



# МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 14, номер 3, 2024

---

Концентрационная поляризация в мембранных системах

*П. Ю. Апель, П. М. Бишевель, О. В. Бобрешова, И. Л. Борисов, В. И. Васильева,  
В. В. Волков, Е. А. Грушевенко, В. В. Никоненко, А. В. Паршина, Н. Д. Письменская,  
И. И. Рыжков, М. В. Шарафан, А. Б. Ярославцев*

157

Селективное извлечение катионов лития из смеси хлоридов щелочных металлов  
с использованием электробаромембранного процесса

*Д. Ю. Бутыльский, В. А. Троицкий, Н. В. Смирнова, Н. Д. Письменская,  
П. Ю. Апель, И. В. Блонская, В. В. Никоненко*

190

Сравнение гомогенной анионообменной мембраны на основе сополимера  
N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и коммерческих анионообменных  
мембран при электродиализной переработке разбавленного раствора хлорида натрия

*Д. А. Бондарев, А. А. Самойленко, С. С. Мельников*

200

Характеризация новых экспериментальных материалов для гемодиализных мембран  
и моделирование процесса диализа мочевины с их использованием

*А. Э. Козмай, М. В. Порожный, В. В. Гиль, Д. С. Лопатин,  
А. В. Родиченко, И. В. Ворошилов, В. В. Никоненко*

211

Влияние природы и заряда противоионов на электротранспортные  
свойства гетерогенных анионообменных мембран

*Н.В. Лоза, Н.А. Кутенко*

225

Модификация полиэтилентерефталатных трековых мембран функциональными  
силанами для иммобилизации наночастиц серебра

*И. Н. Фадейкина, Е. В. Андреев, К. Н. Гринь, А. Н. Нечаев*

238

---

# Contents

---

**Vol. 14, No. 3, 2024**

---

## Concentration Polarization in Membrane Systems

- P. Yu. Apel, P. M. Biesheuvel, O. V. Bobreshova, I.L. Borisov, V. I. Vasil'eva,  
V. V. Volkov, E. A. Grushevenko, V. V. Nikonenko, A. V. Parshina, N. D. Pismenskaya,  
I. I. Ryzhkov, M. V. Sharafan, A. B. Yaroslavl'tsev* 157

## Selective Extraction of Lithium Cations From Mixture of Alkali Metal Chlorides Using Electrobaromembrane Process

- D. Yu. Butyl'skii, V. A. Troitskiy, N. V. Smirnova, N. D. Pismenskaya,  
P. Yu. Apel, I. V. Blonskaya, V. V. Nikonenko* 190

## Comparison of Homogeneous Anion-Exchange Membrane Based on Copolymer of N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium Chloride and Commercial Anion-Exchange Membranes in Electrodialysis Processing of Dilute Sodium Chloride Solutions

- D. A. Bondarev, A. A. Samoilenko, S. S. Mel'nikov* 200

## Characterization of New Experimental Materials for Hemodialysis Membranes and Simulation of Urea Dialysis Process with Their Use

- A. E. Kozmai, M.V. Porozhnyy, V. V. Gil, D. S. Lopatin, A. V. Rodichenko,  
I. V. Voroshilov, V. V. Nikonenko* 211

## Effect of Nature and Charge of Counterions and Co-Ions on Electrotransport Properties of Heterogeneous Anion Exchange Membranes

- N. V. Loza, N. A. Kutenko* 225

## Modification of Track-Etched Polyethylene Terephthalate Membranes with Functionalized Silanes for Immobilizing Silver Nanoparticles

- I. N. Fadeikina, E. V. Andreev, K. N. Grin, A. N. Nechaev* 238
-

УДК 66.081.6

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

© 2024 г. П. Ю. Апель<sup>а</sup>, П. М. Бишевели<sup>б</sup>, О. В. Бобрешова<sup>с</sup>,  
И. Л. Борисов<sup>д</sup>, В. И. Васильева<sup>с</sup>, В. В. Волков<sup>д</sup>, Е. А. Грушевенко<sup>д</sup>, В. В. Никоненко<sup>е, \*</sup>  
А. В. Паршина<sup>с</sup>, Н. Д. Письменская<sup>е</sup>, И. И. Рыжков<sup>ф, g</sup>, М. В. Шарафан<sup>е</sup>, А. Б. Ярославцев<sup>h, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., 141980, Россия

<sup>б</sup>Wetsus, European Centre of Excellence for Sustainable Water Technology, The Netherlands

<sup>с</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, 394018, Россия

<sup>д</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

<sup>е</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040, Россия

<sup>ф</sup>Институт вычислительного моделирования СО РАН, Академгородок 50-44, Красноярск, 660036, Россия

<sup>g</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, Россия

<sup>h</sup>Институт 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, перапарации, 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, перапарация, 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  $\Delta P$  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

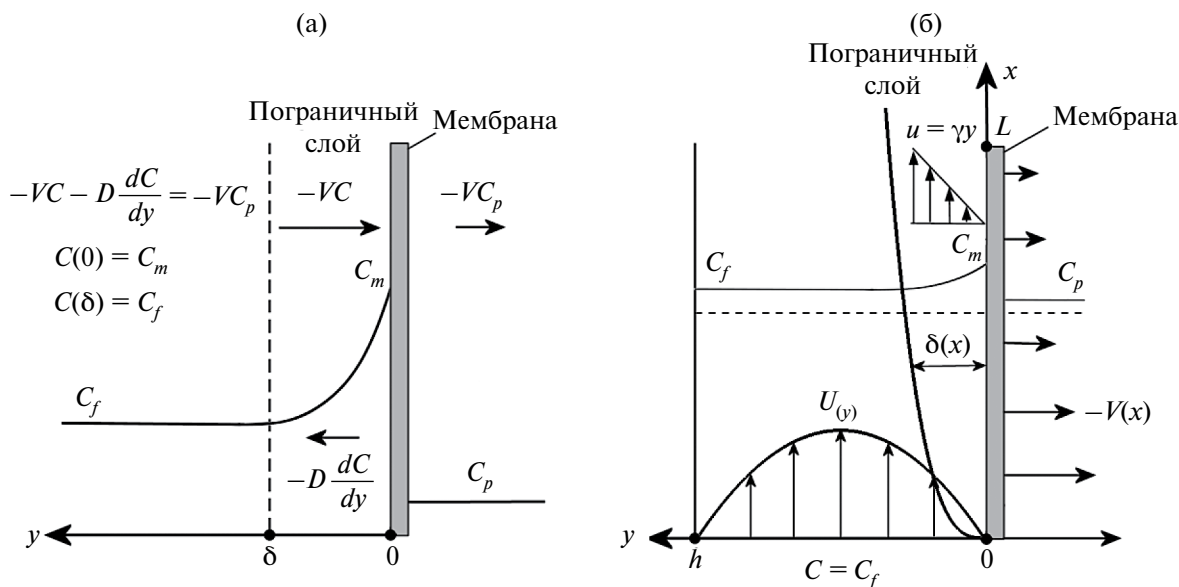


Рис. 1. Схема концентрационной поляризации при постоянной (а) и переменной (б) толщине пограничного слоя (в условиях тангенциальной фильтрации).

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  $\delta$ , 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/м<sup>2</sup> час бар),  $\sigma$  – 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  $\Delta P$ ,  $C_f$ ,  $C_p$ . 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  $\Delta P$  скорость потока  $V$  через мембрану практически перестает зависеть от  $\Delta P$  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  $\delta$  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  $\gamma$  – 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  $\gamma$  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,  $\nu$  — 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

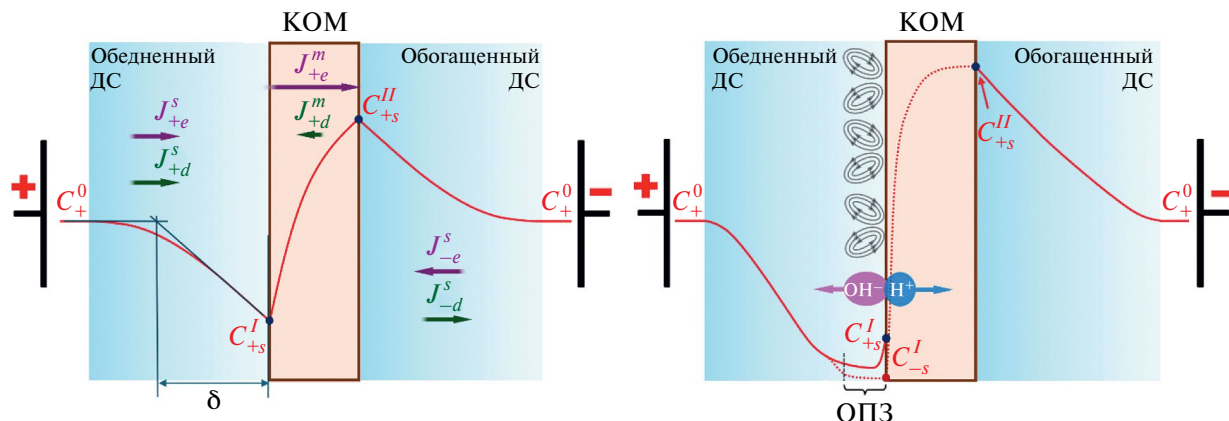
КП при ЭД возникает из-за того, что числа переноса ионов сорта  $i$  в растворе,  $t_i^s$ , и в мембране,  $t_i^m$ , отличаются по величине [53, 54]. Плотность потока ионов в диффузионном слое,  $J_i^s$ , и в мембране,  $J_i^m$ , удобно записать в виде [55]:

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

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].

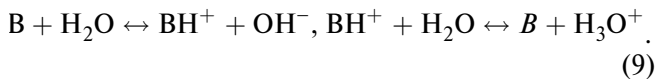
Так как в бинарном растворе  $t_i^s$  близок к 0.5, а в мембране  $t_i^m$  для противоионов близко к единице, то сразу после подачи напряжения поток противоионов в мембране (например, поток катионов в КОМ  $J_+^m = j t_+^m / z_+ F$  (рис. 1а)) будет примерно в два раза больше, чем их поток в растворе  $J_+^s = j t_+^s / z_+ F$ , 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  $i$ .  $\delta$  – толщина нернстовского диффузионного пограничного слоя.

Стационарное состояние достигается без необходимости появления дополнительных к электро-диффузии механизмов переноса. При плотности тока, называемой предельной,  $j_{\text{lim}}$ , 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  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  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  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  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  $\nu$  – 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  $\delta$  — толщина диффузионного пограничного слоя, геометрически определяемая по точке пересечения касательных, проведенных к концентрационному профилю у поверхности мембраны и в объеме раствора (рис. 2а). Величина  $\delta$  часто рассматривается как количественная характеристика. От  $\delta$  зависит предельная плотность тока (уравнение (12)), а отношение  $j / j_{\text{lim}}$  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  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  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 $\text{H}^+/\text{OH}^-$

Имеется много экспериментальных свидетельств того, что явления электроконвекции и генерации ионов  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  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

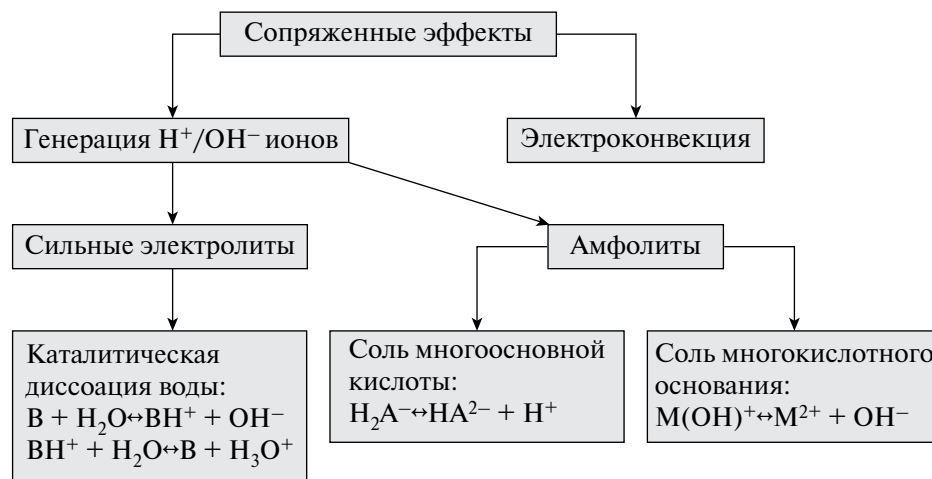


Рис. 3. Схема основных процессов, инициированных явлением КП в сверхпредельных токовых режимах.



