективности мембраны (α) поскольку

приводит к увеличению значения коэффициента массопереноса в диффузионном слое. Например, фактор обогащения трихлорэтиленом увеличился в шесть раз до значения 10 000 при увеличении расхода сырья с 3.79 до 11.75 л/мин [230].

Для количественного описания степени концентрационной поляризации необходимо определить, так называемый, модуль концентрационной поляризации (C_m/C_f). Согласно [234], модуль концентрационной поляризации определяется следующим образом (уравнение (17)):

$$\frac{C_m}{C_f} = \left(E_0 - (E_0 - 1)e^{-\frac{J_v \delta}{D}} \right)^{-1}, \quad (17)$$

где C_m – мольная доля компонента в исходном растворе на поверхности мембраны, C_f – мольная доля компонента в исходном растворе, J_v – объемный поток компонента [$\text{м}^3 \text{м}^{-2} \text{ч}^{-1}$]. Уравнение (17) содержит три неизвестных переменных: коэффициент диффузии – D [$\text{м}^2 \text{с}^{-1}$], толщину диффузионного слоя – δ [м] и E_0 – внутренний фактор обогащения [–], определяемый в условиях первапорационного разделения, при которых не образуется диффузионного слоя. Отношение $\frac{\delta}{D}$ называется коэффициентом массопереноса диффузионного слоя, тогда как отношение $\frac{J_v \delta}{D}$ – число Пекле [234].

Фактор обогащения (E) можно рассчитать по уравнению (18):

$$E = \frac{C_p}{C_f}, \quad (18)$$

где C_p мольная доля компонента в пермеате [моль·моль^{–1}].

Процесс первапарации обычно направлен на селективное удаление минорных компонентов из основного исходного раствора. Эффект концентрационной поляризации более выражен при низкой концентрации целевого (преимущественно проникающего) компонента в сырьевой смеси и высокой селективности мембраны [234]. Согласно уравнению (17), влияние концентрационной поляризации зависит от Pe и E_0 . Однако следует помнить, что как число Пекле, так и внутренний фактор обогащения сильно зависят от концентрации целевого компонентов в разделяемой смеси [234].

$$E_{max} = \frac{C_p}{C_f} = \frac{1}{C_f} \quad (19)$$

Для оценки максимально возможного эффекта концентрационной поляризации можно использовать E_{max} , который рассчитывается исходя из предположения, что мембрана пропускает молекулы

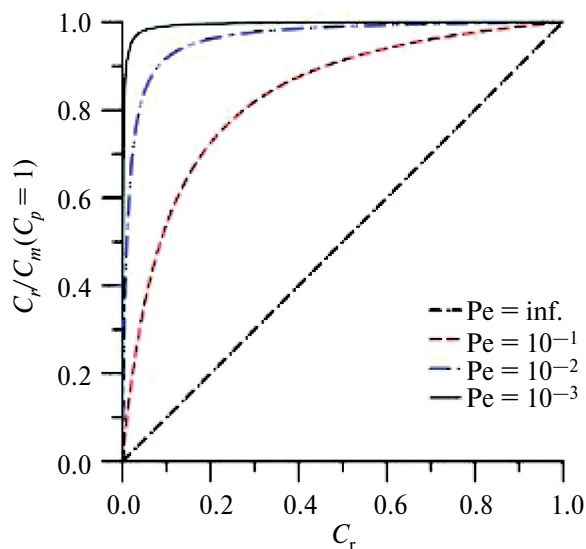


Рис. 13. Модуль концентрационной поляризации в зависимости от состава сырья при различных значениях числа Пекле, $C_p = 1$.

только одного типа и поэтому мольная доля компонента в пермеате (C_p) равна 1.

На рис. 13 показано максимально возможное значение модуля концентрационной поляризации, рассчитанное по уравнению (17), в зависимости от состава разделяемой смеси ($C_p = 1$, $E = E_{max}$). Поскольку скорость массопереноса (v_f) в первапарации обычно ниже $5 \cdot 10^{-7}$ м с $^{-1}$ [235], а коэффициент массопереноса жидкой фазы (k) обычно находится в диапазоне 10^{-5} м с $^{-1}$ [228, 236], для расчетов были выбраны значения 10^{-1} – 10^{-3} . Диагональная линия на рис. 13 показывает минимально возможное значение модуля концентрационной поляризации при $C_p = 1$ и, соответственно, можно сделать вывод, что концентрационная поляризация оказывает существенное влияние на процесс первапарации разбавленных растворов, когда минорный компонент преимущественно переносится через мембрану. При разделении концентрированных растворов влияние концентрационной поляризации незначительно (рис. 13) [234].

Число Пекле и внутренний фактор обогащения представляют собой параметры, которые невозможно измерить непосредственно экспериментально. Параметры уравнения (17) могут быть определены из экспериментальных данных различными способами [226, 227, 234–236]. В случае гидрофобной первапарации, общий подход к определению значений параметров включает использование данных для общего коэффициента массопереноса летучих органических соединений (ЛОС) (Q_{ov} [моль $^{-1}$ ·м 2 ·Па·с]), полученных из экспериментов по первапарации в соответствии с уравнением (20) [230]:

$$\frac{1}{Q_{ov}} = \frac{1}{k_{bl}} + \frac{P}{l}, \quad (20)$$

где P/l — проницаемость мембраны [моль·м $^{-2}$ ·Па $^{-1}$ ·с $^{-1}$], l — толщина селективного слоя мембраны [м] и k_{bl} — коэффициент массопереноса диффузионного слоя [моль $^{-1}$ ·м 2 ·Па·с].

Построение графика $\frac{1}{Q_{ov}}$, как функции значений l и k_{bl} , может быть проведено путем экстраполяции величины l до значения 0 [236, 237]. Следует подчеркнуть, что данная процедура требует наличия экспериментальных данных, полученных при постоянной скорости подачи раствора, при этом сопротивление мембраны должно составлять значительную часть общего сопротивления массопереносу [238]. В [227] предложено следующее уравнение для определения коэффициента массопереноса диффузионного слоя

$$k_{bl} = \alpha v_f^c, \quad (21)$$

где v_f — скорость потока питания в проточном канале вдоль поверхности мембраны [дм 3 ·ч $^{-1}$]. Таким образом, на основе экспериментальных данных для

мембраны строят зависимость $\frac{1}{Q_{ov}}$ от $\frac{1}{v_f^c}$ [227].

Значение показателя c выбирается таким образом, чтобы точки экспериментальных данных соответствовали прямой линии, а значение a впоследствии определяется из наклона линейной зависимости, представленной в уравнении (21).

Авторы [226] показали, что коэффициент массопереноса можно определить из следующего уравнения концентрационной поляризации (уравнение (22)):

$$-\ln\left(1 - \frac{1}{E}\right) = -\ln\left(1 - \frac{1}{E_0}\right) + \frac{J_v \delta}{D}. \quad (22)$$

Определение коэффициента массопереноса (δ/D) и внутреннего фактора обогащения мембраны (E_0) включает использование уравнения (22) с последующим построением графика зависимости $-\ln\left(1 - \frac{1}{E}\right)$

от объемного потока пермеата (J_v), измеренного при постоянной скорости потока исходного раствора, но при разных давлениях пермеата или при различных температурах разделяемой смеси [226].

Корреляцию между потоком пермеата и фактором обогащения можно также провести, используя данные, полученные при различных значениях скорости исходного раствора, и применяя уравнение (23) [226]:

$$-\ln\left(1 - \frac{1}{E}\right) = -\ln\left(1 - \frac{1}{E_0}\right) + \frac{J_v}{\alpha v_f^c}. \quad (23)$$

Используя параметры массопереноса как мембраны, так и диффузионных слоев (коэффициенты растворимости, скорость конвекции, коэффициенты диффузии, толщины слоев), можно получить простые и понятные выражения для расчета распределения концентрации в диффузионном и мембранном слоях, а также скорость массопереноса, фактор обогащения и модуль концентрационной поляризации [239]. Модель дает возможность прогнозировать эффективность разделения в процессе первапорации и позволяет выбрать мембраны со свойствами, необходимыми для достижения желаемых значений фактора разделения [239]. Однако эта модель неудобна в случае обратной задачи, когда свойства мембраны недостаточно изучены. В этом случае для оценки влияния концентрационной поляризации в данном процессе потребуются дополнительные эксперименты по нахождению внутренних параметров мембраны, таких как коэффициент растворимости и коэффициент массопереноса компонентов разделяемой смеси в мембране.

В работе [240] предложен другой эффективный метод оценки влияния концентрационной поляризации в процессе первапорации. Алгоритм расчета предполагает рассмотрение потоков компонентов раствора и составов ретентата и пермеата как функции от скорости разделяемой смеси. Так, внутренний фактор обогащения рассчитывается непосредственно на основе экспериментальных данных, а не находится как один из параметров регрессии. Данный подход подтвержден экспериментальными данными, полученными в режиме вакуумной первапорации при извлечении метилацетата из воды с помощью гидрофобной мембраны Pervatech на основе ПДМС. Показано, что внутренний фактор обогащения заметно изменяется при варьировании условий проведения процесса разделения и это изменение оказывает ключевое влияние на величину модуля концентрационной поляризации при первапорационном удалении органических соединений из разбавленных водных растворов. С увеличением температуры и скорости потока разделяемой смеси модуль концентрационной поляризации увеличивается, достигая значения, близкого к 1 при температуре 50°C и средней скорости потока сырья 1,34 см/с. Более того, в этих условиях толщина диффузионного слоя стремится к нулю. Также, предложенный в работе [240] алгоритм расчета концентрационной поляризации был применен в исследовании по первапорационному удалению метил-третбутилового эфира из воды в режиме вакуумной первапорации с применением композиционной мембран с селективным слоем из полидицилметилсилоксана на микрофильтрационной подложке (M10/МФФК) [241]. Анализ модуля концентрационной поляризации и толщины диффузионного слоя показал, что для преодоления

явления концентрационной поляризации скорость потока сырья необходимо увеличивать с уменьшением концентрации МТБЭ в растворе от 5 см·с⁻¹ для раствора (1 мас.% МТБЭ в воде) до 13 см·с⁻¹ для обедненного раствора (0,2 мас.% МТБЭ в воде) ($T_{\text{эксп}} = 50^\circ\text{C}$).

В работе [242] модуль концентрационной поляризации рассчитывали на основе анализа конвективного массопереноса над мембраной. Исследовано влияние коэффициента конвективного массопереноса, коэффициента распределения и диффузионного массопереноса этанола в мембране на поток этанола и модуль концентрационной поляризации. Показано, что увеличение коэффициента конвективного массопереноса, коэффициента распределения и диффузионного массопереноса на примере этанола в мембране на основе ПДМС могут увеличить поток через мембрану. Разработанная модель позволяет предсказать раздельные характеристики мембраны, особенно в условиях, когда величина модуля концентрационной поляризации значительна [242].

7. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ПРОЦЕССАХ С УЧАСТИЕМ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Трековые мембраны редко применяют в баромембранных промышленных процессах, сопровождающихся поляризационными явлениями, таких как ультрафильтрация или нанофильтрация. Однако, этот тип мембран традиционно служит в качестве модельной пористой системы, с помощью которой исследуют транспорт ионов, молекул и частиц в ограниченных объемах. В экспериментах такого рода неминуемо встает вопрос о влиянии диффузионного пограничного слоя и возникает необходимость устранить это влияние или уметь его количественно оценить.

Уникальные свойства трековых мембран — цилиндрическая форма пор и высокая однородность — открыли возможность проведения различных прецизионных измерений в порах субмикронных размеров. Эксперименты по исследованию подвижности различных молекул размерами 0,3–2,1 нм (мочевина, глюкоза и др.) в капиллярах радиусами от 4,5 до 30 нм [243] являются ярким примером. Диффузионная ячейка работала в проточном режиме; несмотря на турбулентный режим течения вклад сопротивления диффузионных слоев в общее сопротивление диффузионному транспорту был существенным. Были измерены коэффициенты диффузии ряда молекул в ограниченном пространстве, в зависимости от соотношения радиусов молекул и капилляра. В работе [244] рассмотрено несколько подходов для оценки сопротивления диффузионных слоев. В экспериментах с трековыми мембранами Nuclepore показано,

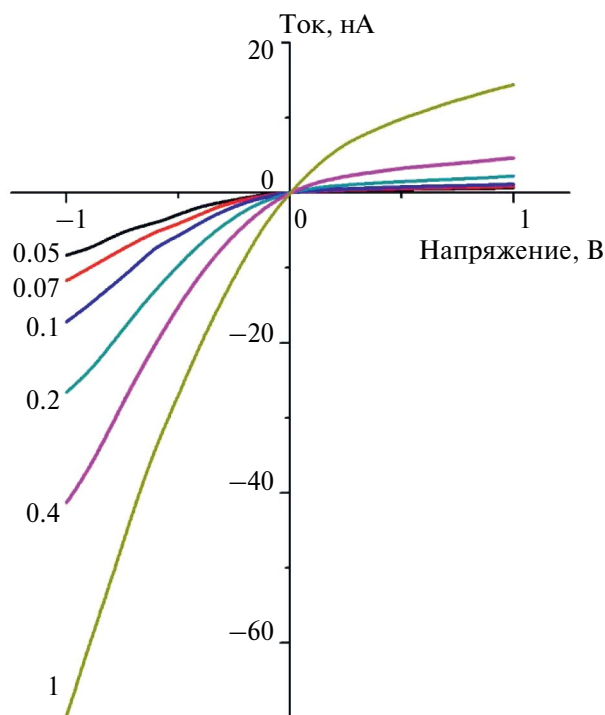


Рис. 14. Вольтамперные характеристики трековой мембраны с асимметричными нанопорами [255] в растворах KCl различных концентраций (приведены слева от кривых, в моль/л).

что хорошие результаты дает проведение измерений при различных скоростях перемешивания с последующей экстраполяцией по определенному алгоритму. Разработанные методики были успешно применены в различных лабораториях и позволили получить большой объем экспериментальных данных о диффузии молекул и коллоидных частиц в условиях, когда радиус поры сравним с радиусом частиц диффузанта [245].

Другое важное применение трековых мембран связано с электрокинетическими измерениями. Поликарбонатные и полиэтилентерефталатные мембраны в контакте с водными средами приобретают поверхностный электрический заряд в результате диссоциации карбоксильных групп. Благодаря поверхностному заряду, на трековых мембранах наблюдают и исследуют эффекты мембранного (диффузионного) потенциала [246] и потенциала течения (фильтрационного потенциала) [247]. В обоих случаях эффекты связаны с

поляризационными явлениями, которые, благодаря точно известной геометрии пор, поддаются теоретическому описанию, что в конечном счете обеспечивает более глубокое понимание процессов в микро- и нанофлюидных системах. В работе [248] исследование электрического отклика мембраны на быстрое снятие трансмембранного гидростатического давления позволило разделить измеряемый трансмембранный потенциал на собственно потенциал течения и на компонент, связанный с концентрационной поляризацией. Последняя обусловлена ионной селективностью мембраны с порами 20 нм. Дальнейший анализ поведения трековых мембран с порами нанометрового диапазона (25 и 35 нм) дал возможность уточнить вопросы зависимости потенциала течения от плотности поверхностного заряда, а также обнаружить свидетельства в пользу существования поверхностного “гель-слоя” [249]. Гипотетически, этот слой образуется в результате частичной деструкции выходящих на поверхность макромолекул, содержит диссоциирующие концевые группы и вносит вклад в электрокинетические свойства трековых мембран с малыми порами [250, 251]. Влияние концентрационной поляризации, которую трудно полностью устранить в эксперименте, проявляется и при исследовании осмотических свойств трековых мембран. Количественный учет эффекта КП может быть реализован при помощи полной версии модели объемного заряда и численных расчетов [252].

На рис. 14 показаны вольтамперные характеристики мембраны с порами конической формы (впервые полученной в [253]), узкая часть которых много меньше толщины пленки (рис. 15б). В растворах электролитов такая мембрана обнаруживала асимметричную диодоподобную вольтамперную характеристику. Причиной этого является то, что при ионном переносе в коническом канале с отрицательно заряженными стенками, только узкий конец поры обладал селективностью к катионам [254]. При одной полярности раствор электролита в поре должен обогащаться ионами обоих знаков, а при противоположной — обедняться. Таким образом, КП приводила к переходу поры из высокопроводящего состояния в состояние с низким электрическим сопротивлением.

На рис. 16 приведены рассчитанные профили концентраций анионов и катионов внутри нанопор двух разных конфигураций при противоположных полярностях приложенного напряжения.

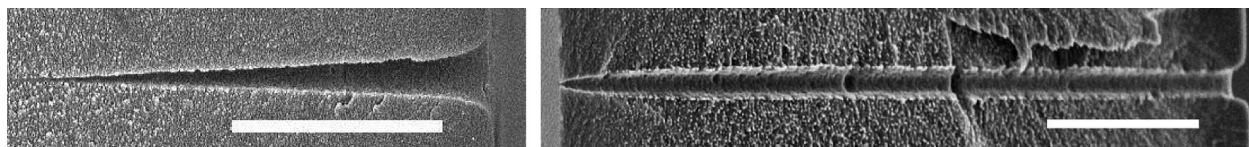


Рис. 15. Микрофотографии сколов трековых мембран с асимметричными порами — имеющими коническую форму (А) и форму цилиндра с пулевидным устьем (Б). Размер масштабной черты 5 мкм на обоих изображениях.

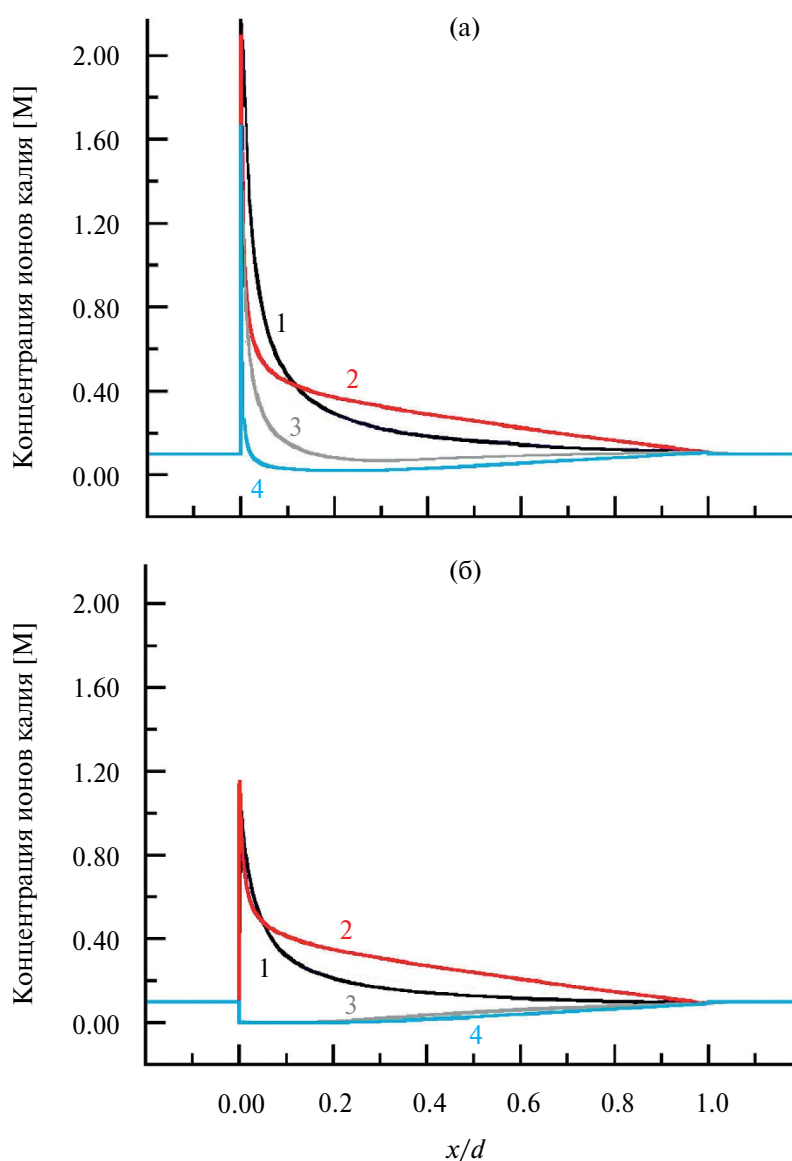


Рис. 16. Внутренняя концентрационная поляризация в трековой мембране с асимметричными порами [256]. Распределение концентрации катионов K^+ (А) и анионов Cl^- (Б) вдоль продольной оси поры при положительном (1, 2) и отрицательном (3, 4) потенциале 0,5 В со стороны устья. Коническая пора (1, 3) и пора с пулевидным устьем (2, 4). Концентрация KCl в объеме раствора 0,1 моль/л. Радиус устья поры равен 2 нм. Устье поры находится в точке $x/d = 0$, где d – длина поры.