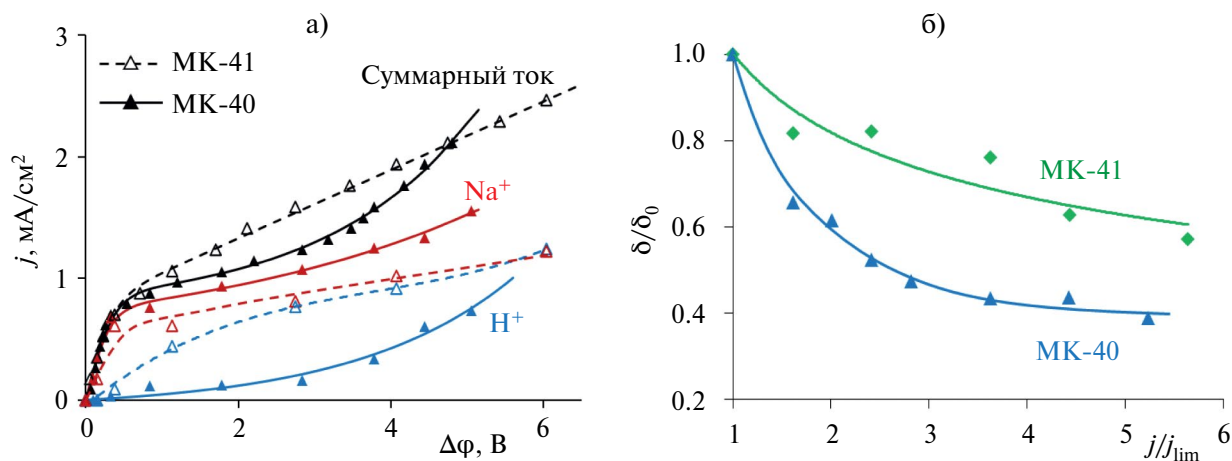
(0.001 М) раствора NaCl. Видно, что при заданном скачке потенциала скорость генерации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  существенно больше в случае МК-41 (рис. 4а). При этом парциальная плотность тока ионов  $\text{Na}^+$  через МК-41 ниже, чем через МК-40. Обе мембраны являются гетерогенными с близкой морфологией поверхности. Причина, видимо, состоит в том, что МК-41 содержит фиксированные фосфорнокислотные группы, которые проявляют высокую каталитическую активность в отношении генерации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  [63]. Ионы  $\text{OH}^-$ , 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,  $\delta$ , показывает, что в случае мембраны МК-40 происходит более значительное снижение  $\delta$ , чем в случае МК-41, что указывает на более интенсивную электроконвекцию в первом случае. Таким образом, интенсивная генерация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  (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  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  [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  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . 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  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$  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 ( $\delta$ ), определенная по точке пересечения касательных к концентрационному профилю, как указано в разделе 2, представляет собой важную характеристику электрохимических систем.

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

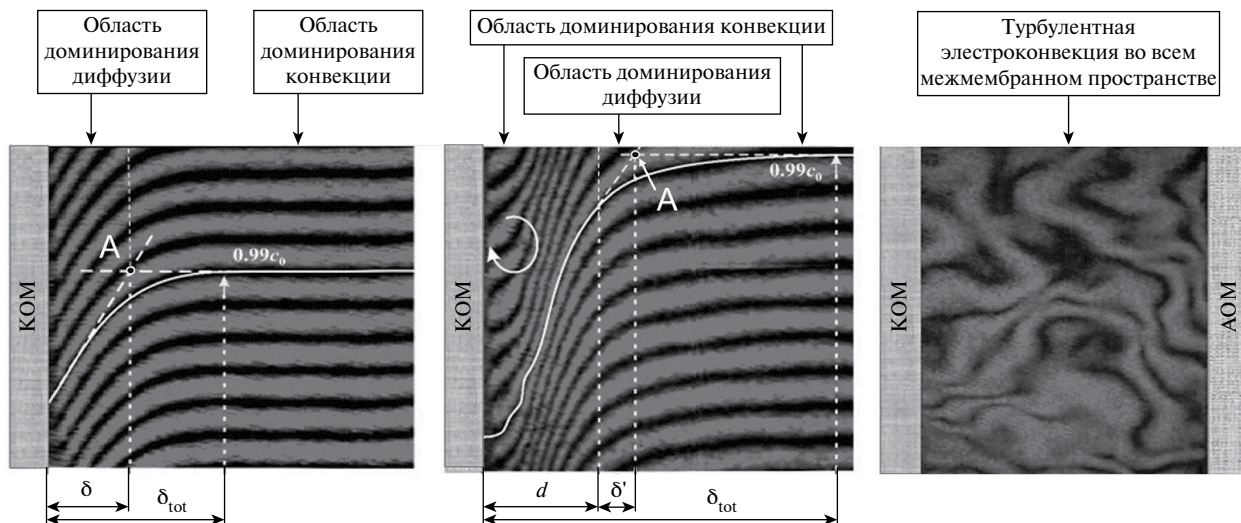
$$\delta = \frac{FDc_0}{(T_1 - t_1)j_{lim}}. \quad (14)$$

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  $\delta$  как функцию плотности поляризующего тока [113] и построить распределение концентраций вблизи электрически неоднородной поверхности ИОМ. Известны способы определения величины  $\delta$  в мембранных системах с помощью подвижных электродов [115] и других методов [116]. Следует отметить, что традиционные методы позволяют определить усредненные по высоте мембраны величины  $\delta$ .

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  $\delta_{tot}$ , 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.  $\delta_{\text{tot}}$  – полная толщина ДПС;  $\delta$  – нернстовская толщина диффузионного слоя при  $j < j_{\text{lim}}$ ;  $\delta'$  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  $\delta$  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].

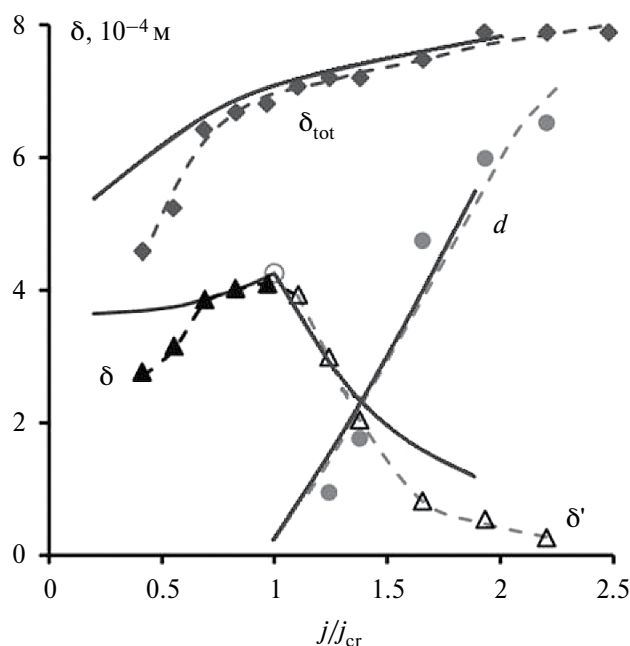
Отметим, что в середине канала при малых расстояниях от входа существует область, в которой не наблюдаются концентрационные изменения (рис. 6а, б). При больших токах или расстояниях от входа диффузионные слои увеличиваются до тех пор, пока не происходит их перекрытие. После этого максимальная концентрация 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  $\delta$ , 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).

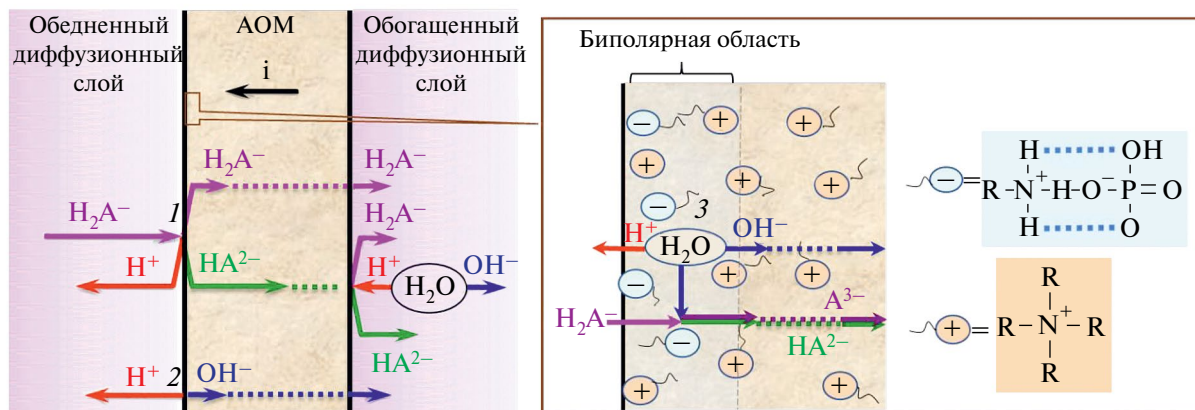
Полная толщина диффузионного слоя  $\delta_{tot}$  возрастает с ростом плотности тока/напряжения. Толщина нернстовского диффузионного слоя  $\delta$  при  $i < i_{lim}$  также возрастает с ростом тока. Однако далее при  $i > i_{lim}$  внутри диффузионного слоя, ограниченного точкой пересечения касательных 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  $\delta'$ , 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 ( $\delta_{tot}$ ). 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 тартратной 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  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  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  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  мигрируют из ядра потока питающего раствора в АОМ, ограничивающую канал обессоливания электродиализатора (рис. 8). В мембране они диссоциируют с образованием протонов и двухзарядных анионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  [90]:

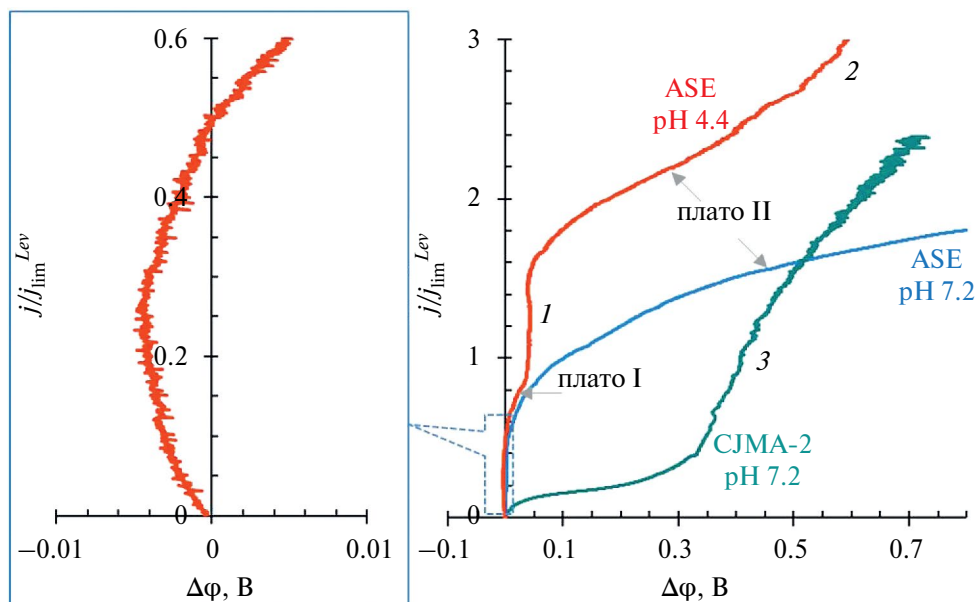


Протоны исключаются из АОМ как коионы, подкисляя прилегающий к мембране обедненный раствор. Двухзарядные анионы переносятся через АОМ, реагируют с водой на ее границе с обогащенным раствором и превращаются в анионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  с выделением в этот раствор анионов гидроксила. Этот механизм разделенной в пространстве генерации ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , сопровождающийся удвоением электрического заряда переносимых анионов в мембране, назван для простоты “диссоциацией кислоты” [90].