В высокопроводящем состоянии концентрации как катионов, так и анионов вблизи устья во много раз превышают объемную концентрацию. В низкопроводящем состоянии происходит обеднение раствора в поре, причем концентрация анионов вблизи устья падает практически до нуля. При расчетах предполагалось, что плотность поверхностного заряда одинакова вдоль всей поры. Однако, как экспериментально установили авторы [257], в случае биполярной поры, когда половина канала имеет стенки с положительным зарядом, а другая половина – с отрицательным, коэффициент выпрямления многократно увеличивается.

Большое значение может иметь также заряд на внешней поверхности мембраны со стороны устья [258]. Варьируя разность потенциалов на мембране, можно наблюдать эффект нанопреципитации, когда концентрация соли в поре превышает предел растворимости [259]. Диодоподобные поры привлекли большое внимание исследователей в связи с перспективами использования в различных областях науки и техники (сенсоры молекул и частиц, сенсоры биологических объектов, ионные насосы, нанофлюидные логические элементы и др.)

В ряде работ исследовали трековые мембраны с одиночными нанопорами с целью выработки энергии методом обратного электролиза (см., например, [260, 261]). Было показано, что эффективность асимметричной нанопоры выше, чем цилиндрической. Результаты, полученные на одиночной поре, экстраполировали на случай мембраны с множеством пор, и делался вывод о больших перспективах данного подхода. При экстраполяции игнорировался факт, что с увеличением числа пор и ростом пористости мембраны увеличение ее диффузионной проницаемости неминуемо приведет к возникновению сильной концентрационной поляризации, которая сведет на нет положительный эффект. Падение эффективности выработки электроэнергии на трековой мембране с нанопорами при их плотности выше $4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ было подтверждено экспериментально [262]. Этой проблеме посвящен обзор [263].

8. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ СЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

Современные тенденции развития внелабораторного анализа, в задачи которого входит непрерывный контроль промышленных процессов, экологический мониторинг и реализация технологий “point-of-care” в медицинской диагностике, обуславливают растущую востребованность сенсорных систем как альтернативы традиционным аналитическим методам [264, 265]. Электрохимические сенсоры имеют наибольшие перспективы для практического использования вследствие проработанной теоретической базы и простого аппаратного оформления с возможностью портативности и автоматизации [264, 265]. Применение в таких датчиках ионообменных мембран в качестве защитных покрытий, элементов накопления аналита, чувствительных компонентов или матриц для их иммобилизации приводит к необходимости учёта КП на разных стадиях электрохимических процессов, протекающих при их функционировании. В данном разделе рассмотрены подходы к управлению КП в мембранных сенсорных системах с целью улучшения их метрологических характеристик и расширения областей применения.

Функционирование вольтамперометрических сенсоров основано на расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм), установленных в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения. КП у поверхности электронного проводника является необходимым условием для реализации работы таких датчиков: величина предельного диффузионного тока характеризует количество аналита, а потенциал полуволны (отвечающий точке перегиба на

полярографической волне при силе тока равной половине ее предельного значения) или высота волны — его природу. Достижение предельного диффузионного тока соответствует состоянию системы, при котором количество определяемых ионов, поступающих из объема раствора к поверхности проводника, максимально и они мгновенно разряжаются вследствие обеднения приэлектродного слоя. При переходе от ртутного к твердым рабочим электродам возникает проблема нестационарной диффузии, поскольку доставка аналита в приэлектродный слой затруднена и поверхность электрода не возобновляется. Для обеспечения условий стационарной диффузии, когда определяемые ионы с постоянной скоростью поступают к поверхности проводника, измерения выполняются с вращающимся электродом [266, 267] или в узких ячейках с двойной КП [268]. Другим способом решения данной проблемы, позволяющим одновременно с этим существенно повысить чувствительность анализа и снизить пределы обнаружения, является проведение измерений с твердым стационарным электродом со стадией накопления аналита за счет электроконцентрирования (инверсионная вольтамперометрия). При этом электронным проводником, как правило, выступают металлы и углеродные материалы, на поверхности которых формируются композиционные слои с хорошими каталитическими и сорбционными свойствами, в том числе с использованием ионообменных мембран [269–273]. КП в этом случае контролируется строгим заданием условий (потенциал предельного тока, величина активной поверхности сенсора, время электролиза, скорость перемешивания раствора) для реализации стадий накопления аналита в виде продукта окисления или восстановления и его последующего электрорастворения. В работах [269–273] обсуждается роль ионообменной мембраны в преконцентрировании аналита, состоящая в сочетании сорбционных свойств с эффективным диспергированием неорганических наночастиц, обеспечивающим высокую площадь активной поверхности катализатора. Подобный синергетический эффект описан при определении метопролола с помощью допированного иттрием и неодимом оксида циркония, диспергированного вместе с углеродной сажей в перфторсульфополимере Nafion [271], а также при использовании композита на основе полианилина и наночастиц оксида графена для определения формальдегида [272] и полиимидной пленки, модифицированной оксидом титана и углеродными нанотрубками, для совместного определения дофамина, мочевого и аскорбиновой кислоты [273].

В классической теории потенциометрических мембранных ионоселективных электродов явление КП обсуждается как негативный процесс, приводящий к отклонению системы от равновесного

состояния. Недостижение термодинамически обоснованных пределов обнаружения и снижение стабильности сенсоров на основе кристаллических мембран обусловлены протеканием адсорбционных и окислительно-восстановительных процессов, изменяющих состав поверхности мембраны и примембранного слоя исследуемого раствора [274]. Устранению нежелательной КП способствуют предварительное разбавление и коррекция рН объекта анализа, а также регулярное кондиционирование мембраны. Ухудшение характеристик сенсоров на основе полимерных мембран обусловлено вымыванием недостаточно липофильных компонентов, а также трансмембранным переносом ионов в исследуемый раствор из раствора сравнения (для сенсоров с внутренним заполнением) или внутреннего переходного слоя (для твердоконтактных сенсоров) с повышенной концентрацией ионов [274–276]. Это приводит к КП в примембранном слое исследуемого раствора, что наиболее выражено в области низких концентраций и обеспечивает завышенные значения пределов обнаружения [274, 275]. Для борьбы с выщелачиванием предлагается замена поливинилхлоридных (ПВХ) мембран само-пластифицированными акриловыми и метакриловыми, а низкомолекулярных пластификаторов их полимерными аналогами [275]. С этой же целью применяют ионофоры, химически связанные с матрицей мембраны или внедренными в нее наночастицами [277, 278]. Для снижения нежелательного трансмембранного потока ионов в исследуемый раствор известны различные подходы. Поддержание в растворе сравнения низкой активности определяемого иона и высокой активности мешающего иона посредством использования буфера или ионообменных смол, не было признано удачным решением, поскольку оно приводит к возникновению противоположно направленного потока аналита, обуславливающего дрейфующий супернестовский отклик с потерей селективности [274, 275]. Более эффективным является снижение диффузионной проницаемости мембраны посредством увеличения ее толщины, повышения доли полимера или введения микрочастиц силикагеля [274, 275]. Однако наиболее интересными представляются подходы, основанные на управлении ионными потоками с использованием неравновесных принципов как в условиях нулевого тока (за счет стационарной сорбции аналита в поверхностном модифицированном слое мембраны), так и при наложении внешнего тока или напряжения (гальваностатическая поляризация мембраны) [279].

В прямой потенциометрии все чаще применяют режимы измерения при ненулевом токе [279]. Импульсный гальваностатический способ функционирования сенсоров может быть использован для ионообменных мембран, не имеющих выраженных

селективных свойств к определенному типу ионов [280, 281]. За каждым приложенным импульсом тока, который контролирует величину и знак потока ионов в мембрану, следует более длинный импульс базового потенциала для регенерации области межфазной границы. Реализация данного способа позволяет точно контролировать КП вблизи поверхности мембраны. Полученные хронопотенциометрические кривые имитируют градуировочные зависимости с нернстовским или супернестовским наклоном, а величина и знак импульса тока могут использоваться для настройки селективности сенсора [280]. В то же время использование невысоких плотностей тока приводит к возрастанию времени анализа, поскольку для регистрации стабильного отклика время релаксации потенциала сенсора должно многократно превышать время импульса тока, что остается практически недостижимым. Поэтому в [281] было предложено выполнять измерения при высоких значениях плотности поляризующего тока и сокращенных интервалах воздействия на систему с установлением градуировочных зависимостей сразу после его прекращения. В работе [282] показана возможность управления КП мембранных сенсоров за счет спонтанного переноса заряда при подключении электронного проводника к твердоконтактному ионоселективному электроду через резистор, когда изменение сопротивления резистора аналогично изменению налагаемого тока в гальваностатическом режиме. Данный подход продемонстрирован на примере цинковой проволоки и калий-селективного электрода на основе полипиррола: спонтанный окислительно-восстановительный процесс с участием цинка и полипиррола контролировал перенос ионов калия к мембране.

К потенциометрическим сенсорам с неравновесными принципами работы также могут быть отнесены устройства, в которых реализуется пре-концентрирование аналита в приповерхностном слое мембраны за счет ионного обмена, молекулярной адсорбции и специфических взаимодействий в стационарных условиях [279]. Возможности установления следовых количеств аналитов благодаря синтезу на поверхности мембраны сенсора молекулярно импринтированных полимеров или иммобилизации аптамеров, которые обеспечивают селективное связывание аналита и блокируют трансмембранный перенос, подробно обсуждаются в [283, 284]. В работе [285], напротив, предложено использовать модифицирующий слой для облегчения переноса аналита в ионообменную мембрану. Показано существенное возрастание величины и чувствительности отклика к поликатиону протамину за счет электростатического взаимодействия с полидофамином, нанослой которого был нанесен на ПВХ мембрану с ионофором. Оригинальным способом устранения трансмембранного

потока при работе потенциометрического сенсора является пространственное разделение границ ионообменной мембраны с раствором сравнения и исследуемым раствором [286–289]. В этом случае равновесное состояние в системе не достигается, однако напряжение цепи принимает постоянное значение менее, чем за 1 мин и не претерпевает значимых изменений не менее 1 ч. Это позволяет говорить об установлении стационарного состояния, когда основной вклад в напряжение цепи вносит потенциал Доннана (ПД) на межфазной границе мембраны с исследуемым раствором, который определяется составом приповерхностных слоев в обеих фазах. Если в исследуемом растворе присутствуют низкомолекулярные органические ионы разного сорта, то их КП определяется реализацией различных механизмов сорбции на поверхности и в фазе мембраны в зависимости от их заряда, структурных особенностей и природы функциональных групп [286–289]. Управление этим процессом посредством модификации мембран позволяет

направленно варьировать чувствительность ПД-сенсоров одновременно к нескольким анализитам, присутствующим в исследуемом растворе, с целью создания мультисенсорных систем с перекрестной чувствительностью. Например, *in situ* модификация перфторсульфополимерной мембраны МФ-4СК полианилином (PANI) приводит к его неоднородному распределению между объемом и поверхностью, которое зависит от порядка обработки мембраны растворами мономера и окислителя (рис. 17, [286, 288]). Появление новых сорбционных центров в виде протоноакцепторных групп и фрагментов с π - π -сопряжением, а также гидрофилизация поверхности мембраны, обуславливают существенное перераспределение чувствительности ПД-сенсоров к компонентам противомикробных препаратов вследствие изменения условий КП в приповерхностном слое композиционной мембраны (в частности, позволяет повысить вклад в отклик анионов сульфаметоксазола в присутствии катионов триметоприма, рис. 17, [288]).