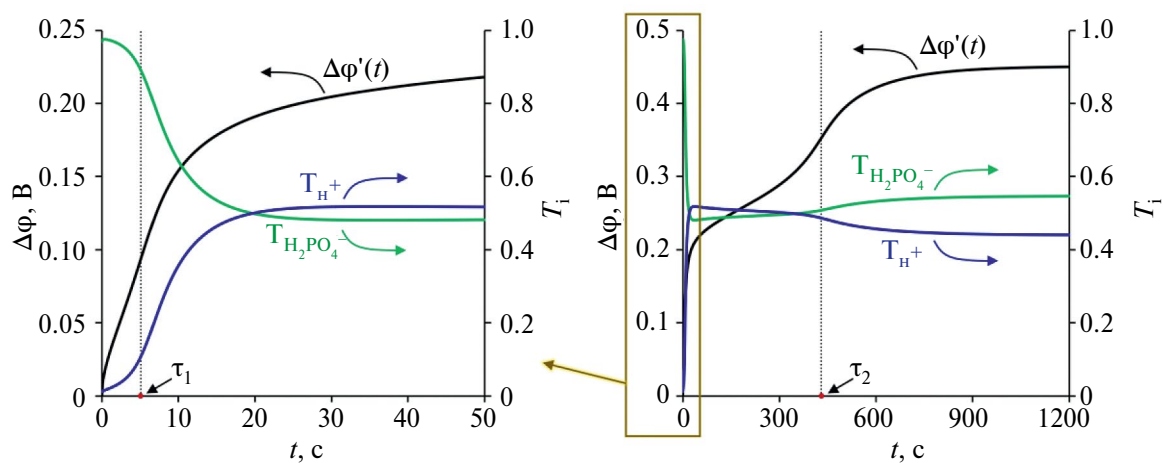
Результаты математического моделирования и экспериментальные измерения парциальных потоков молекул и анионов фосфорной кислоты, а также протонов и ионов гидроксила в АОМ и прилегающих к ней растворах позволяют заключить,

что генерация ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  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  $j_{\text{lim}}$  в случае растворов типа  $\text{NaCl}$ : 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  $\text{HPO}_4^{2-}$ . 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

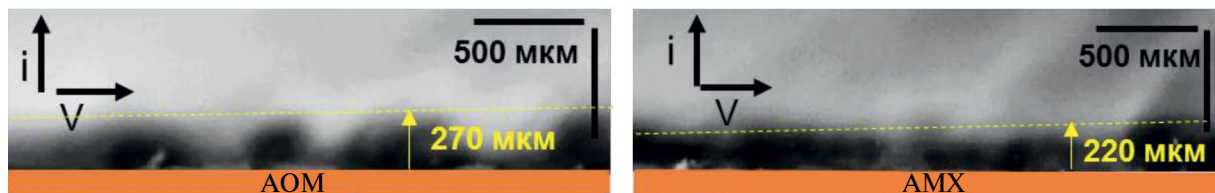




**Рис. 9.** Вольтамперные характеристики анионообменных мембран с сильноосновными (ASE, Astom, Япония) и слабоосновными (CJMA-2, ChemJoy LTD, Китай) фиксированными группами в 0,02 М растворах  $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ , имеющих значения pH 4.4 и 7.2.



**Рис. 10.** Расчетные хронопотенциограммы и временные зависимости эффективных чисел переноса ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , 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  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . На вставке показаны начальные участки представленных зависимостей. Вертикальными пунктирными линиями отмечены первое ( $\tau_1$ ) и второе ( $\tau_2$ ) переходные времена.



**Рис. 11.** Визуализация электроконвективных вихревых структур в обедненном растворе у поверхности мембраны АМХ. Исследования выполнены в 0.02 М растворе  $\text{NaCl}$ ,  $j/j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 3.0$  (а) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $j/j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 5.5$ .

ХП (рис. 10) являются достижение предела как по потоку анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  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  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  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,  $\eta$ , при переработке фосфат-содержащих и подобных растворов с помощью электродиализа [161]. Величина  $\eta$  оказывается гораздо меньше по сравнению с выходом по току в случае сильных электролитов типа  $\text{NaCl}$  [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

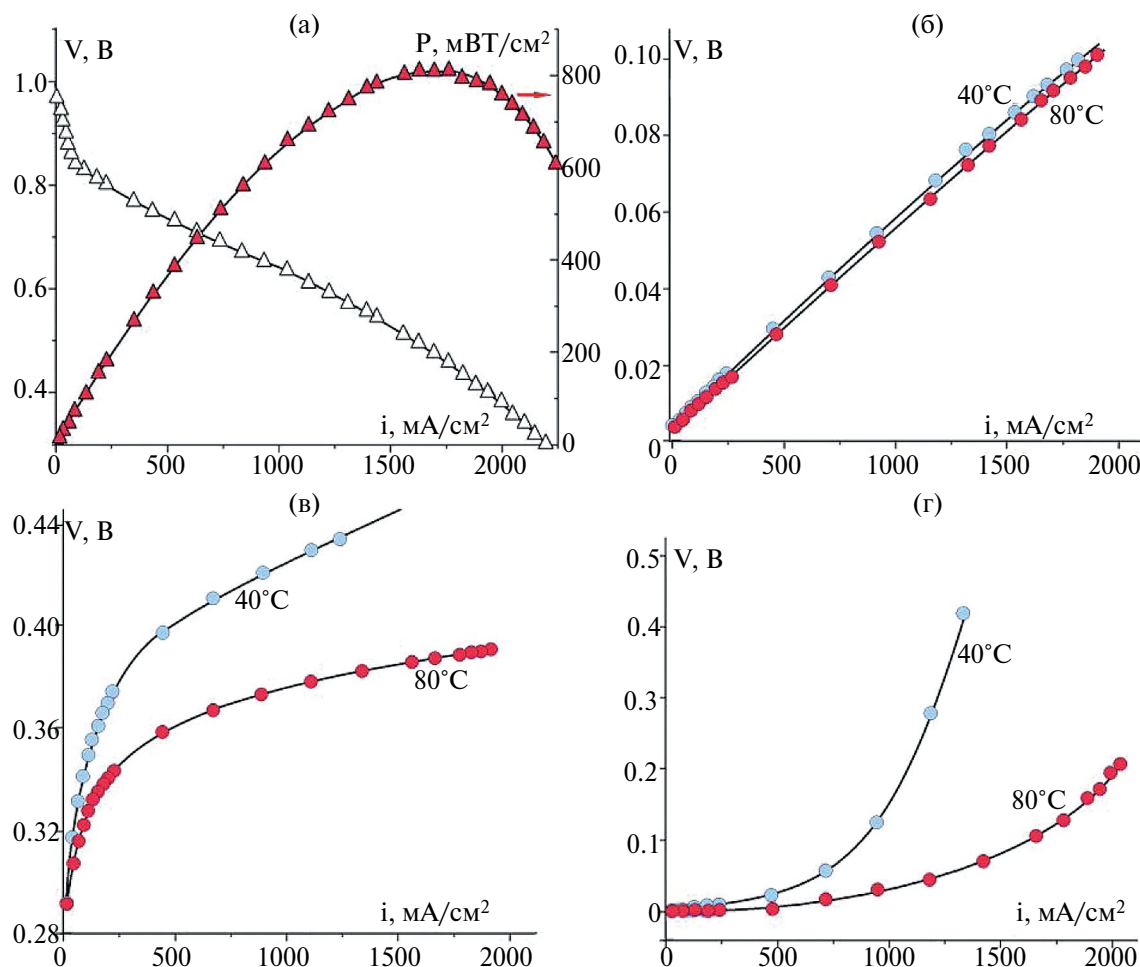
В связи с повышенным вниманием к проблемам экологии в последнее десятилетие существенно возрос интерес к водородной энергетике, что привело к принятию многими странами программ ее развития. Основными составными частями этих программ является производство водорода и получение энергии за счет его высокоэффективного 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  $V_0$  ( $\approx 1.228$  В) — разность потенциалов, определяющаяся термодинамикой протекающей реакции,  $V_{\text{Ac}}$  и  $V_{\text{Aa}}$  — активационная поляризация катодного и анодного процессов,  $V_{\text{D}}$  — 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 ( $V_{\text{Oh}}$ ) и концентрационную поляризацию катодного и анодного процессов, соответствующих переносу кислорода и водорода в ТЭ ( $V_{\text{Cc}}$  и  $V_{\text{Ca}}$ ). 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, СО<sub>2</sub> 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, СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub> и Н<sub>2</sub>О 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°C, 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°C, 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 органогидрофильную (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 ( $\alpha$ ) 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 ( $C_m/C_p$ ). 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 –  $\delta$  [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):

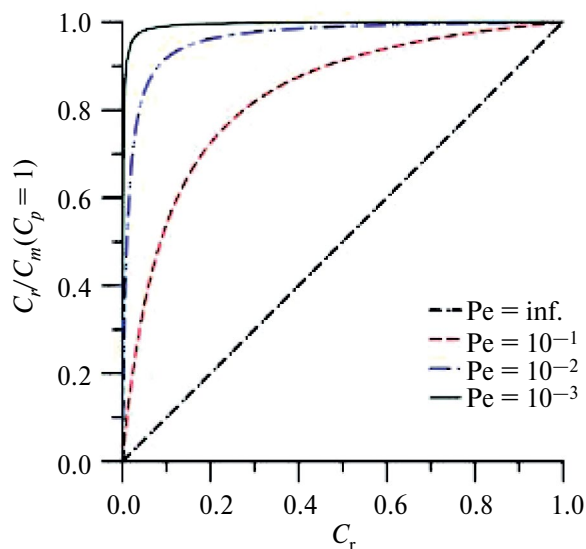
$$E = \frac{C_p}{C_f}, \quad (18)$$

где  $C_p$  мольная доля компонента в пермеате [моль·моль<sup>–1</sup>].

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 ( $\delta/D$ ) 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

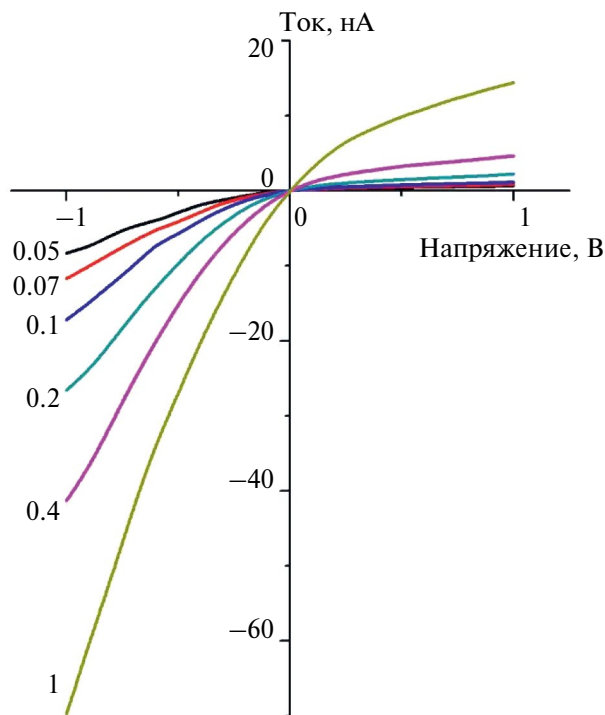
явления концентрационной поляризации скорость потока сырья необходимо увеличивать с уменьшением концентрации МТБЭ в растворе от 5 см·с<sup>-1</sup> для раствора (1 мас.% МТБЭ в воде) до 13 см·с<sup>-1</sup> для обедненного раствора (0,2 мас.% МТБЭ в воде) ( $T_{\text{эксп}} = 50^\circ\text{C}$ ).

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).

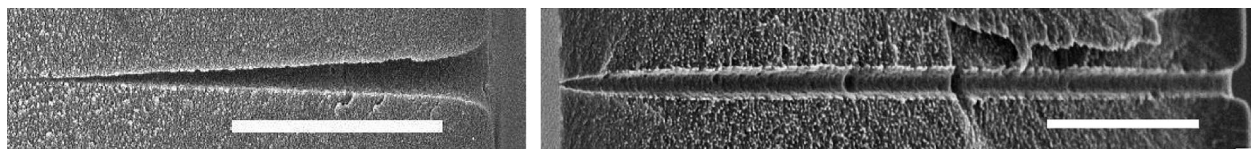
что хорошие результаты дает проведение измерений при различных скоростях перемешивания с последующей экстраполяцией по определенному алгоритму. Разработанные методики были успешно применены в различных лабораториях и позволили получить большой объем экспериментальных данных о диффузии молекул и коллоидных 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

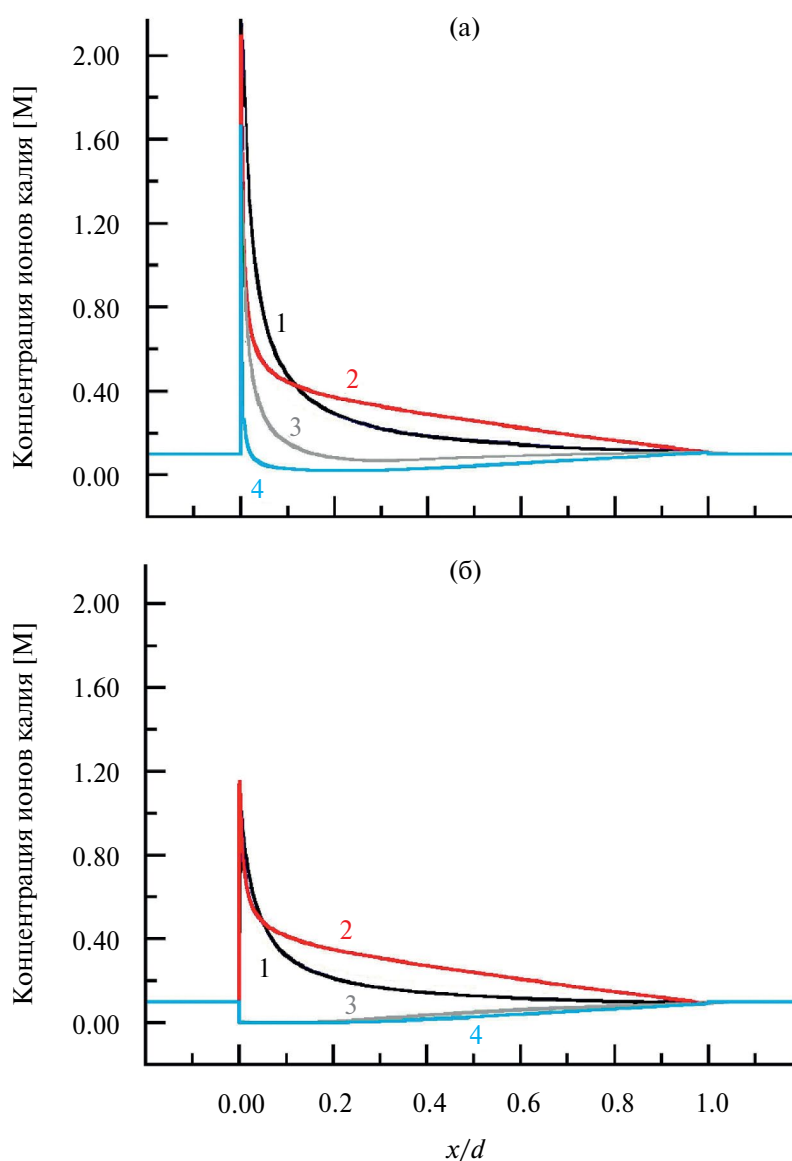
поляризационными явлениями, которые, благодаря точно известной геометрии пор, поддаются теоретическому описанию, что в конечном счете обеспечивает более глубокое понимание процессов в микро- и нанофлюидных системах. В работе [248] исследование электрического отклика мембраны на быстрое снятие трансмембранного 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 электродиализа (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].