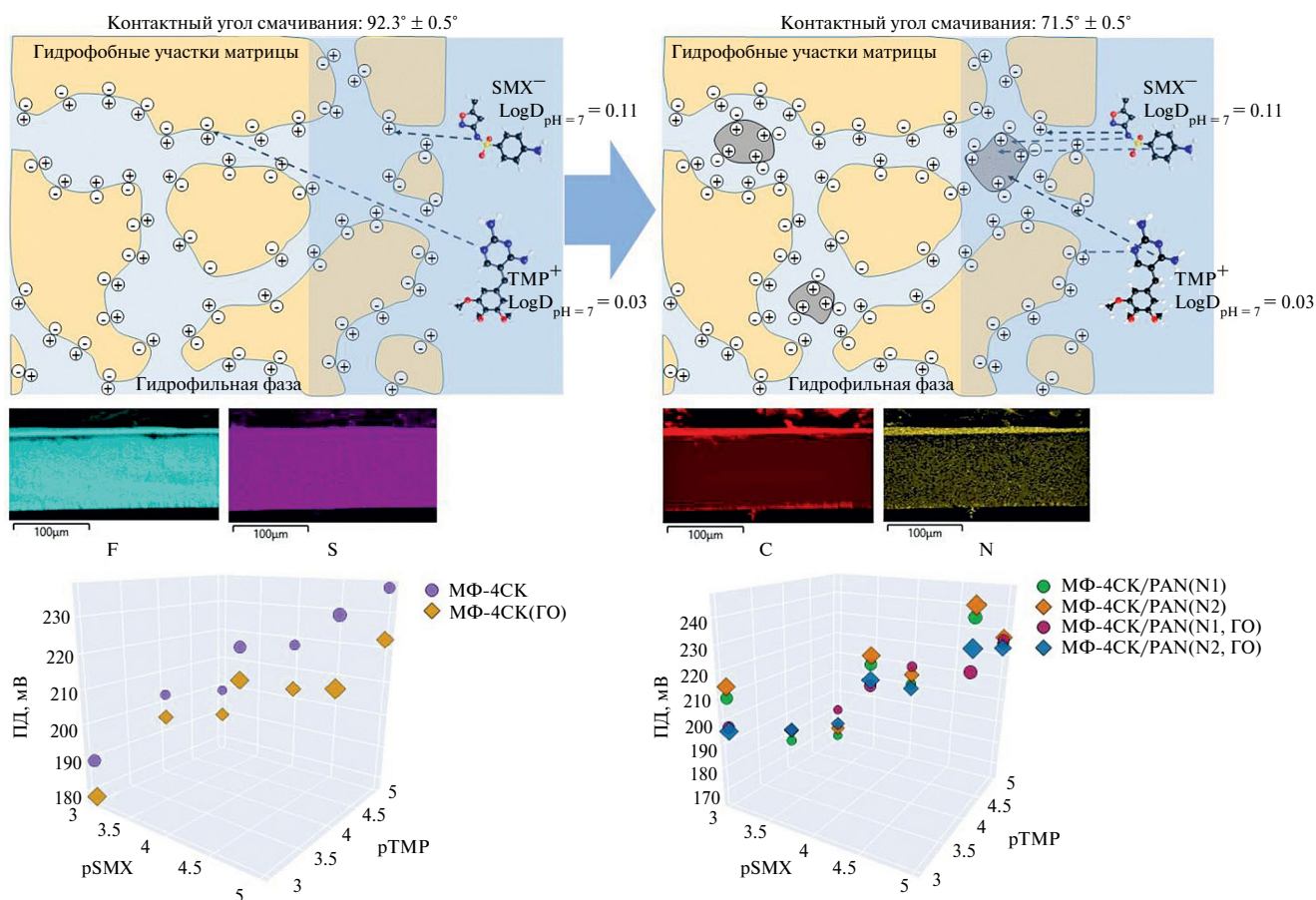


Рис. 17. Схематичное изображение сорбционных центров мембран МФ-4СК и МФ-4СК/PANI; СЭМ-микрофотография поперечного среза мембраны МФ-4СК/PANI (полученной обработкой 0.005 М $C_6H_5NH_3Cl$ и 0.00625 М $(NH_4)_2S_2O_8$) с элементным картированием по F, S, C, N; градуировочные зависимости отклика ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК/PANI, полученных обработкой мономером/окислителем (N1) или окислителем/мономером/окислителем (N2), в том числе с последующей гидротермальной обработкой (ГО) при 120° . Рисунок составлен с использованием данных, представленных в [286, 288].

Следует отметить, что быстрый, высокопроизводительный и малопотребляемый анализ требует новых подходов к организации сенсоров и принципам их функционирования, обеспечивающих надёжность работы в условиях удалённости и ограниченности ресурсов. Предварительное электроконцентрирование аналита посредством КП, создаваемой за счёт ионоселективного транспорта в микро- и наноканалах, положено в основу работы микро- и нанофлюидных датчиков и представляет собой решение проблемы анализа образцов малого объема и со сверхнизкой концентрацией определяемых ионов [290]. В качестве подложек для таких устройств используются кристаллические [290], стеклянные [290, 291], керамические [290] металлические [292] пористые материалы, термопластичные полимеры и эластомеры (полидиметилсилоксан, полиимиды, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, полиэтиленететрафталат и др.) [290, 291, 293], бумага [290, 294, 295]. КП может достигаться модификацией каналов ионоселективными мембранами, например, сульфонатсодержащим производным тиола [292] или Nafion [291, 293]. Комбинация принципов микрофлюидики и электрохимического детектирования имеет большие перспективы для сверхчувствительного иммуноанализа биологических образцов [291, 293] и установления следовых количеств ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды [293–295]. Общей проблемой при создании подобных сенсоров является сложность обеспечения стабильности и воспроизводимости метрологических характеристик анализа. Свойства сконцентрированного слоя аналита сильно зависят от условий выполнения измерений (скорость потока, напряжение, геометрия канала и т.д.) [291, 293]. Это может быть нивелировано посредством многократной КП при периодическом включении/выключении внешнего электрического поля. Например, было показано, что чувствительность амперометрического определения гомованилиновой кислоты в растворах, имитирующих пот человека, существенно возрас- тала, когда в микрофлюидных каналах создавались условия для КП по разные стороны от мембраны Nafion [291]. В работах [294, 295] обсуждаются возможности потенциометрических сенсоров, интегрированных с микрофлюидными подложками на основе бумаги, модифицированной наночастицами благородных металлов или ионоселективной мембраной, для определения ионов тяжелых металлов в пробах сложного состава. Снижение пределов обнаружения и управление супернержстовским откликом в неравновесных условиях достигалось за счет ликвидации адсорбционных участков бумажной подложки. Таким образом, усилия исследователей в этой области направлены на преодоление разрыва между фундаментальными исследованиями и практическим внедрением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концентрационная поляризация может проявляться во всех типах мембран и в различных мембранных процессах. Это явление, обнаруженное для электромембранных процессов, впоследствии стало трактоваться существенно шире благодаря сходству причин и проявлений процесса концентрационной поляризации. Следствием ее, как правило, является увеличение энергозатрат, понижение селективности и эффективности протекающих процессов, таких как очистка, разделение, производство энергии и др. В обзоре рассмотрены теория, закономерности и экспериментальные методы исследования процессов концентрационной поляризации. Особое внимание уделяется методам подавления влияния концентрационной поляризации, которые позволяют повысить эффективность мембранных процессов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН, государственного задания ИНХС РАН, государственного задания ИВМ СО РАН, проект FWES-2024-0013, а также государственного задания ФГБОУ ВО “Кубанский государственный университет”, проект FZEN-2024-0002. (This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, of the State Assignment of A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, of the State Assignment of Institute of Computational Modelling of the Siberian Academy of Sciences, project FWES-2024-0013, and the State Assignment of the Kyban State University, project FZEN-2024-0002.)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Reshetnikova E. V. // Russ. J. Electrochem. 2000. Vol. 36. № 7. P. 773–777.
2. Hoek E.M.V., Tarabara V. V. // Encyclopedia of Membrane Science and Technology. Wiley. 2013.
3. Strathmann H. // Elsevier B.V.. 2004.
4. Мулдер М. // Москва “Мир”. 1999. 513 с.
5. Parker S.P. // 6th ed. McGraw Hill. 2003. 2380 p.
6. Allen J. Bard, György Inzelt F.S. // 2nd ed. Springer Berlin Heidelberg. 2012. 991 p.