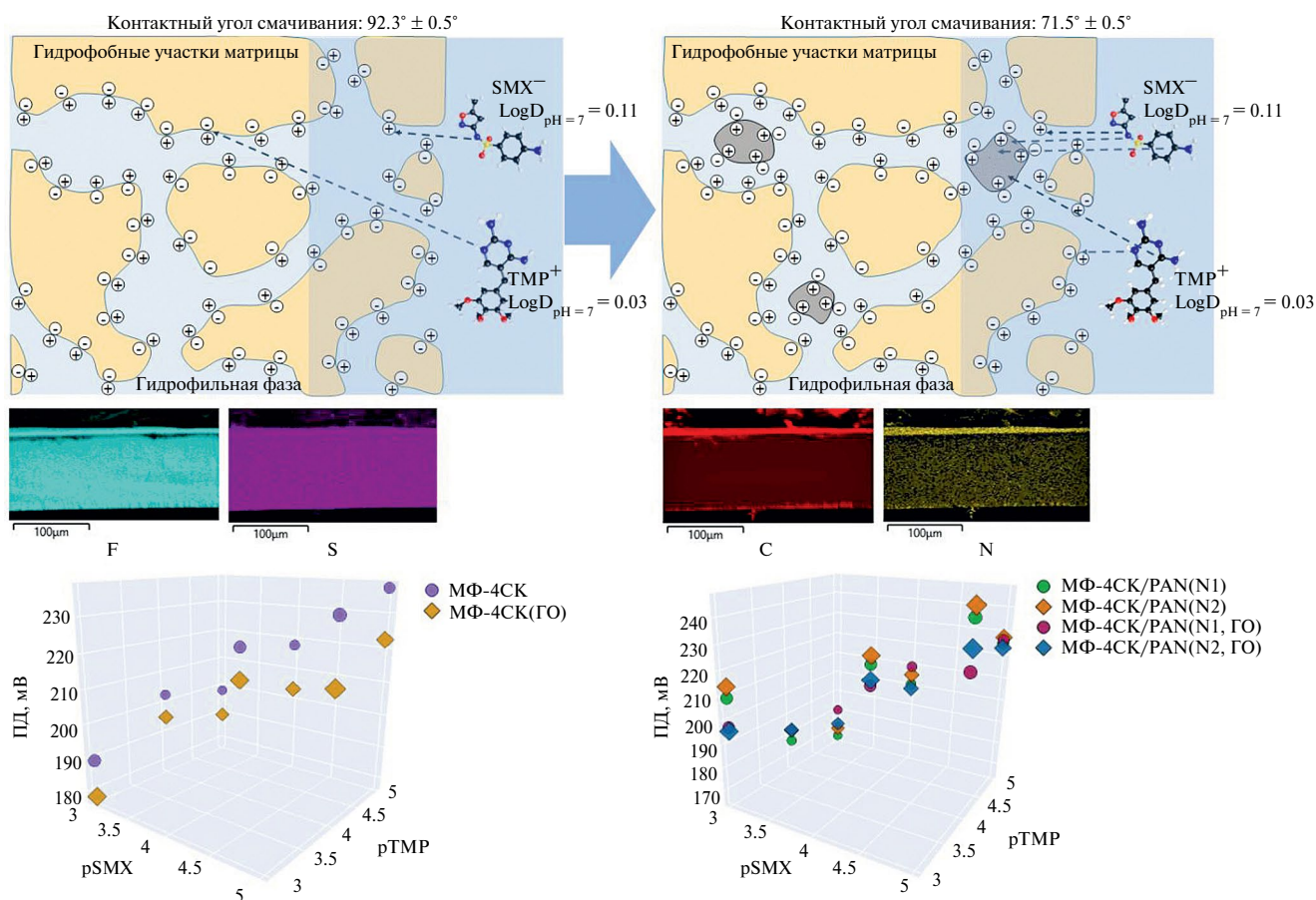
В прямой потенциометрии все чаще применяют режимы измерения при ненулевом токе [279]. Импульсный гальваностатический способ функционирования сенсоров может быть использован для ионообменных мембран, не имеющих выраженных

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  $\pi$ - $\pi$ -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  $120^\circ$ . 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., Chorążewska 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. Memb. 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., Bepalko 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., Uma shankar 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. *Kersten 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., Yaroslavtsev A. // *Polymers (Basel).* 2022. Vol. 14. № 13. P. 2545.
287. Parshina A., Yelnikova A., Safronova E., Kolganova T., Kuleshova V., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. // *Membranes (Basel).* 2022. Vol. 12. № 11. P. 1091.
288. Parshina A., Yelnikova A., Kolganova T., Titova T., Yurova P., Stenina I., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. // *Membranes (Basel).* 2023. Vol. 13. № 3. P. 311.
289. Parshina A., Yelnikova A., Safronova E., Kolganova T., Bobreshova O., Yaroslavtsev 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. Apel<sup>1</sup>, P. M. Biesheuvel<sup>2</sup>, O. V. Bobreshova<sup>3</sup>, I.L. Borisov<sup>4</sup>, V. I. Vasil'eva<sup>3</sup>,  
V. V. Volkov<sup>4</sup>, E. A. Grushevenko<sup>4</sup>, V. V. Nikonenko<sup>5,\*</sup>, A. V. Parshina<sup>3</sup>, N. D. Pismenskaya<sup>5</sup>,  
I. I. Ryzhkov<sup>6,7</sup>, M. V. Sharafan<sup>5</sup>, A. B. Yaroslavl'tsev<sup>8,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow region, 141980, Russia

<sup>2</sup> Wetsus, European Centre of Excellence for Sustainable Water Technology, The Netherlands

<sup>3</sup> Voronezh State University, Voronezh, 394018, Russia

<sup>4</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia

<sup>5</sup> Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia

<sup>6</sup> Institute of Computational Modeling SB RAS, 50-44 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

<sup>7</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russia

<sup>8</sup> 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

УДК 544.62

## СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ СМЕСИ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО ПРОЦЕССА

© 2024 г. Д. Ю. Бутыльский<sup>а</sup>, В. А. Троицкий<sup>а, б</sup>, Н. В. Смирнова<sup>б</sup>, Н. Д. Письменская<sup>а</sup>,  
П. Ю. Апель<sup>с</sup>, И. В. Блонская<sup>с</sup>, В. В. Никоненко<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, Россия;

<sup>б</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132, Россия;

<sup>с</sup>Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6, Россия.

\*e-mail: v\_nikonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2023

После доработки 26.01.2024

Принята к публикации 12.02.2024

Проблема малореагентного разделения катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$  приобретает все большее значение в связи с поиском новых технологий извлечения лития из рассолов и рекуперации этого ценного элемента из уже отработавших источников энергии. В данной работе представлены результаты апробации электробаромембранного процесса, в котором градиенты электрического поля и поля давлений направлены в противоположные стороны. Эксперименты проведены в проточной лабораторной ячейке, камеры обессоливания и концентрирования которой разделены трековой мембраной и ограничены анионообменными мембранами МА-41. Рабочая площадь каждой из мембран равняется  $30 \text{ см}^2$ . Перерабатываемый раствор содержит 70, 75 и 55 ммоль/л  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ , соответственно. Показано, что при плотности тока  $11,7 \text{ мА/см}^2$  и разности давлений 0,2 бар в контуре обессоливания удается обеспечить скорость накопления катионов  $\text{Li}^+$ , равную  $0,05 \text{ моль/(м}^2\text{ч)}$ , и скорости убыли из этого контура катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , равные  $-0,09$  и  $-0,25 \text{ моль/(м}^2\text{ч)}$ , соответственно. Рассмотрены факторы, которые могут влиять на эффективность разделения  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ .

**Ключевые слова:** литий, однозарядные катионы, селективное разделение, электробаромембранный процесс

**DOI:** 10.31857/S2218117224030022, **EDN:** MSIINL

### ВВЕДЕНИЕ

Литий называют химическим элементом, составляющим основу энергетики 21 века [1]. Действительно, по данным [2] в 2022 году 74% добываемого лития было израсходовано на производство батарей. Причем, востребованность батарей (а значит и лития) непрерывно растет. Трендом последних лет стало извлечение лития из морских вод и природных рассолов [3]. Поиск в Scopus (ключевые слова: “lithium AND recovery”) дает более 20600 документов. Причем, количество публикаций в 2018 году составляло 996, а в 2023 году увеличилось до 2678.

Заметим, что извлечение лития из природных и технологических растворов (например, его рекуперация из отработанных батарей) является

весьма непростой задачей. Эта сложность вызвана большим разнообразием компонентов и их концентраций в перерабатываемых растворах. Это разнообразие обуславливает широкий круг способов извлечения лития. Среди них: экстракция ионными жидкостями [4, 5], использование адсорбентов на основе алюминия, марганца или титана [6, 7, 8], электрохимические методы [9] и др.

Базовый промышленный метод состоит в осаждении лития карбонатами или (реже) солями алюминия [10, 11]. Заметим, что применение этих методов не решает ряда проблем, особенно в случае разбавленных рассолов. Прежде всего, это сложности, возникающие при разделении ионов лития и магния. Оба катиона имеют одинаковые радиусы в гидратированном состоянии [12]. Поэтому фактор

разделения этих катионов уменьшается с увеличением отношения масс  $Mg^{2+}/Li^{+}$ , причем в реальных рассолах концентрация ионов магния в 20 и более раз превышает концентрацию ионов лития [2].

Еще одной проблемой является разделение  $Li^{+}$  и других однозарядных катионов, например,  $K^{+}$  и  $Na^{+}$ , которые всегда присутствуют в природных водах. Последовательное применение щелочей (для осаждения гидроксидов щелочноземельных металлов,  $M^{n+}$ ) и фосфорной кислоты (для осаждения фосфата лития) позволяет сначала осадить  $M^{2+}$  (катионы кальция, магния, кобальта, меди и др.), а затем разделить  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$  и  $Li^{+}$  благодаря низкой растворимости фосфата лития ( $0,038 \text{ г } Li_3PO_4/100 \text{ г } H_2O$  при  $20^\circ C$  [13]). Однако последующая конверсия фосфата в карбонат лития, который является наиболее востребованным коммерческим продуктом, — это многостадийный химический процесс, требующий затрат дополнительных ресурсов [14]. Поэтому все больший интерес вызывает применение малореагентных мембранных методов. Последние достижения в этой области представлены в обзорах [2, 15].

Из большого многообразия мембранных методов и их комбинаций следует выделить нанофильтрацию (НФ) [16], и селекродиализ (электро-дизализ (ЭД) с применением ионообменных мембран, селективных к однозарядным ионам) [17]. В обоих случаях разделение достигается благодаря ситовому механизму и эффекту Доннана. Движущими силами являются разность давлений (НФ) или скачков потенциала (селективный ЭД). Для разделения однозарядных ионов  $Li^{+}$  и двухзарядных ионов  $Mg^{2+}$  апробировано большое количество коммерческих и экспериментальных мембран [2, 18]. Вместе с тем, относительно низкие потоки пермеата и высокие остаточные концентрации лития в ретентате сдерживают ширококомасштабное применение этого метода [19]. Селекродиализ позволяет извлекать литий из контуров обессоливания и одновременно концентрировать обогащенный литием раствор в контурах концентрирования [20, 21, 22]. Однако придание ионообменным мембранам свойства селективной проницаемости в отношении однозарядных катионов часто ведет к существенному росту их электрического сопротивления.

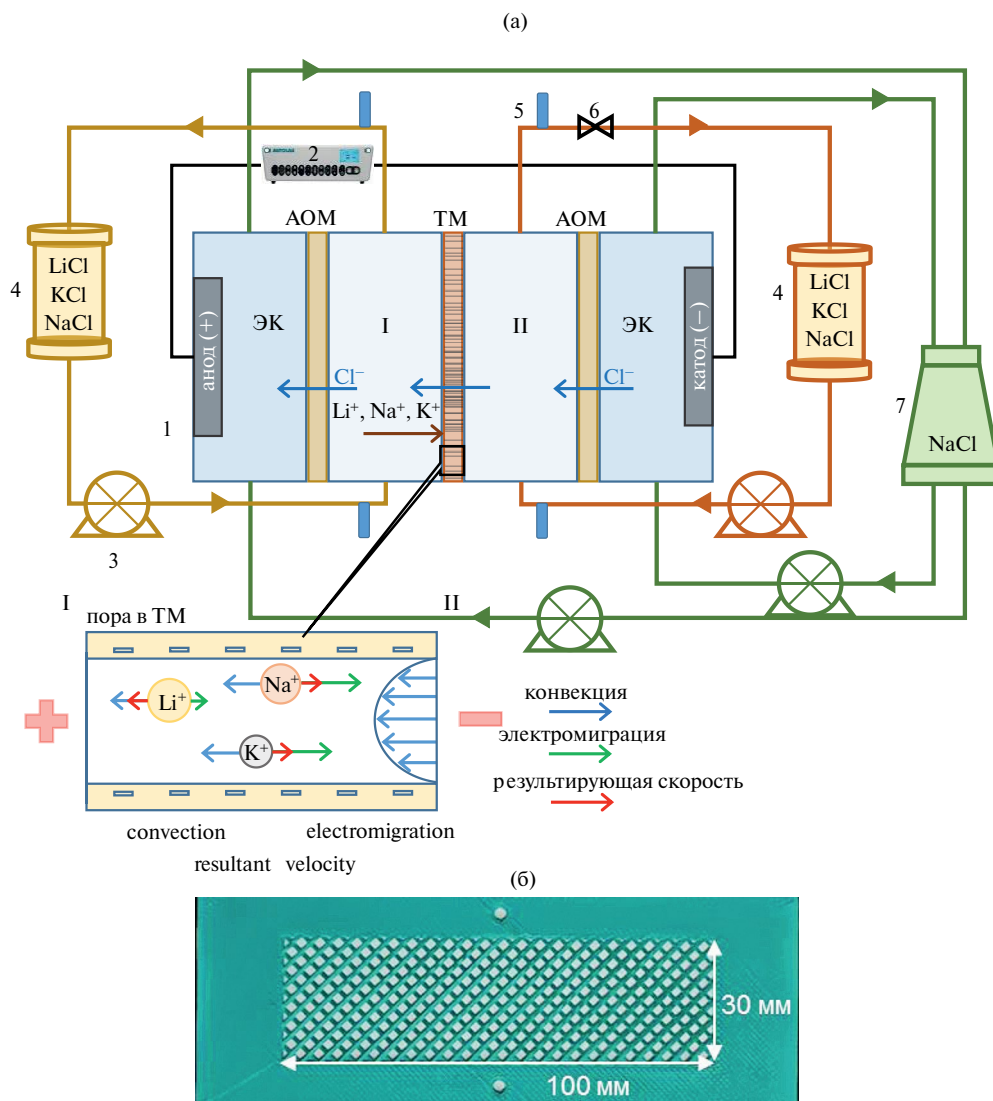
Применение электробаромембранного метода, в котором движущими силами являются противоположно направленные электрическое поле и поле давлений снимает некоторые из перечисленных выше проблем [15]. Этот метод под названием метод противоточной электромиграции был предложен еще в 1934 году [23] для разделения изотопов калия. Конвекция, вызванная градиентом давления, может “затормозить” электромиграцию менее подвижных ионов  $Li^{+}$  по сравнению с более подвижными ионами  $K^{+}$ ,  $Na^{+}$  или  $Mg^{2+}$  в

пористой среде. Серия таких работ была выполнена Kontturi и соавт. [24, 25], которые применили инертную пористую мембрану и вспомогательные анионообменные мембраны. Им удалось обеспечить разделение  $Li^{+}$  и других катионов из бинарных смесей с коэффициентами селективного разделения катионов, равными 0,35 ( $Li^{+}/Na^{+}$ ), 0,085 ( $Li^{+}/K^{+}$ ) и 0,27 ( $Li^{+}/Ca^{2+}$ ). Применение трековых мембран, имеющих поры одного размера, дает новый импульс к развитию метода противоточной электромиграции [15, 26]. Использование в одном мембранном пакете трековой мембраны и вспомогательных анионообменных мембран делает возможным выделение сразу двух фракций, одна из которых обогащена литием, а другая — другими катионами, содержащимися в исходном растворе. Потоки разделяемых ионов при этом направлены в разные стороны (случай, который нельзя реализовать с использованием других мембранных методов). Электробаромембранный метод уже был апробирован нами для разделения бинарных смесей  $Li^{+}/K^{+}$  и  $Li^{+}/Co^{2+}$  в лабораторной ячейке, рабочая площадь мембран в которой равнялась  $4 \text{ см}^2$  [15, 27, 28]. Потоки  $Li^{+}$  и  $K^{+}$  через трековую мембрану составили минус 0,23 и 0,81 моль/( $\text{м}^2\text{ч}$ ), соответственно, при разделении смеси их хлоридов. В данной работе представлены результаты апробации электробаромембранного метода для выделения  $Li^{+}$  из его смешанного раствора с хлоридами  $K^{+}$  и  $Na^{+}$  с использованием укрупненной лабораторной ячейки, рабочая площадь каждой из мембран в которой равняется  $30 \text{ см}^2$ . Целью работы является экспериментальная апробация метода электробаромембранного разделения с использованием ячейки с большой рабочей площадью мембран.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Мембраны и растворы*

Трековая мембрана с условным названием ТМ#811 изготовлена в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ, Дубна, Россия) из пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ по ГОСТ 24234-80, РФ). Для облучения ПЭТФ-пленки использовался сканирующий пучок ускоренных (кинетическая энергия 150 МэВ) ионов Хе на циклотроне У-300. Химическое травление проведено в мягких условиях, обеспечивающих превращение треков ускоренных ионов в практически цилиндрические поры. Толщина мембраны равна 10 мкм. Плотность пор составляет  $5,0 \times 10^9$  пор/ $\text{см}^2$ . Оценки, сделанные при помощи растровой электронной микроскопии и с использованием результатов измерения гидравлической проницаемости мембран, дают значения диаметров пор  $35 \pm 3 \text{ нм}$  и  $28 \pm 2 \text{ нм}$ , соответственно. Устья пор хаотично распределены по поверхности мембраны. Доля поверхности, занятая устьями пор, равна



**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментальной установки (а): лабораторная ячейка (1), источник тока (2), насосы (3), промежуточные емкости контуров I и II (4), манометры (5), вентиль для создания избыточного давления (6), промежуточная емкость контуров электродных камер (7). На рисунке (б) показана рамка с сепаратором, разделяющая мембраны.

примерно 0,063 [27]. Поры в сечении ТМ#811 не являются строго параллельными [29]; оси отдельных пор распределены в интервале углов  $\pm 30^\circ$  к нормали и лежат во множестве плоскостей, параллельных друг другу и перпендикулярных поверхности мембраны [30]. Слияний каналов пор, приводящих к образованию одного канала большего поперечного размера, очень мало благодаря разбросу осей пор по углам, однако пересечений пор друг с другом сравнительно много вследствие специфики режима облучения исходной полимерной пленки [31]. Стенки пор содержат гидроксильные и карбоксильные фиксированные группы [32]. Ионообменная емкость набухшей мембраны ТМ#811 равна  $0,064 \pm 0,003$  ммоль/г в растворе хлорида натрия при pH 5,4 [28].

Гетерогенная анионообменная мембрана МА-41 изготовлена «ООО «Щекиноазот» (Тульская обл., Россия) методом горячего прессования. Мембрана является композитом из инертного связующего — полиэтилена и измельченных гранул анионита АВ-17. Фиксированными группами в анионите в основном являются четвертичные аммониевые основания. Мембрана армирована нейлоновой сеткой [33]. Структура и транспортные свойства этой мембраны хорошо изучены и представлены во многих статьях, например, в работе [34]. Ионообменная емкость набухшей мембраны МА-41 равна  $1,22 \pm 0,02$  ммоль/г.

Исследуемый раствор содержит смесь 0,07 М хлорида лития, 0,075 М хлорида калия и 0,055 М хлорида натрия. Концентрации однозарядных

катионов в этом модельном растворе имеют тот же порядок, что и во многих гидротермальных рассолах [35]. Вспомогательный раствор содержит 0,2 М NaCl. Эти растворы приготовлены из кристаллических хлоридов лития (“Невареактив”, Россия), а также натрия и калия (“Вектон”, Россия) марки х.ч. Все растворы готовили с использованием деионизованной воды ( $2,0 \pm 0,1$  МОм см, pH  $5,4 \pm 0,1$ ). Сравнительно невысокая суммарная концентрация катионов и анионов в модельном растворе (0,2 М) позволяет использовать для дальнейших оценок коэффициенты диффузии ионов, найденные для бесконечно разбавленных растворов [13]. При температуре 25°C, которая поддерживалась во всех экспериментах, они равны  $1,04 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с (Li<sup>+</sup>),  $1,33 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с (Na<sup>+</sup>),  $1,96 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с (K<sup>+</sup>) и  $2,03 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с (Cl<sup>-</sup>).

#### *Установка и методика выполнения эксперимента*

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Центральной частью этой установки является четырехкамерная проточная ячейка (1).

Камеры I и II образованы трековой мембраной (ТМ) и анионообменными мембранами (АОМ). АОМ и прижимные крышки с поляризующими Ti/Pt катодом и анодом формируют катодную и анодную электродные камеры. Ширина и длина каждой из камер равны 30 мм и 100 мм, соответственно. Все камеры содержат сепараторы, фото которых представлено на рис. 1б. Сепараторы обеспечивают постоянное (2,5 мм) расстояние между мембранами или АОМ и поляризующими электродами, а также равномерное течение раствора. В контурах камер I и II циркулирует модельный раствор. Перед началом эксперимента он содержит 0,07 М LiCl, 0,075 М KCl и 0,055 М NaCl. Объем модельного раствора в каждом из этих трактов равняется 2000 мл. В контурах электродных камер циркулирует 0,2 М раствор NaCl. Средняя линейная скорость прокачиваемых растворов во всех камерах является одинаковой, равной 2,0 см/с. В каждую из промежуточных емкостей (4) контуров I и II погружена кондуктометрическая ячейка, соединенная с кондуктометром Эксперт 002, а также комбинированный стеклянный электрод, соединенный с pH-метром Эксперт 001. Эти приборы связаны с ПК для обеспечения цифровой записи электропроводности, pH и температуры через каждые 10 мин в течение всего эксперимента. Кроме того, в патрубки на входе и выходе из камер I и II встроены манометры (5) для контроля за разностью давлений. На выходе из камеры II за манометром установлен вентиль (6) для создания контролируемого избыточного давления в камере II. Внешнее электрическое поле (плотность тока)

задается электрохимической станцией Autolab PGSTAT 302N (2). Эта же станция контролирует скачок потенциала между анодом и катодом.

Плотности задаваемого тока и разность давлений между камерами I и II равнялись 11,7 мА/см<sup>2</sup> и 0,2 бар (эксперимент 1); 13,3 мА/см<sup>2</sup> и 0,2 бар (эксперимент 2). Они были выбраны с учетом оценок, сделанных с использованием разработанной ранее модели [36], а также предварительных экспериментов. Согласно этим оценкам, оптимальный диапазон разности давлений между камерами I и II должен находиться в пределах 0,2–0,3 бар. Предполагаемый оптимальный диапазон плотностей тока для заданной суммарной концентрации электролита в растворе (0,2 М) соответствует 10–15 мА см<sup>2</sup>.