7. *Strathmann H.* // Wiley-VCH, Weinheim. 2011. 544 p.
8. *Sablani S., Goosen M., Al-Belushi R., Wilf M.* // Desalination. 2001. Vol. 141. № 3. P. 269–289.
9. *Bai W., Samineni L., Chirontoni P., Krupa I., Kasak P., Popelka A., Saleh N.B., Kumar M.* // Desalination. 2023. Vol. 554. P. 116480.
10. *Lévêque A.* // Ann. des Mines. 1928. Vol. 13. P. 201–299.
11. *Zydney A.L.* // J. Memb. Sci. 1997. Vol. 130. № 1–2. P. 275–281.
12. *Van den Berg G.B., Rácz I.G., Smolders C.A.* // J. Memb. Sci. 1989. Vol. 47. № 1–2. P. 25–51.
13. *De S., Bhattacharya P.K.* // J. Memb. Sci. 1997. Vol. 128. № 2. P. 119–131.
14. *Geraldes V., Afonso M.D.* // AIChE J. 2006. Vol. 52. № 10. P. 3353–3362.
15. *Geraldes V., Afonso M.D.* // J. Memb. Sci. 2007. Vol. 300. № 1–2. P. 20–27.
16. *Sherwood T.K., Brian P.L.T., Fisher R.E., Dresner L.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1965. Vol. 4. № 2. P. 113–118.
17. *Brian P.L.T.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1965. Vol. 4. № 4. P. 439–445.
18. *Song L., Elimelech M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. Vol. 91. № 19. P. 3389.
19. *Kim S., Hoek E.M.V.* // Desalination. 2005. Vol. 186. № 1–3. P. 111–128.
20. *Oren Y.S., Freger V., Nir O.* // J. Membr. Sci. Lett. 2021. Vol. 1. № 1. P. 100003.
21. *Armstrong M.D., Vickers R., Coronell O.* // J. Memb. Sci. 2022. Vol. 660. P. 120856.
22. *Biesheuvel P.M., Rutten S.B., Ryzhkov I.I., Porada S., Elimelech M.* // Desalination. 2023. Vol. 557. P. 116580.
23. *Strathmann H.* // Desalination. 2010. Vol. 264. № 3. P. 268–288.
24. *Patel S.K., Biesheuvel P.M., Elimelech M.* // ACS ES&T Eng. 2021. Vol. 1. № 5. P. 851–864.
25. *Valero F., Arbós R.* // Desalination. 2010. Vol. 253. № 1–3. P. 170–174.
26. *Zhang Y., Paepen S., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B.* // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol. 88. P. 191–201.
27. *Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T.* // Chinese J. Chem. Eng. 2017. Vol. 25. № 11. P. 1606–1615.
28. *Cao G., Alam M.M., Juthi A.Z., Zhang Z., Wang Y., Jiang C., Xu T.* // Adv. Membr. 2023. Vol. 3. P. 100058.
29. *Zhang W., Miao M., Pan J., Sotto A., Shen J., Gao C., der Bruggen B. Van* // Desalination. 2017. Vol. 411. P. 28–37.
30. *Cui Z., Wang W., Lin Y., Hu M., Li Y., Pan B., Tan M., Zhang Y.* // Desalination. 2023. Vol. 554. P. 116489.
31. *Ahdab Y.D., Rehman D., Schücking G., Barbosa M., Lienhard J.H.* // ACS ES&T Water. 2021. Vol. 1. № 1. P. 117–124.
32. *Yan H., Wang Y., Wu L., Shehzad M.A., Jiang C., Fu R., Liu Z., Xu T.* // J. Memb. Sci. 2019. Vol. 570–571. P. 245–257.
33. *Wang Z., Deshmukh A., Du Y., Elimelech M.* // Water Res. 2020. Vol. 170. P. 115317.
34. *Turek M., Mitko K., Laskowska E., Chorażewska M., Piotrowski K., Jakóbiak-Kolon A., Dydo P.* // Chem. Eng. Technol. 2018. Vol. 41. № 2. P. 392–400.
35. *Wang X., Liu J., Ji Z., Zhao Y., Li F., Guo X., Wang S., Yuan J.* // Desalination. 2023. Vol. 550. P. 116384.
36. *Ahdab Y.D., Schücking G., Rehman D., Lienhard J.H.* // Appl. Energy. 2021. Vol. 301. P. 117425.
37. *Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G.* // Membranes (Basel). 2020. Vol. 10. № 7. P. 146.
38. *Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A.* // Chem. Eng. J. 2020. Vol. 380. P. 122231.
39. *Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A.* // Desalination. 2018. Vol. 434. P. 121–160.
40. *Bazinet L.* // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2005. Vol. 45. № 4. P. 307–326.
41. *Merkel A., Vavro M., Čopák L., Dvořák L., Ahrné L., Ruchti C.* // Membranes (Basel). 2022. Vol. 13. № 1. P. 29.
42. *Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y., Rozhdestveska L., Zakharov V., Bilyukevich A.* // Acta Period. Technol. 2019. № 50. P. 163–171.
43. *El Rayess Y., Mietton-Peuchot M.* // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2016. Vol. 56. № 12. P. 2005–2020.
44. *Martínez-Pérez M.P., Bautista-Ortín A.B., Durant V., Gómez-Plaza E.* // Foods. 2020. Vol. 9. № 9. P. 1275.
45. *Faucher M., Serre É., Langevin M.-È., Mikhaylin S., Lutin F., Bazinet L.* // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 555. P. 105–114.
46. *Geoffroy T.R., Bernier M.E., Thibodeau J., Francezon N., Beaulieu L., Mikhaylin S., Langevin M.E., Lutin F., Bazinet L.* // J. Memb. Sci. 2022. Vol. 641. P. 119856.
47. *Desmidt E., Ghyselbrecht K., Zhang Y., Pinoy L., Van der Bruggen B., Verstraete W., Rabaey K., Meesschaert B.* // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 45. № 4. P. 336–384.
48. *Meng J., Shi L., Hu Y., Wang Z., Hu Z., Zhan X.* // Bioresour. Technol. 2024. Vol. 402. P. 130770.
49. *Chen W., Grimberg S., Rogers S., Kim T.* // Chem. Eng. J. 2024. Vol. 488. P. 150834.
50. *Kulkarni T., Yang B., Zhang X., Kumar R., Arges C.G.* // ACS Appl. Energy Mater. 2024.
51. *Fan L., Tu Z., Chan S.H.* // Energy Reports. 2021. Vol. 7. P. 8421–8446.
52. *Onalaja O., Abdullahi Y.T.L.A.* // Authorea Prepr. 2024. P. 11.
53. *Simons R.* // Electrochim. Acta. 1985. Vol. 30. № 3. P. 275–282.

54. *Martí-Calatayud M.C., Barros K.S.* // Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. Elsevier. 2024. P. 321–345.
55. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* // М.: Наука. 1996. 392 с.
56. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. Vol. 139. № 1–2. P. 3–28.
57. *Ruleva V.D., Ponomar M.A., Gorobchenko A.D., Moroz I.A., Shkirskaya S.A., Kononenko N.A., Wang Y., Jiang C., Xu T., Nikonenko V.V.* // Desalination. 2024. Vol. 580. P. 117533.
58. *Newman J.S.* // 2nd ed. Prentice Hall. 1991. 560 p.
59. *Uzdenova A.M.* // Membr. Membr. Technol. 2024. Vol. 6. № 1. P. 1–8.
60. *Kim J., Kim S., Kwak R.* // Desalination. 2021. Vol. 499. P. 114801.
61. *de Valença J., Jögi M., Wagterveld R.M., Karatay E., Wood J.A., Lammertink R.G.H.* // Langmuir. 2018. Vol. 34. № 7. P. 2455–2463.
62. *Simons R.* // Electrochim. Acta. Pergamon, 1984. Vol. 29. № 2. P. 151–158.
63. *Zabolotskii V.I., Shel'deshov N. V., Gnusin N.P.* // Russ. Chem. Rev. 1988. Vol. 57. № 8. P. 801–808.
64. *Y. Tanaka, J. Membr. Sci.* 350, 347 (2010)
65. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* // М.: Наука. 1972. 344 с.
66. *Bobreshova O.V., Kulintsov P.I., Balavadze E.M.* // J. Memb. Sci. 1995. Vol. 101. № 1–2. P. 1–12.
67. *Peers A.M.* // Discuss. Faraday Soc. The Royal Society of Chemistry. 1956. Vol. 21. P. 124.
68. *Pham V.S., Li Z., Lim K.M., White J.K., Han J.* // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 86. № 4. P. 046310.
69. *Kwak R., Pham V.S., Lim K.M., Han J.* // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 110. № 11. P. 114501.
70. *Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., Sistat P., Pourcelly G.* // J. Memb. Sci. 2013. Vol. 447. P. 190–202.
71. *Balaji-Wright A., Stockmeier F., Dunkel R., Wessling M., Mani A.* // Phys. Rev. Fluids. 2024. Vol. 9. № 2. P. 023701.
72. *Demekhin E.A., Ponomarev R.R., Alekseev M.S., Morshneva I. V., Ganchenko G.S.* // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2024.
73. *Choi J., Cho M., Shin J., Kwak R., Kim B.* // J. Memb. Sci. 2024. Vol. 691. P. 122256.
74. *Kovalenko A., Urtenov M., Chekanov V., Kandaurova N.* // Membranes (Basel). 2024. Vol. 14. № 1. P. 20.
75. *Demekhin E.A., Nikitin N. V., Shelistov V.S.* // Phys. Fluids. 2013.
76. *Davidson S.M., Wessling M., Mani A.* // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6. № 1. P. 22505.
77. *Kim S., Saurabh K., Khanwale M.A., Mani A., Anand R.K., Ganapathysubramanian B.* // J. Comput. Phys. 2024. Vol. 500. P. 112747.
78. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62. № 2. P. 2238–2251.
79. *Nikonenko V., Nebavsky A., Mareev S., Kovalenko A., Urtenov M., Pourcelly G.* // Appl. Sci. 2018. Vol. 9. № 1. P. 25.
80. *Uzdenova A., Kovalenko A., Urtenov M.* // Membranes (Basel). 2022. Vol. 12. № 11. P. 1125.
81. *Strnad J., Slouka Z.* // Desalination. 2024. Vol. 580. P. 117538.
82. *Forgacs C., Ishibashi N., Leibovitz J., Sinkovic J., Spiegel K.S.* // Desalination. 1972. Vol. 10. № 2. P. 181–214.
83. *Belloň T., Polezhaev P., Vobecká L., Slouka Z.* // J. Memb. Sci. 2019. Vol. 572. P. 619–631.
84. *Belloň T., Slouka Z.* // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 610. P. 118291.
85. *Slouka Z., Senapati S., Yan Y., Chang H.-C.* // Langmuir. 2013. Vol. 29. № 26. P. 8275–8283.
86. *Mishchuk N.A.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. Vol. 160. № 1–2. P. 16–39.
87. *Zabolotsky V.I., Vasil'eva V.I., Lebedev K.A., Akberova E.M., Achoh A.R., Davydov V., Loza S.A., Dobryden S.V.* // Chem. Eng. Sci. 2024. Vol. 295. P. 120137.
88. *Achoh A., Bondarev D., Nosova E., Melnikov S.* // Electrochem. 2024. Vol. 5. № 1. P. 84–106.
89. *Stockmeier F., Stüwe L., Knepeck C., Musholt S., Albert K., Linkhorst J., Wessling M.* // J. Memb. Sci. 2023. Vol. 678. P. 121589.
90. *Rybalkina O.A., Sharafan M.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D.* // J. Memb. Sci. 2022. Vol. 651. P. 120449.
91. *Rubinstein I., Maletzki F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. The Royal Society of Chemistry, 1991. Vol. 87. № 13. P. 2079.
92. *Rubinstein I.* // Phys. Fluids A Fluid Dyn. 1991. Vol. 3. № 10. P. 2301–2309.
93. *Kang S., Kwak R.* // Phys. Rev. Lett. 2020. Vol. 124. № 15. P. 154502.
94. *Zabolotsky V.I., Novak L., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Urtenov M.H., Lebedev K.A., But A.Y.* // Pet. Chem. 2017. Vol. 57. № 9. P. 779–789.
95. *Balster J., Yildirim M.H., Stamatialis D.F., Ibanez R., Lammertink R.G.H., Jordan V., Wessling M.* // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111. № 9. P. 2152–2165.
96. *Mani A., Wang K.M.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 2020. Vol. 52. № 1. P. 509–529.
97. *Pawlowski S., Geraldès V., Crespo J.G., Velizarov S.* // J. Memb. Sci. 2016. Vol. 502. P. 179–190.
98. *Simons R.* // Desalination. 1979. Vol. 28. № 1. P. 41–42.

99. Chong Y.K., Liang Y.Y., Lau W.J., Fimbres Weihs G.A. // Int. J. Heat Mass Transf. 2022. Vol. 191. P. 122819.
100. Singh C.P., Patel R.V., Yadav A., Kumar A. // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2023. Vol. 666. P. 131333.
101. Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Chuprynina D.A., Pismenskaya N.D., Smirnova N.V., Apel P.Y., Dammak L., Mareev S.A., Nikonenko V.V. // Sep. Purif. Technol. 2024. Vol. 343. P. 126675.
102. Butylskii D.Y., Dammak L., Larchet C., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // Russ. Chem. Rev. 2023. Vol. 92. P. RCR5074.
103. Butylskii D.Y., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Nikonenko V.V. // J. Memb. Sci. 2021. Vol. 635. P. 119449.
104. Левич В.Г. // Физматгиз. 1959. 700 с.
105. Графов Б.М., Мартемьянов С.А., Некрасов Л.Н. // М.: Наука. 1990. 295 с.
106. Galizia M., Benedetti F.M., Paul D.R., Freeman B.D. // J. Memb. Sci. Elsevier. Vol. 535. P. 132–142.
107. Tanaka Y. // Elsevier. 2007. 546 p.
108. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В., Ловцов Е.Г. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 2. С. 155–160.
109. Sizat P., Pourcelly G. // J. Memb. Sci. 1997. Vol. 123. № 1. P. 121–131.
110. Pawlowski S., Sizat P., Crespo J.G., Velizarov S. // J. Memb. Sci. 2014. Vol. 471. P. 72–83.
111. Park J.S., Choi J.H., Woo J.J., Moon S.H. // J. Colloid Interface Sci. 2006.
112. Zhang R., Liu Y., He M., Su Y., Zhao X., Elimelech M., Jiang Z. // Chem. Soc. Rev. 2016. Vol. 45. № 21. P. 5888–5924.
113. Kozmai A.E., Mareev S.A., Butylskii D.Y., Ruleva V.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V. V. // Electrochim. Acta. 2023. Vol. 451. P. 142285.
114. Moya A.A., Moleón J.A. // J. Electroanal. Chem. 2010.
115. Amatore C., Szunerits S., Thouin L., Warkocz J.-S. // J. Electroanal. Chem. 2001. Vol. 500. № 1–2. P. 62–70.
116. Volgin V.M., Volgina O.V., Bograchev D.A., Davydov A.D. // J. Electroanal. Chem. 2003. Vol. 546. P. 15–22.
117. Tran T.B.H., Huguet P., Morin A., Robitzer M., Deabate S. // J. Electrochem. Soc. 2022. Vol. 169. № 7. P. 074502.
118. Tanaka Y. // J. Memb. Sci. 2004. Vol. 244. № 1–2. P. 1–16.
119. Pérez-Herranz V., Guiñón J. L., García-Antón J. // J. Appl. Electrochem. 2000. Vol. 30. P. 809–816.
120. Wang Q., Chun J., Subban C. V. // Langmuir. 2024. Vol. 40. № 3. P. 1613–1622.
121. Rubinstein S.M., Manukyan G., Staicu A., Rubinstein I., Zaltzman B., Lammertink R.G.H., Mugele F., Wessling M. // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. № 23.
122. Belloň T., Polezhaev P., Vobecká L., Svoboda M., Slouka Z. // J. Memb. Sci. 2019. Vol. 572. P. 607–618.
123. Belloň T., Slouka Z. // J. Memb. Sci. 2022. Vol. 643. P. 120048.
124. Kovář P., Smoleň M., Pagáč J., Kincl M., Slouka Z. // Desalination. 2023. Vol. 548. P. 116302.
125. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O. V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. Vol. 139. № 1–2. P. 74–82.
126. Dworecki K., Wąsik S., Ślęzak A. // Phys. A Stat. Mech. its Appl. 2003. Vol. 326. № 3–4. P. 360–369.
127. Grigorchuk O.V., Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A. // Desalination. 2005. Vol. 184. № 1–3. P. 431–438.
128. Wąsik S., Bryll A., Drabik M., Dworecki K., Ślęzak A. // J. Biol. Phys. 2015. Vol. 41. № 4. P. 409–420.
129. Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A., Grigorchuk O. V. // Adv. Chem. Res. 2007. Vol. 2. P. 39–90.
130. Shaposhnik V. // J. Memb. Sci. 1998. Vol. 139. № 1. P. 85–96.
131. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Petrunya I.P. // Desalination. 2006. Vol. 192. № 1–3. P. 408–414.
132. Geankoplis C.J. // Prentice Hall Professional Technical Reference. 2003. 1026 p.
133. Nikonenko V.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Uzdenova A.M., Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Pismenskaya N.P., Mareev S.A., Pourcelly G. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. Vol. 235. P. 233–246.
134. Васильева В.И., Акберова Э.М., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 4. С. 452–465.
135. Charcosset C. // Food Eng. Rev. 2021. Vol. 13. № 2. P. 322–343.
136. Fidaleo M., Ventriglia G. // Foods. 2022. Vol. 11. № 12. P. 1770.
137. Bales C., Zhang C., Waite T.D. // Electrochemical Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment. 2022. P. 317–360.
138. Wang Z., He P., Zhang H., Zhang N., Lü F. // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 446. P. 136996.
139. Rizzioli F., Bertasini D., Bolzonella D., Frison N., Battista F. // Sep. Purif. Technol. 2023. Vol. 306. P. 122690.
140. Li X., Shen S., Xu Y., Guo T., Dai H., Lu X. // Sci. Total Environ. 2021. Vol. 767. P. 144346.
141. Wu X., Zhu H., Liu Y., Chen R., Qian Q., Van der Bruggen B. // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 604. P. 118097.
142. Rotta E.H., Bitencourt C.S., Marder L., Bernardes A.M. // J. Memb. Sci. 2019. Vol. 573. P. 293–300.
143. Fang Q., Wei X., Yan H., Jiang C., Wang Y., Xu T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. Vol. 61. № 23. P. 8233–8241.
144. He J., Zhou R., Dong Z., Yan J., Ma X., Liu W., Sun L., Li C., Yan H., Wang Y., Xu T. // Membranes (Basel). 2023. Vol. 13. № 2. P. 197.

145. *Rulence A., Perreault V., Thibodeau J., Firdaous L., Fliss I., Bazinet L.* // Chem. Eng. Sci. 2023. Vol. 281. P. 119134.
146. *Mandal P., Mondal R., Goel P., E. B., Chatterjee U., Chattopadhyay S.* // Sep. Purif. Technol. 2022. Vol. 292. P. 121069.
147. *Cournoyer A., Bazinet L.* // Membranes (Basel). 2023. Vol. 13. № 2. P. 205.
148. *Cournoyer A., Daigle G., Thibodeau J., Perreault V., Bazinet L.* // Sep. Purif. Technol. 2024. Vol. 338. P. 126280.
149. *Kharina A.Y., Charushina O.E., Eliseeva T. V.* // Membr. Membr. Technol. 2022. Vol. 4. № 2. P. 127–132.
150. *Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Ortega E.M., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R.* // J. Electroanal. Chem. 2020. Vol. 879. P. 114782.
151. *Загородных Л.А., Аристов И.В., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 4. С. 479–482.
152. *Martí-Calatayud M.C., Evdochenko E., Bär J., García-Gabaldón M., Wessling M., Pérez-Herranz V.* // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 595. P. 117592.
153. *Rotta E.H., Martí-Calatayud M.C., Pérez-Herranz V., Bernardes A.M.* // Water. 2022. Vol. 15. № 1. P. 9.
154. *Eliseeva T., Kharina A.* // Membranes (Basel). 2023. Vol. 13. № 1. P. 98.
155. *Gally C., García-Gabaldón M., Ortega E.M., Bernardes A.M., Pérez-Herranz V.* // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 238. P. 116421.
156. *Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Scarazzato T., Bernardes A.M., Espinosa D.C.R., Pérez-Herranz V.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2021. Vol. 293. P. 102439.
157. *Gorobchenko A.D., Mareev S.A., Rybalkina O.A., Tsygurina K.A., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D.* // J. Memb. Sci. 2023. Vol. 683. P. 121786.
158. *Melnikov S., Bondarev D., Nosova E., Melnikova E., Zabolotskiy V.* // Membranes (Basel). 2020. Vol. 10. № 11. P. 346.
159. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 134–135. P. 190–200.
160. *Rybalkina O.A., Moroz I.A., Gorobchenko A.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V. V.* // Membr. Membr. Technol. 2022. Vol. 4. № 1. P. 31–38.
161. *Gorobchenko A.D., Yurchenko O., Mareev S.A., Zhang Z., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // J. Water Process Eng. 2024. P. 1–53. In press.
162. *Chandra A., E B., Chattopadhyay S.* // Chem. Eng. Res. Des. 2022. Vol. 178. P. 13–24.
163. *Liu R., Wang Y., Wu G., Luo J., Wang S.* // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 322. P. 224–233.
164. *Paltrinieri L., Huerta E., Puts T., van Baak W., Verver A.B., Sudhölter E.J.R., de Smet L.C.P.M.* // Environ. Sci. Technol. 2019. Vol. 53. № 5. P. 2396–2404.
165. *Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Pasechnaya E., Sarapulova V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Nikonenko V.* // Polymers (Basel). 2023. Vol. 15. № 10. P. 2288.
166. *Chandra A., Chattopadhyay S.* // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2020. Vol. 589. P. 124395.
167. *Laucirica G., Pérez-Mitta G., Toimil-Molares M.E., Trautmann C., Marmisollé W.A., Azzaroni O.* // J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123. № 47. P. 28997–29007.
168. *Kooijman E.E., Tieleman D.P., Testerink C., Munnik T., Rijkers D.T.S., Burger K.N.J., de Kruijff B.* // J. Biol. Chem. 2007. Vol. 282. № 15. P. 11356–11364.
169. *Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Butylskii D., Nikonenko V.* // Membranes (Basel). 2023. Vol. 13. № 7. P. 647.
170. *Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L.* // Membranes (Basel). 2020. Vol. 10. № 1. P. 14.
171. *Maestre V.M., Ortiz A., Ortiz I.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. Vol. 152. P. 111628.
172. *Cuevas F., Zhang J., Latroche M.* // Engineering. 2021. Vol. 7. № 6. P. 715–718.
173. *Abánades A.* // Energies. 2022. Vol. 16. № 1. P. 437.
174. *Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B.* // Membr. Membr. Technol. 2024. Vol. 6. № 1. P. 15–26.
175. *Barbir F.* // 2nd ed. Academic Press. 2012.
176. *Hao D., Shen J., Hou Y., Zhou Y., Wang H.* // Int. J. Chem. Eng. 2016. Vol. 2016. P. 1–10.
177. *Sangeetha T., Yan W.-M., Chen P.-T., Yang C.-J., Huang K.D.* // RSC Adv. 2020. Vol. 10. № 48. P. 28807–28818.
178. *He C., Wen Q., Ning F., Shen M., He L., Li Y., Tian B., Pan S., Dan X., Li W., Xu P., Liu Y., Chai Z., Zhang Y., Liu W., Zhou X.* // Adv. Sci. 2023. Vol. 10. № 28. P. 2302928.
179. *Teng T., Zhang X., Xue Q., Zhang B.* // Energies. 2024. Vol. 17. № 3. P. 730.
180. *Stenina I.A., Yurova P.A., Titova T.S., Polovkova M.A., Korchagin O. V., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavl'tsev A.B.* // J. Appl. Polym. Sci. 2021. Vol. 138. № 27.
181. *Zhang X., Zhao Y., Xu L., Hu Z., Zhao G., Sun H., Li J., Ouyang M.* // J. Electrochem. Soc. 2022. Vol. 169. № 12. P. 124517.
182. *He P., Mu Y.-T., Park J.W., Tao W.-Q.* // Appl. Energy. 2020. Vol. 277. P. 115555.
183. *Baricci A., Casalegno A.* // J. Power Sources. 2016. Vol. 325. P. 664–669.
184. *Schumann M., Cosse C., Becker D., Vorwerk D., Schulz D.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. № 56. P. 28734–28747.
185. *Wang Q., Hu Z., Xu L., Li J., Gan Q., Du X., Ouyang M.* // Int. J. Energy Res. 2021. Vol. 45. № 11. P. 15948–15961.