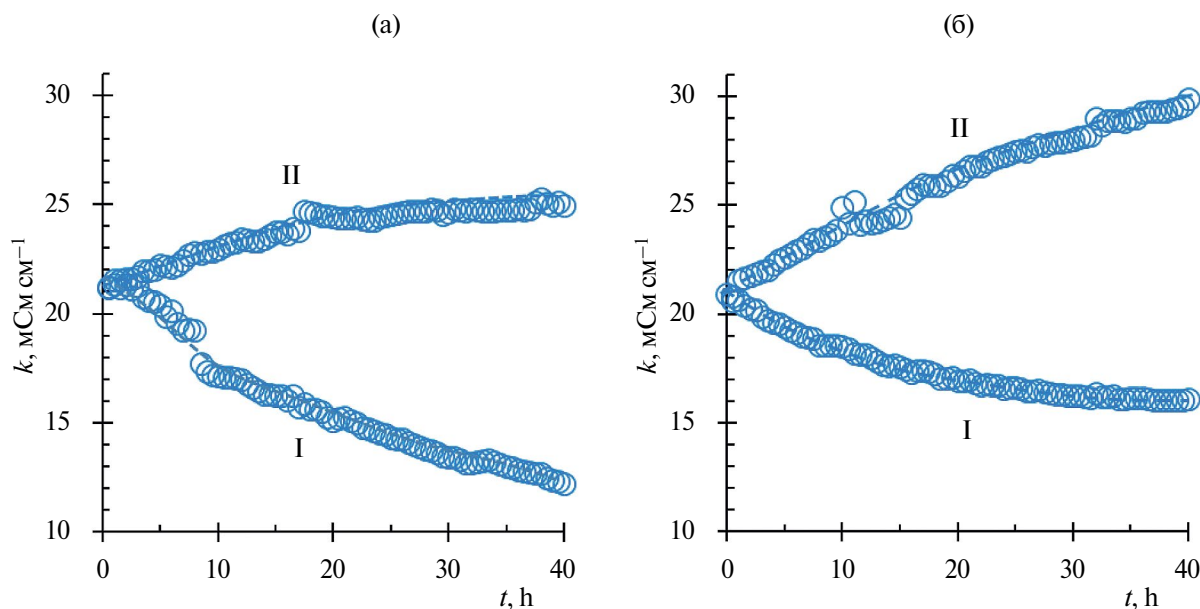
Длительность процесса разделения составляла 8 часов в сутки. На ночь ток отключали. Одновременно выключали насосы (3) и сливали растворы из камер I и II лабораторной ячейки и контуров в соответствующие промежуточные емкости (4). Раствор в электродных камерах заменялся на новый. На следующее утро эксперимент продолжали, прокачивая те же растворы из соответствующих емкостей (4) и новый раствор в электродных камерах. Суммарная длительность эксперимента в условиях протекания электрического тока составила 40 часов. Компонентный состав растворов в контурах I и II контролировали с помощью ионного хроматографа Dionex ICS-3000 с кондуктометрическим детектором. Погрешность определения концентраций ионов лития, натрия и калия составляла  $\pm 4\%$ . Пробы объемом 1 мл отбирали из промежуточных емкостей через каждые 4 часа после включения тока.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 2 представлены зависимости изменения электропроводности растворов в контурах камер I и II от длительности электробаромембранного процесса, осуществляемого при плотностях тока 11,7 мА/см<sup>2</sup> и 13,3 мА/см<sup>2</sup>. Рис. 3–5 показывают, как в тех же условиях изменяется во времени количество вещества в молях (n) каждого из электролитов (LiCl, NaCl, KCl) в контуре I.

Ход кривых на рис. 2 на первый взгляд не отличается от тех, которые получают в контурах обессоливания и концентрирования при осуществлении обычного электродиализа в циркуляционном гидравлическом режиме. Действительно, трековую мембрану с карбоксильными группами можно рассматривать как катионообменную мембрану с низкой обменной емкостью. Чередование анионообменных мембран и этой трековой мембраны в электробаромембранной ячейке предполагает формирование “камеры обессоливания” (камера I) и “камеры концентрирования” (камера II) в наложенном электрическом поле, как это схематично показано на рис. 1. Рост электропроводности





**Рис. 2.** Электропроводности растворов в промежуточных емкостях контуров камер I и II в зависимости от длительности электро-баромембранного процесса, осуществляемого при плотности тока 11,7 мА/см<sup>2</sup> (а) и 13,3 мА/см<sup>2</sup> (б). Разность давлений между камерами I и II в обоих экспериментах равнялась 0,2 бар.

раствора в контуре II свидетельствует о селективном переносе катионов из камеры I в камеру II и анионов хлора из катодной камеры в камеру II через ТМ и АОМ, соответственно. Уменьшение электропроводности раствора в контуре I является индикатором снижения суммарной концентрации электролитов в этом контуре благодаря селективному переносу катионов через ТМ и анионов хлора через АОМ, граничащую с анодной камерой. Небольшое избыточное давление в камере II (0,2 бар) является причиной конвективного переноса жидкости из камеры II в камеру I. Результатом этого дополнительного разбавления раствора в камере I становится наблюдаемая асимметрия в ходе кривых, представленных на рис. 2. По этой же причине дальнейший анализ полученных экспериментальных данных более целесообразно провести, сравнивая изменения не концентраций электролитов (моль/л), а числа их молей. Эксперимент организован таким образом, что катионы, присутствующие в исходных растворах, не покидают контуры I и II. Поэтому мы ограничимся анализом соотношения числа молей LiCl и NaCl, KCl только в контуре I.

В случае задания плотности тока 11,7 мА/см<sup>2</sup>, число молей хлорида лития в контуре I увеличивается (рис. 3а) с увеличением продолжительности электробаромембранного процесса. К моменту окончания эксперимента в контуре I оказывается на 11% больше катионов Li<sup>+</sup> по сравнению с исходным модельным раствором. Напротив, концентрация хлорида калия в контуре I линейно уменьшается (рис. 3б). К моменту окончания эксперимента

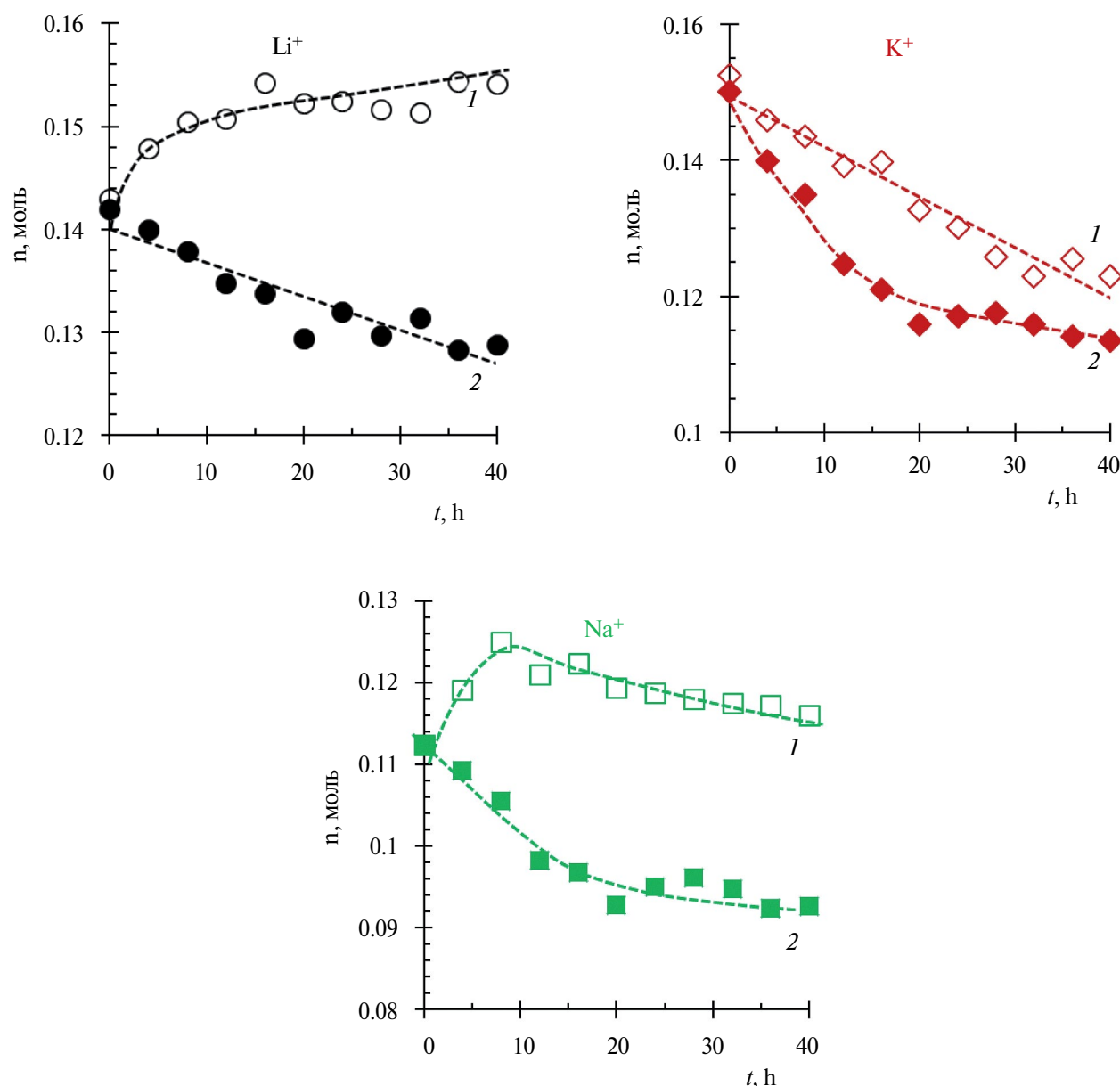
ионов K<sup>+</sup> в контуре I оказывается на 20% меньше. Зависимость числа молей хлорида натрия от длительности электробаромембранного процесса имеет сложный характер (рис. 3в). В первые несколько часов содержание катионов Na<sup>+</sup> в контуре I растет. Через 8 часов прирост по сравнению с исходным раствором достигает 14%. Затем число молей NaCl снижается. Перед окончанием эксперимента убыль ионов Na<sup>+</sup> по сравнению с достигнутым максимальным значением составляет 8%. Причем прослеживается явная тенденция к дальнейшему обеднению раствора в контуре I по этому катиону. Скорости накопления катионов Li<sup>+</sup> и убыли катионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> в этом контуре на финишной стадии эксперимента составляют 0,05, −0,09 и −0,25 моль/(м<sup>2</sup>ч), соответственно.

Величина коэффициента специфической селективной проницаемости мембраны для двух конкурирующих противоионов 1 и 2,  $P_{1/2}$ , обычно рассчитывается по формуле:

$$P_{1/2} = \frac{j_1/j_2}{c_1^f/c_2^f} \quad (1)$$

где  $j_1$  — плотность потока иона  $i$  через мембрану из раствора II в раствор I, а  $c_1^f$  — концентрация этого иона в питающем растворе I.

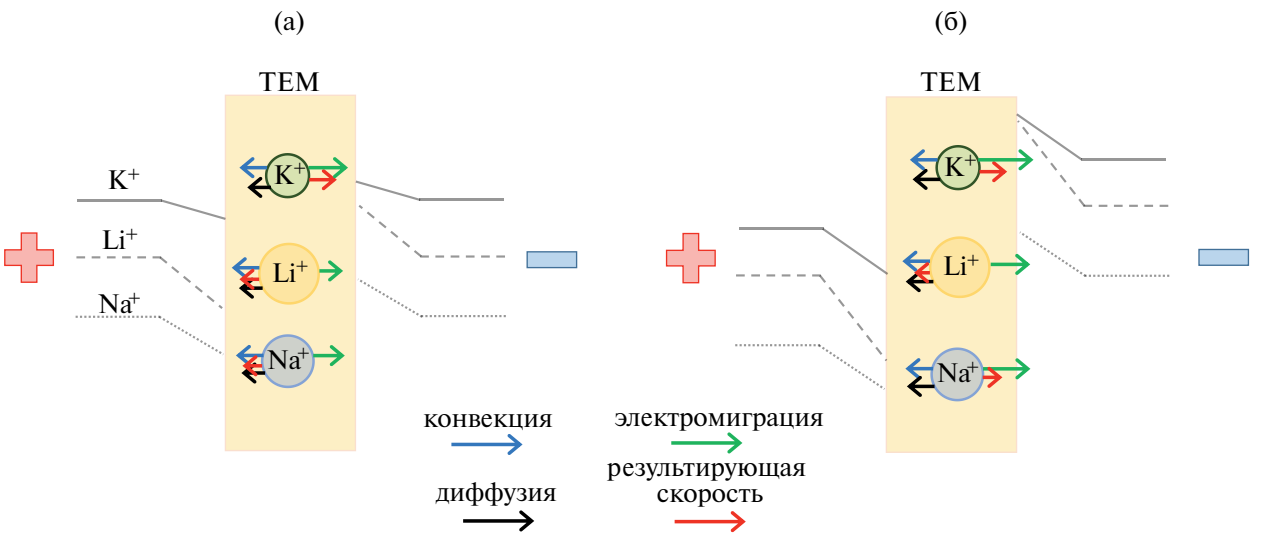
Поскольку при токе 11,7 мА/см<sup>2</sup> из раствора II в раствор I переходит только литий, а перенос ионов натрия и калия в раствор I отсутствует, то формально, в соответствии с формулой (1), величины  $P_{Li^+/Na^+}$  и  $P_{Li^+/K^+}$  следует приравнять к бесконечности. Отметим, что выделение лития из



**Рис. 3.** Изменение числа молей LiCl (а), KCl (б) и NaCl (в) в контуре I в зависимости от длительности электробаромембранного процесса, осуществляемого при плотности тока 11,7 мА/см<sup>2</sup> (кривые 1) и 13,3 мА/см<sup>2</sup> (кривые 2). Линии на рисунках служат ориентиром для глаз.