186. Wang M., Ding Y., Hu J., Xu L., Yang X. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47. № 20. P. 11007–11027.
187. Yan S., Yang M., Sun C., Xu S. // *Energies*. 2023. Vol. 16. № 16. P. 6010.
188. Stenina I., Yaroslavtsev A. // *Processes*. 2022. Vol. 11. № 1. P. 56.
189. Jordan L., Shukla A., Behrsing T., Avery N., Muddle B., Forsyth M. // *J. Power Sources*. 2000. Vol. 86. № 1–2. P. 250–254.
190. Kang D.G., Lee D.K., Choi J.M., Shin D.K., Kim M.S. // *Renew. Energy*. 2020. Vol. 156. P. 931–941.
191. Wang X.L., Qu Z.G., Lai T., Ren G.F., Wang W.K. // *J. Power Sources*. 2022. Vol. 525. P. 231121.
192. Tongsh C., Wu S., Jiao K., Huo W., Du Q., Park J.W., Xuan J., Wang H., Brandon N.P., Guiver M.D. // *Joule*. 2024. Vol. 8. № 1. P. 175–192.
193. Nasu M., Yanai H., Hirayama N., Adachi H., Kakizawa Y., Shirase Y., Nishiyama H., Kawamoto T., Inukai J., Shinohara T., Hayashida H., Watanabe M. // *J. Power Sources*. 2022. Vol. 530. P. 231251.
194. Inoue T., Sakai D., Hirota K., Sano K., Nasu M., Yanai H., Watanabe M., Iiyama A., Uchida M. // *J. Electrochem. Soc.* 2022. Vol. 169. № 11. P. 114504.
195. Zhang S., Xu H., Qu Z., Liu S., Talkhoncheh F.K. // *J. Power Sources*. 2022. Vol. 522. P. 231003.
196. Wang X., Ma H., Peng H., Wang Y., Wang G., Xiao L., Lu J., Zhuang L. // *J. Power Sources*. 2021. Vol. 515. P. 230636.
197. Csoklich C., Schmidt T.J., Büchi F.N. // *Energy Environ. Sci.* 2022. Vol. 15. № 3. P. 1293–1306.
198. Zhang B., Wang X., Gong D., Xu S. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47. № 50. P. 21417–21434.
199. Iulianelli A., Ghasemzadeh K., Basile A. // *Membranes (Basel)*. 2018. Vol. 8. № 3. P. 65.
200. Jia H., Xu H., Sheng X., Yang X., Shen W., Goldbach A. // *J. Memb. Sci.* 2020. Vol. 605. P. 118083.
201. Eremeev N., Krasnov A., Besspalko Y., Bobrova L., Smorygo O., Sadykov V. // *Membranes (Basel)*. 2021. Vol. 11. № 10. P. 790.
202. Fernandez E., Helmi A., Medrano J.A., Coenen K., Arratibel A., Melendez J., de Nooijer N.C.A., Spallina V., Viviente J.L., Zuñiga J., van Sint Annaland M., Pacheco Tanaka D.A., Gallucci F. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. № 19. P. 13763–13776.
203. Nekhamkina O., Sheintuch M. // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 260. P. 835–845.
204. Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Petriev I.S., Baryshev M.G., Yaroslavtsev A.B. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. № 26. P. 13310–13322.
205. Helmi A., Voncken R.J.W., Raijmakers A.J., Roghair I., Gallucci F., van Sint Annaland M. // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 332. P. 464–478.
206. Mejdell A.L., Jøndahl M., Peters T.A., Bredesen R., Venvik H.J. // *Sep. Purif. Technol.* 2009. Vol. 68. № 2. P. 178–184.
207. Caravella A., Sun Y. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. № 27. P. 11653–11659.
208. Kian K., Woodall C., Wilcox J., Liguori S. // *Environments*. 2018. Vol. 5. № 12. P. 128.
209. Aptel P., Challard N., Cuny J., Neel J. // *J. Memb. Sci.* 1976. Vol. 1. P. 271–287.
210. Néel J., Aptel P., Clément R. // *Desalination*. 1985. Vol. 53. № 1–3. P. 297–326.
211. Vandezande P. // *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*. 2015. P. 107–141.
212. Wijmans J.G., Baker R.W. // *J. Memb. Sci.* 1995. Vol. 107. № 1–2. P. 1–21.
213. Shao P., Huang R.Y.M. // *J. Memb. Sci.* 2007. Vol. 287. № 2. P. 162–179.
214. Blume I., Wijmans J.G., Baker R.W. // *J. Memb. Sci.* 1990. Vol. 49. № 3. P. 253–286.
215. Волков В.В. // *Известия АН, серия хим.* 1994. Т. 2. С. 208–218.
216. Grushevenko E.A., Rokhmanka T.N., Balynin A. V., Golubev G.S., Borisov I.L. // *Membr. Membr. Technol.* 2023. Vol. 5. № 6. P. 394–404.
217. Baker R.W. // 3rd ed. John Wiley and Sons Ltd. 2012. 583 p.
218. Brazinha C., Alves V.D., Viegas R.M.C., Crespo J.G. // *Sep. Purif. Technol.* 2009. Vol. 70. № 1. P. 103–111.
219. Kujawski W., Krajewski S.R. // *Desalination*. 2004. Vol. 162. P. 129–135.
220. Koter S., Kujawska A., Kujawski W. // *J. Memb. Sci.* 2015. Vol. 480. P. 129–138.
221. Golubev G.S., Balynin A. V., Borisov I.L., Volkov A. V. // *Membr. Membr. Technol.* 2022. Vol. 4. № 4. P. 242–250.
222. Qariouh H., Schué R., Schué F., Bailly C. // *Polym. Int.* 1999. Vol. 48. № 3. P. 171–180.
223. Raisi A., Aroujalian A. // *Sep. Purif. Technol.* 2011. Vol. 82. P. 53–62.
224. Du Prez F.E., Goethals E.J., Schué R., Qariouh H., Schué F. // *Polym. Int.* 1998. Vol. 46. № 2. P. 117–125.
225. Zhang Q.G., Liu Q.L., Chen Y., Wu J.Y., Zhu A.M. // *Chem. Eng. Sci.* 2009. Vol. 64. № 2. P. 334–340.
226. Baker R.W., Wijmans J.G., Athayde A.L., Daniels R., Ly J.H., Le M. // *J. Memb. Sci.* 1997. Vol. 137. № 1–2. P. 159–172.
227. Bhattacharya S. // *J. Memb. Sci.* 1997. Vol. 132. № 1. P. 73–90.
228. Raghunath B., Hwang S.-T. // *J. Memb. Sci.* 1992. Vol. 65. № 1–2. P. 147–161.
229. She M., Hwang S.-T. // *J. Memb. Sci.* 2004. Vol. 236. № 1–2. P. 193–202.

230. *Wijmans J.G., Athayde A.L., Daniels R., Ly J.H., Kamaruddin H.D., Pinnau I.* // J. Memb. Sci. 1996. Vol. 109. № 1. P. 135–146.
231. *Dotremont C., Van den Ende S., Vandommele H., Vandecasteele C.* // Desalination. 1994. Vol. 95. № 1. P. 91–113.
232. *Lu X., Huang J., Pinelo M., Chen G., Wan Y., Luo J.* // J. Memb. Sci. 2022. Vol. 664. P. 121084.
233. *Koo J.W., Ho J.S., An J., Zhang Y., Chua C.K., Chong T.H.* // Water Res. 2021. Vol. 188. P. 116497.
234. *Feng X., Huang R.Y.M.* // J. Memb. Sci. 1994. Vol. 92. № 3. P. 201–208.
235. *Huang R.Y.M.* // Membr. Sci. Technol. Ser. 1. 1991. Vol. 111.
236. *Nijhuis H.H., Mulder M.H.V., Smolders C.A.* // J. Memb. Sci. 1991. Vol. 61. P. 99–111.
237. *Gref R., Nguyen Q.T., Néel J.* // Sep. Sci. Technol. 1992. Vol. 27. № 4. P. 467–491.
238. *Dobrak A., Figoli A., Chovau S., Galiano F., Simone S., Vankelecom I.F.J., Drioli E., Van der Bruggen B.* // J. Colloid Interface Sci. 2010. Vol. 346. № 1. P. 254–264.
239. *Nagy E., Kulcsár E.* // Desalin. Water Treat. 2010. Vol. 14. № 1–3. P. 220–226.
240. *Borisov I.L., Kujawska A., Knozowska K., Volkov V.V., Kujawski W.* // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 564. P. 1–9.
241. *Borisov I., Podtynnikov I., Grushevenko E., Scharova O., Anokhina T., Makaev S., Volkov A., Volkov V.* // Polymers (Basel). 2020. Vol. 12. № 6. P. 1213.
242. *Qiu B., Wang Y., Fan S., Liu J., Jian S., Qin Y., Xiao Z., Tang X., Wang W.* // Sep. Purif. Technol. 2019. Vol. 220. P. 276–282.
243. *Beck R.E., Schultz J.S.* // Biochim. Biophys. Acta - Biomembr. 1972. Vol. 255. № 1. P. 273–303.
244. *Bohrer M.P.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1983. Vol. 22. № 1. P. 72–78.
245. *Deen W.M.* // AIChE J. 1987. Vol. 33. № 9. P. 1409–1425.
246. *Ibáñez J.A., Hernández A., Tejerina A.F.* // J. Non-Equilibrium Thermodyn. 1982. Vol. 7. № 6.
247. *Ibáñez J.A., Forte J., Hernandez A., Tejerina F.* // J. Memb. Sci. 1988. Vol. 36. P. 45–54.
248. *Yaroshchuk A., Boiko Y., Makovetskiy A.* // Langmuir. 2009. Vol. 25. № 16. P. 9605–9614.
249. *Apel P., Koter S., Yaroshchuk A.* // J. Memb. Sci. 2022. Vol. 653. P. 120556.
250. *Déjardin P., Vasina E.N., Berezkin V.V., Sobolev V.D., Volkov V.I.* // Langmuir. 2005. Vol. 21. № 10. P. 4680–4685.
251. *Nichka V.S., Mareev S.A., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Sobolev V.D., Nikonenko V.V.* // Membranes (Basel). 2022. Vol. 12. № 12. P. 1283.
252. *Apel P., Bondarenko M., Yamauchi Y., Yaroshchuk A.* // Langmuir. 2021. Vol. 37. № 48. P. 14089–14095.
253. *Apel P.Y., Korchev Y., Siwy Z., Spohr R., Yoshida M.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2001. Vol. 184. № 3. P. 337–346.
254. *Woermann D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. Vol. 5. № 9. P. 1853–1858.
255. *Апель П.Ю., Блонская И.В., Левкович Н.В., Орелович О.Л.* // Мембраны и Мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 2. С. 111–125.
256. *Ramírez P., Apel P.Y., Cervera J., Mafé S.* // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. № 31. P. 315707.
257. *Vlassiounk I., Siwy Z.S.* // Nano Lett. 2007. Vol. 7. № 3. P. 552–556.
258. *Ma L., Li Z., Yuan Z., Huang C., Siwy Z.S., Qiu Y.* // Anal. Chem. 2020. Vol. 92. № 24. P. 16188–16196.
259. *Powell M.R., Sullivan M., Vlassiounk I., Constantin D., Sudre O., Martens C.C., Eisenberg R.S., Siwy Z.S.* // Nat. Nanotechnol. 2008. Vol. 3. № 1. P. 51–57.
260. *Guo W., Cao L., Xia J., Nie F., Ma W., Xue J., Song Y., Zhu D., Wang Y., Jiang L.* // Adv. Funct. Mater. 2010. Vol. 20. № 8. P. 1339–1344.
261. *Laucirica G., Albasa A.G., Toimil-Molares M.E., Trautmann C., Marmisollé W.A., Azzaroni O.* // Nano Energy. 2020. Vol. 71. P. 104612.
262. *Ali Haider M.H., Nasir S., Ali M., Ramirez P., Cervera J., Mafe S., Ensinger W.* // Mater. Today Energy. 2022. Vol. 23. P. 100909.
263. *Wang L., Wang Z., Patel S.K., Lin S., Elimelech M.* // ACS Nano. 2021. Vol. 15. № 3. P. 4093–4107.
264. *Baranwal J., Barse B., Gatto G., Broncova G., Kumar A.* // Chemosensors. 2022. Vol. 10. № 9. P. 363.
265. *Ramya M., Senthil Kumar P., Rangasamy G., Umashankar V., Rajesh G., Nirmala K., Saravanan A., Krishnapandi A.* // Chemosphere. 2022. Vol. 308. P. 136416.
266. *Ficca V.C.A., Santoro C., Marsili E., da Silva Freitas W., Serov A., Atanassov P., Mecheri B.* // Electrochim. Acta. 2022. Vol. 402. P. 139514.
267. *Huo R., Liu L., Chanthasa C., Okazaki T., Sazawa K., Sugawara K., Kuramitz H.* // Electroanalysis. 2023. Vol. 35. № 8.
268. *Oldham K.B., Marken F., Myland J.C.* // J. Solid State Electrochem. 2016. Vol. 20. № 11. P. 3083–3095.
269. *Ariño C., Banks C.E., Bobrowski A., Crapnell R.D., Economou A., Królicka A., Pérez-Ráfols C., Soulis D., Wang J.* // Nat. Rev. Methods Prim. 2022. Vol. 2. № 1. P. 62.
270. *Keresten V., Mikhelson K.* // Membranes (Basel). 2022. Vol. 12. № 11. P. 1048.
271. *Suchanek M., Paczosa-Bator B., Piech R.* // Membranes (Basel). 2023. Vol. 13. № 12. P. 890.
272. *Wang Y.-F., Liu D.-L., Han J.-J., Guo A.-R.* // Ionics (Kiel). 2022. Vol. 28. № 5. P. 2457–2468.

273. Güngör Ö., Özgül O., Aksoy B., Okuşluk F., Köytepe S. // *Polym. Bull.* 2022. Vol. 79. № 12. P. 11051–11077.
274. Lisak G. // *Environ. Pollut.* 2021. Vol. 289. P. 117882.
275. Mikhelson K.N., Peshkova M.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2015. Vol. 84. № 6. P. 555–578.
276. Kisiel A., Kahuza D., Patereczyk B., Maksymiuk K., Michalska A. // *Analyst.* 2020. Vol. 145. № 8. P. 2966–2974.
277. Yin T., Qin W. // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2013. Vol. 51. P. 79–86.
278. Özbek O., Altunoluk O.C. // *Adv. Sens. Energy Mater.* 2024. Vol. 3. № 1. P. 100087.
279. Zdrachek E., Bakker E. // *Anal. Chem.* 2021. Vol. 93. № 1. P. 72–102.
280. Bakker E. // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2014. Vol. 53. P. 98–105.
281. Peshkova M.A., Mikhelson K.N. // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 110. P. 829–835.
282. Kisiel A., Michalska A., Maksymiuk K. // *Analyst.* 2022. Vol. 147. № 12. P. 2764–2772.
283. Wang J., Liang R., Qin W. // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2020. Vol. 130. P. 115980.
284. Walker N.L., Roshkolaeva A.B., Chapoval A.I., Dick J.E. // *Curr. Opin. Electrochem.* 2021. Vol. 28. P. 100735.
285. Wang K., Liang R., Qin W. // *Sensors Actuators B Chem.* 2024. Vol. 405. P. 135310.
286. Parshina A., Yelnikova A., Titova T., Kolganova T., Yurova P., Stenina I., Bobreshova O., Yaroslavitsev A. // *Polymers (Basel).* 2022. Vol. 14. № 13. P. 2545.
287. Parshina A., Yelnikova A., Safronova E., Kolganova T., Kuleshova V., Bobreshova O., Yaroslavitsev A. // *Membranes (Basel).* 2022. Vol. 12. № 11. P. 1091.
288. Parshina A., Yelnikova A., Kolganova T., Titova T., Yurova P., Stenina I., Bobreshova O., Yaroslavitsev A. // *Membranes (Basel).* 2023. Vol. 13. № 3. P. 311.
289. Parshina A., Yelnikova A., Safronova E., Kolganova T., Bobreshova O., Yaroslavitsev A. // *Polymers (Basel).* 2023. Vol. 15. № 12. P. 2682.
290. Ebrahimi G., Samadi Pakchin P., Shamloo A., Mota A., de la Guardia M., Omidian H., Omid Y. // *Microchim. Acta.* 2022. Vol. 189. № 7. P. 252.
291. Park S., Kaufman D., Ben-Yoav H., Yossifon G. // *Anal. Chem.* 2024. Vol. 96. № 16. P. 6501–6510.
292. Solymosi G.T., Gyurcsányi R.E. // *Electrochem. commun.* 2023. Vol. 153. P. 107540.
293. Subramanian V., Lee S., Jena S., Jana S.K., Ray D., Kim S.J., Thalappil P. // *Sensors Actuators B Chem.* 2020. Vol. 304. P. 127340.
294. Silva R., Ahamed A., Cheong Y.H., Zhao K., Ding R., Lisak G. // *Anal. Chim. Acta.* 2022. Vol. 1197. P. 339495.
295. Silva R., Zhao K., Ding R., Chan W.P., Yang M., Yip J.S.Q., Lisak G. // *Analyst.* 2022. Vol. 147. № 20. P. 4500–4509.

Concentration Polarization in Membrane Systems

P. Yu. Apel¹, P. M. Biesheuvel², O. V. Bobreshova³, I.L. Borisov⁴, V. I. Vasil'eva³,
V. V. Volkov⁴, E. A. Grushevenko⁴, V. V. Nikonenko^{5,*}, A. V. Parshina³, N. D. Pismenskaya⁵,
I. I. Ryzhkov^{6,7}, M. V. Sharafan⁵, A. B. Yaroslavl'tsev^{8,**}

¹ Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow region, 141980, Russia

² Wetsus, European Centre of Excellence for Sustainable Water Technology, The Netherlands

³ Voronezh State University, Voronezh, 394018, Russia

⁴ Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia

⁵ Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia

⁶ Institute of Computational Modeling SB RAS, 50-44 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

⁷ Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russia

⁸ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia

*e-mail: v_nikonenko@mail.ru

**e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Concentration polarization (CP) in membrane systems is understood as the phenomenon of the emergence of concentration gradients in a solution near the membrane surface, which is a result of the selective transfer of certain components of the solution through the membrane under the influence of transmembrane driving forces. CP accompanies all types of membrane processes. It affects transfer conditions and reduces the efficiency of separation processes: in most cases, there is a decrease in the overall transfer rate and an increase in energy consumption, as well as a loss of permselectivity. This review examines the general patterns and features of the CP phenomenon in the processes of electrodialysis, reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, pervaporation, as well as in membrane sensor systems and fuel cells. The fundamental principles of the CP phenomenon and experimental methods for its study are considered.

Keywords: ion exchange membranes, reverse osmosis membranes, nanofiltration membranes, track membranes, electrodialysis, fuel cells, membrane reactors, pervaporation, sensor systems