смеси однозарядных ионов другими мембранными методами, такими как ЭД и НФ, малоэффективно. Так, использование мембраны Neosepta CMB при ЭД раствора, содержащего смесь  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  показывает, что через мембрану предпочтительно переносятся  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  ( $P_{\text{Li}^+/\text{Na}^+} = 0,7$ ,  $P_{\text{Li}^+/\text{K}^+} = 0,5$ ) [37]. Плотности потоков ионов при этом высоки (1,25, 1,7 и 2,35 моль/(м<sup>2</sup>ч) для ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , соответственно), что определяется высоким содержанием разделяемых компонентов в перерабатываемом растворе (5,46, 18,1 и 30,8 г/л для ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , соответственно).

Ход зависимостей, представленных на рис. 3а–в, определяется изменением во времени электромиграционной и диффузионной составляющих потоков катионов в порах ТМ вследствие изменения градиентов концентрации и рН в контуре II (последнее является следствием электродных реакций). Конвективная составляющая скорости движения (показана голубыми стрелками на вкладке на рис. 1а), определяемая разностью давлений между камерами I и II, одинакова для всех катионов; она практически не изменяется в ходе эксперимента. Величина электромиграционной составляющей



**Рис. 4.** Схематическое представление распределения концентраций и значений скоростей движения конкурирующих ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в начале (а) процесса и спустя 40 ч (б).

скорости движения (зеленые стрелки) определяются задаваемой плотностью тока. Эта величина тем больше, чем больше подвижность катиона в воде, то есть возрастает в ряду:  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ . Наиболее подвижным является катион калия. Он имеет самый большой кристаллографический радиус, но наименее гидратирован [13]. Поэтому постоянное образование и разрушение его гидратной оболочки в наименьшей степени тормозит его движение в электрическом поле. Наименее подвижным является катион лития. Его кристаллографический радиус является самым маленьким. Однако высокая степень гидратации этого иона существенно замедляет его движение  $\text{Li}^+$  в электрическом поле. Кристаллографический радиус и степень гидратации катиона натрия являются промежуточными.

Диффузионная составляющая переноса ионов растет с увеличением градиента концентрации в мембране. Протекание тока вызывает концентрационную поляризацию трековой мембраны и обратную (в отношении электромиграционного переноса) диффузию ионов (рис. 4), так как мембрана имеет слабые катионообменные свойства. Со временем суммарная концентрация ионов в контуре I снижается, а в контуре II растет, как и при электродиализе с ионообменными мембранами, но в меньшей степени.

В рассматриваемом случае ( $i = 11,7 \text{ мА/см}^2$ ,  $\Delta p = 0,2 \text{ бар}$ ) доминирующим для  $\text{Li}^+$  является конвективный перенос (справа налево на рис. 1), а для  $\text{K}^+$  – электромиграционный перенос (слева

направо на рис. 1). Для  $\text{Na}^+$  величины конвективной и электромиграционной составляющей, по-видимому, очень близки. Поэтому незначительное изменение условий эксперимента может привести к изменению доминирующего механизма переноса и перемене знака потока этого иона через трековую мембрану. На изменение хода зависимости числа молей ионов  $\text{Na}^+$  в контурах I и II от времени (рис. 3в) влияют изменение концентрации катионов и pH в этих контурах. Основной причиной является, видимо, рост pH в контуре II: его величина возрастает в течение первых 10 часов эксперимента с 6.5 до 8 (Таблица).

Карбоксильные группы, фиксированные на стенках пор ТМ, участвуют в реакциях протонирования-депротонирования. В соответствии с константами диссоциации, характерными для соединений типа  $\text{R}-\text{COOH}$  [13], эти группы находятся в полностью депротонированном состоянии при  $\text{pH} > 8-9$ . Таким образом, с течением времени плотность заряда стенок пор и гелевого слоя ТМ возрастает, а вместе с этим происходит рост катионообменной емкости гелевого слоя в мембране и увеличение дзета-потенциала, что усиливает электроосмос и миграцию катионов в гелевом слое. Это приводит к росту скорости переноса катионов через мембрану под действием электрического поля в целом (в направлении слева направо, рис. 1). Видимо, в начале процесса разделения, когда концентрация катионообменных групп была меньше, чем в дальнейшем, доминирующим механизмом

**Таблица.** Изменение pH раствора в контуре II во времени

|      |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t, ч | 0   | 4   | 8   | 12  | 16  | 20  | 24  | 28  | 32  | 36  | 40  |
| pH   | 6.1 | 9.2 | 8.5 | 8.0 | 7.8 | 8.1 | 8.0 | 8.3 | 8.2 | 8.1 | 8.3 |

переноса натрия была конвекция, как и в случае лития. Оба катиона, литий и натрий переносились справа налево. Однако по мере роста концентрации катионообменных групп и усиления электромиграционной составляющей переноса катиона, направление движения ионов натрия изменилось на противоположное, и его концентрация в контуре I стала убывать. Можно также заметить, что аналогичный эффект проявляется и для ионов лития: хотя после 10 часов проведения процесса разделения направление переноса этих ионов (справа налево) не изменилось, скорость их прироста в контуре I заметно снизилась из-за роста электромиграционной составляющей. Что касается изменения числа молей ионов  $K^+$  в контуре I, их убыль во времени идет примерно с одной скоростью. По-видимому, рост электромиграционной составляющей этих ионов, направленной слева направо, компенсируется ростом их диффузии справа налево (из контура II в контур I).

Скорость переноса катионов может зависеть не только от электромиграции и конвекции, но и от диффузионного переноса ионов. Последний возрастает по мере увеличения различия в концентрациях ионов в контурах I и II. Кроме того, на перенос ионов могут влиять электроосмотический перенос жидкости через поры трековой мембраны [36], а также явление индуцированной электромиграции, которое обусловлено возникновением потенциала течения в поре с заряженными стенками [38]. Наличие сразу двух конкурентов ( $Na^+$  и  $K^+$ ) для лития вместо одного снижает эффективность разделения. По данным Kontturi и соавт. [24], переход от бинарных ( $Li^+/Na^+$ ,  $Li^+/K^+$ ) к тернарной смеси  $Li^+/Na^+/K^+$  приводит к снижению эффективности разделения катионов в 1,5–2,0 раза.

При увеличении плотности тока (эксперимент 2 с плотностью тока, равной  $13.3 \text{ мА/см}^2$ ) растет электромиграционная составляющая всех катионов при сохранении задаваемой разности давлений (рис. 3). Она становится доминирующей для всех трех катионов: направление их переноса становится одинаковым – слева направо, ионы переходят из контура I в контур II, что сопровождается уменьшением их концентрации в контуре I (рис. 3а–в). Катионы  $Li^+$  убывают в контуре I со средней скоростью  $0,11 \text{ моль/(м}^2\text{ч)}$  (рис. 3а). К моменту окончания эксперимента убыль  $LiCl$  из этого контура составляет 9% по сравнению с начальным числом молей этого электролита. В первые 12–16 часов электробаромембранного процесса скорости убыли  $NaCl$  и  $KCl$  из контура I составляют  $0,27$  и  $0,72 \text{ моль/(м}^2\text{ч)}$ , соответственно (рис. 3б, в). Однако увеличение длительности эксперимента приводит к снижению этой скорости до  $0,05$  ( $NaCl$ ) и  $0,08$  ( $KCl$ )  $\text{моль/(м}^2\text{ч)}$ . По-видимому, даже незначительное увеличение плотности тока в эксперименте 2 по сравнению с экспериментом 1 приводит

к тому, что через 12–16 часов осуществления электробаромембранного процесса вклад диффузионной составляющей в результирующий перенос катионов становится существенно больше, чем в эксперименте 1. Диффузионный перенос катионов направлен в сторону, противоположную их электромиграции, что, видимо, и приводит к замедлению процесса разделения во время эксперимента; это хорошо заметно по замедлению убыли числа молей ионов  $K^+$  и  $Na^+$  в контуре II (рис. 3б и в). Поскольку для лития доминирующим механизмом переноса в мембране является конвекция, создается уникальная ситуация, когда концентрационная поляризация мембраны и, соответственно, диффузионный перенос увеличивают скорость переноса этого иона, то есть способствуют лучшему выделению  $Li^+$  из смешанного раствора. По этой причине скорость уменьшения числа молей лития в контуре II почти не меняется с увеличением времени эксперимента (рис. 3а).

В момент окончания эксперимента длительно – 40 часов из контура I удается удалить 16%  $Na^+$  и 24%  $K^+$ , что приводит к небольшому обогащению раствора в контуре I по ионам лития. В то же время раствор в контуре II обогащается по ионам  $K^+$  и  $Na^+$ .

Таким образом, близким к оптимальному являются плотность тока  $11,7 \text{ мА/см}^2$  и давление 0,2 бара; в этих условиях удается накапливать ионы лития в контуре I при одновременном удалении из него ионов натрия и калия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электробаромембранный процесс с использованием трековых мембран позволяет разделять однозарядные ионы, содержащиеся в смешанных водных растворах, например, ионы лития, натрия и калия. Применение для этих целей укрупненной лабораторной ячейки с чередующимися анионообменными мембранами МА-41 и трековой мембраной #811 дает возможность накапливать ионы лития в контуре обессоливания, при этом ионы калия и натрия накапливаются в контуре концентрирования. Однако для разделения однозарядных ионов применим относительно узкий диапазон плотностей токов и задаваемых разностей давлений ( $10\text{--}15 \text{ мА/см}^2$  и  $0,2\text{--}0,3$  бар при суммарной концентрации ионов  $0,2 \text{ М}$ ), в котором достигается наилучшее разделение катионов  $Li^+$  и  $K^+$ ,  $Na^+$ . Чтобы оптимизировать условия разделения катионов  $Li^+$  и  $K^+$ ,  $Na^+$ , требуется получить дополнительные знания о влиянии на этот процесс концентрации фиксированных групп, геометрических параметров пор трековых мембран и pH перерабатываемых растворов. Необходимо также провести исследование влияния концентрационной поляризации мембран и других явлений, индуцированных

протеканием электрического тока (электроосмос, потенциал течения), на процесс разделения ионов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-19-00381, <https://rscf.ru/project/19-19-00381/>.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bradley D.C., Stillings L.L., Jaskula B.W., Munk L., McCauley A.D. Lithium, 1802K, Reston, VA, 2017.
- Zhang Y., Yu D., Jia C., Sun L., Tong A., Wang Y., Wang Y., Huang L., Tang J. // *Desalination*. 2023. V. 66. P. 116891.
- Рябцев А. Д., Коцупало Н. П., Вахромеев А. Г., Комин М. Ф. // *Рациональное освоение недр*. 2013. №. 1. С. 44–51.
- Gabra G.G., Torma A.E. // *Hydrometallurgy*. 1978. V. 3. №. 1. P. 23–33.
- Shi D., Zhang L., Peng X., Li L., Song F., Nie F., Ji L., Zhang Y. // *Desalination*. 2018. V. 441. P. 44–51.
- Besserguenev A.V., Fogg A.M., Francis R.J., Price S.J., Hare D. O', Isupov V.P., Tolochko B.P. // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. №. 1. P. 241–247.
- Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K. // *ChemInform*. 2001. V. 32. №. 4. P. 3151–3157.
- Guo Y., Yu J., Su H., Lin S. // *Desalination*. 2001. V. 571. №. 117113.
- Wang J., Yue X., Wang P., Yu T., Du X., Hao X., Abudula A., Guan G. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2022. V. 154. №. 111813.
- Zhang Y., Xu R., Wang L., Sun W., Guan G. // *Miner. Eng.* 2022. V. 180. №. 107468.
- Lai X., Xiong P., Zhong H. // *Miner. Eng.* 2020. V. 192. №. 105252.
- Zhu R., Wang S., Srinivasakannan C., Li S., Yin S., Zhang L., Jiang X., Zhou G., Zhang N. // *Environ. Chem. Lett.* 2023. V. 21. №. 3. P. 1611–1626.
- Lide D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics 86TH Edition. 2005.
- Wei X., Gao W., Wang Y., Wu K., Xu T. // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 280. №. 119909.
- Бутыльский Д. Ю., Письменская Н. Д., Никоненко В. В. // *Успехи химии*. 2023. Т. 92. С. 4. (англоязычная версия: Butylskii D.Y., Dammak L., Larchet C., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. P. 5074.)
- Gao S.-L., Qin Z.-X., Wang B.-F., Huang J., Xu Z.-L., Tang Y.-J. // *Desalination*. 2024. V. 572. №. 117142.
- Ying J., Lin Y., Zhang Y., Yu J. // *ACS ES and T Water*. 2023. V. 3. №. 7. P. 1720–1739.
- Wang H., Zeng G., Yang Z., Chen X., Wang L., Xiang Y., Zeng X., Feng Z., Tang B., Yu X., Zeng Y. // *Sep. Purif. Technol.* 2024. V. 330. №. 125254.
- Figueira M., Rodríguez-Jiménez D., López J., Reig M., Cortina J. L., Valderrama C. // *Desalination*. 2023. V. 549. №. 1116321.
- Bazrgar Bajestani M., Moheb A., Dinari M. // *Desalination*. 2020. V. 486. №. 114476.
- Sharma P.P., Yadav V., Rajput A., Gupta H., Saravaia H., Kulshrestha V. // *Desalination*. 2020. V. 496. №. 114755.
- Ying J., Luo M., Jin Y., Yu J. // *Desalination*. 2020. V. 492. №. 1146215.
- Brewer A.K., Madorsky S.L., Westhaver J.W. // *Science*. 1946. V. 104. №. 2694. P. 156–157.
- Forssell P., Kontturi K. // *Sep. Purif. Technol.* 1983. V. 18. №. 3. P. 205–214.
- Kontturi K., Pajari H. // *Sep. Purif. Technol.* 1986. V. 21. №. 10. P. 1089–1099.
- Tang C., Bondarenko M.P., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 638. №. 119684.
- Butylskii D.Y., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Nikonenko V.V. // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 635. №. 119449.
- Butylskii D., Troitskiy V., Chuprynina D., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V. // *Membranes*. 2021. V. 13. №. 5. Art. 509.
- Сарапулова В.В., Пасечная Е.Л., Титорова В.Д., Письменская Н.Д., Апел П.Ю., Никоненко В.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. Т. 10. №. 5. С. 350–370. (англоязычная версия: Sarapulova V. V., Pasechnaya E.L., Titorova V.D., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Nikonenko V. V. // *Membr. Membr. Technol.* 2020. V. 2. P. 332–350.)
- Kozhina E., Panov D., Kovalets N., Apel P., Bedin S. // *Nanotechnology*. 2023. V. 35. №. 3. Art. 035601.
- Flerov G.N., Apel P.Y., Didyk A.Y., Kuznetsov V.I., Oganessian R.T. // *Soviet At. Energy*. 1989. V. 67. P. 763–70.
- Apel P. Y. // *Encyclopedia of membrane science and technology*. 2013. P. 1–25.
- Monopolar membranes. <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany/> (accessed September 26, 2023).
- Сарапулова В.В., Титорова В.Д., Никоненко В.В., Письменская Н.Д. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2019. Т. 9. №. 3. С. 198–213. (англоязычная версия: Sarapulova V.V., Titorova V.D.,

- Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. // *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 1. № 3. P. 168–182.)
35. Белей И., Кармацких С. А., Речанов Д. А., Цыпкин Е. Б., Коростелев А. С., Антоненко Д. В. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2018. №. 4. С. 23–30.
36. Кислый, А. Г., Бутыльский, Д. Ю., Мареев, С. А., & Никоненко, В. В. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 146–154. (англоязычная версия: Kislyi A.G., Butylskii D.Y., Mareev S.A., Nikonenko V.V. // *Membr. Membr. Technol.* 2021. V. 3. № 2. P. 131–138.)
37. Zhao Y., Xiang X., Wang M., Wang H., Li Y., Li J., Yang H. // *Desalination*. 2021. V. 512. №. 115126.
38. Tang C., Yaroshchuk A., Bruening M. L. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. №. 74. P. 10954–10957.

## Selective Extraction of Lithium Cations From Mixture of Alkali Metal Chlorides Using Electrobaromembrane Process

D. Yu. Butylskii<sup>1</sup>, V. A. Troitskiy<sup>1, 2</sup>, N. V. Smirnova<sup>2</sup>, N. D. Pismenskaya<sup>1</sup>,  
P. Yu. Apel<sup>3</sup>, I. V. Blonskaya<sup>3</sup>, V. V. Nikonenko<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, 149 Stavropolskaya St., 350040 Krasnodar, Russia;

<sup>2</sup>Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 132 Prosveschenia str., 346428 Novocherkassk, Russia;

<sup>3</sup>Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie St., 141980 Dubna, Russia.

\*e-mail: v\_nikonenko@mail.ru

The problem of low-reagent separation of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup> cations is becoming increasingly important in connection with the search for new technologies for the extraction of lithium from brines and the recovery of this valuable element from already used energy sources. This paper presents the results of testing the electrobaromembrane process, in which the gradients of the electric field and pressure field are directed in opposite directions. The experiments were carried out in a laboratory flow cell, the desalting and concentration chambers of which are separated by a track-etched membrane and limited by MA-41 anion-exchange membranes. The working area of each membrane is 30 cm<sup>2</sup>. The processed solution contains 70, 75 and 55 mmol/L LiCl, KCl and NaCl, respectively. It has been shown that at a current density of 11,7 mA/cm<sup>2</sup> and a pressure difference of 0.20 bar in the desalting circuit, it is possible to ensure an accumulation rate of Li<sup>+</sup> cations equal to 0,05 mol/(m<sup>2</sup> h), and a rate of loss of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> cations from this circuit, equal to minus 0,09 and minus 0,25 mol/(m<sup>2</sup>h), respectively. Factors that can influence the efficiency of separation of Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> are considered.

**Keywords:** lithium, singly charged cations, selective separation, electrobaromembrane process



УДК 544.6

## СРАВНЕНИЕ ГОМОГЕННОЙ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА N,N-ДИАЛЛИЛ- N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И КОММЕРЧЕСКИХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 2024 г. Д. А. Бондарев\*, А. А. Самойленко, С. С. Мельников\*\*

Кубанский государственный университет, 350040, ул. Ставропольская, 149, г. Краснодар, Россия

\*e-mail: bondarev.denis1992@outlook.com

\*\*e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята к публикации 12.02.2024 г.

В настоящей работе исследован процесс электродиализной переработки разбавленного раствора хлорида натрия с использованием коммерческих анионообменных мембран — гетерогенной МА-41 и гомогенной Neosepta AMX и экспериментальной гомогенной мембраны МА-1. Скорость обессоливания и значение предельного тока для исследованных анионообменных мембран возрастает в ряду МА-41, МА-1, AMX. Установлено, что для коммерческих мембран процесс обессоливания при поддержании постоянного скачка потенциала на мембране сопровождается переходом в сверхпредельное состояние, и развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации — для мембраны AMX повышается полезный массоперенос за счет электроконвекции, а для мембраны МА-41 поток ионов соли снижается из-за протекания реакции диссоциации воды. Для мембраны МА-1 снижение концентрации раствора, наоборот, приводит к переходу системы в допредельное состояние, что может быть связано со значительным вкладом равновесной электроконвекции в процесс переноса ионов в разбавленных растворах в электромембранных системах с данной мембраной. Такое различие в свойствах мембран МА-1 и AMX приводит к тому, что коэффициенты массопереноса для мембраны МА-1 выше, по сравнению с мембраной AMX при скачках потенциала 1 и 2 В. Наиболее оптимальным режимом работы для мембраны МА-1 является скачок потенциала в электромембранной системе 1 В, при котором удельные энергозатраты составляют 0,24 кВт·ч/моль. В сравнимых условиях для мембраны AMX удельные энергозатраты составляют 0,34 кВт·ч/моль.

**Ключевые слова:** анионообменная мембрана, электродиализ, вольтамперная характеристика, электроконвекция, коэффициент массопереноса

**DOI:** 10.31857/S2218117224030031, **EDN:** MSFRIP

### ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ — это процесс направленного переноса ионов, основанный на избирательной проницаемости ионообменных мембран — катионообменных к катионам, анионообменных к анионам [1]. Процесс электродиализа осуществляют в аппаратах — электродиализаторах мембранный пакет которых представляет собой чередующиеся катионообменные и анионообменные мембраны размещенные между двумя электродами [1, 2]. При поляризации мембранного пакета постоянным электрическим током ионы, содержащиеся

в растворе, переносятся из одной камеры (камера обессоливания) через ионообменные мембраны в соседнюю (камера концентрирования). Увеличение плотности поляризующего тока пропорционально увеличивает поток ионов и, теоретически, скорость процесса обессоливания. Перенос ионов через мембрану сопровождается изменением формы концентрационного профиля у поверхности мембраны со стороны камер обессоливания и концентрирования. Появление градиента концентрации на границе раздела мембрана/раствор в результате избирательного переноса

ионов определенного сорта через мембрану под действием электрического поля называют концентрационной поляризацией [3, 4]. При определенной плотности тока концентрация раствора у поверхности мембраны достигает малых значений и в электромембранной системе наступает так называемое предельное состояние. Плотность тока, при которой наступает предельное состояние называется предельной плотностью тока.

Переработку растворов методом электродиализа как правило осуществляют при плотностях тока, не превышающих предельную. Такой режим работы называется допредельным токовым режимом. Это обусловлено в первую очередь тем, что достижение предельного состояния приводит к существенному росту энергозатрат [5–7].

Ранее считалось, что в допредельном токовом режиме перенос ионов является чисто электродиффузионным. Однако в работах [8–11] было показано, что в зависимости от геометрии поверхности мембраны, ее заряда (как абсолютного значения, так и знака), гидрофобно/гидрофильного баланса возможно дополнительное перемешивание раствора вблизи поверхности мембраны обусловленное действием тангенциальной электрической силы даже в допредельных токовых режимах. В общем случае явление перемешивания раствора вблизи поверхности мембраны под действием электрического тока получило название электроконвекция [5]. Развитием электроконвекции обусловлено как превышение теоретической предельной плотности тока [12, 13, 15], так и различное поведение электромембранных систем при сверхпредельных токовых режимах [5, 15].

Установлено, что электроконвекция может развиваться согласно нескольким механизмам [5]: объемная электроконвекция, вызванная действием электрического поля на остаточный пространственный заряд в квази-электронейтральном растворе электролита с неоднородным распределением концентрации; в результате электроосмотического скольжения жидкости в области пространственного заряда, локализованного на границе раздела обедненный раствор/мембрана.

При низких значениях скачка потенциала (или в допредельном токовом режиме), возникает (квази) равновесная электроконвекция, которую в терминологии Духина и Мишук называют электроосмосом первого рода [9]. При переходе к сверхпредельным токовым режимам развивается неравновесная электроконвекция [10].

На сегодня установлено, что величина предельного тока зависит не только от концентрации внешнего раствора, но также определяется самим мембранным материалом. Ранее [16] авторами была разработана гомогенная анионообменная мембрана на основе сополимера

N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и этилметакрилата. Ее электрохимические характеристики и стабильность были изучены на установке с вращающимся мембранным диском в условиях, когда вклад термо- и гравитационной конвекции отсутствовал, а вся поверхность мембраны была равнодоступна в отношении диффузионного слоя. Электрохимические исследования ионообменных мембран на установке с вращающимся мембранным диском приближены к идеальным, так как конструкцией диска исключено возникновение градиента толщины диффузионного слоя вдоль поверхности мембраны, а также появление термо- и гравитационной конвекции, что позволяет разделить поток ионов на составляющие и точно оценить вклад каждого механизма в допредельных и сверхпредельных токовых режимах.

В реальных электродиализных аппаратах при прохождении раствора вдоль поверхности мембран наблюдается изменение толщины диффузионного слоя, что в свою очередь приводит к неравномерному распределению линий тока и, в некоторых случаях, наступлению локального предельного состояния на определенных участках мембраны [17]. Превышение предельного тока на мембране сопровождается диссоциацией воды и другими эффектами концентрационной поляризации. В этих условиях величина предельного тока, вклад диссоциация воды и электроконвекции могут существенно отличаться от данных, полученных на установке с вращающимся мембранным диском. По этой причине целесообразно провести исследования новой гомогенной анионообменной мембраны в процессе электродиализного обессоливания.

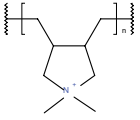
Целью данной работы является изучение электрохимического поведения новой гомогенной анионообменной мембраны выполненной из сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и этилметакрилата и сравнение ее характеристик с коммерческими анионообменными мембранами MA-41 и Neosepta AMX.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

В качестве объектов исследования были выбраны две промышленные анионообменные мембраны: гетерогенная MA-41 (Щекиноазот, Россия) и гомогенная AMX (Astom, Япония), а также экспериментальная мембрана MA-1. Все мембраны формально имеют одинаковые ионогенные группы — четвертичные аммониевые основания, однако химическая природа этих групп различна. Мембраны также различаются методом получения, наличием и природой инертного связующего и армирующей ткани, предающей материалу механическую прочность. Природа функциональных групп

Таблица 1. Функциональные группы и толщины исследуемых ионообменных мембран

| Мембрана              | AMX                                        | MA-1                                                                               | MA-41                                      |
|-----------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Инертное связующее    | ПВХ                                        | нет                                                                                | полиэтилен                                 |
| Метод получения       | пастовый                                   | полив из раствора                                                                  | горячее прессование                        |
| Армирующая ткань      | Teviron                                    | нет                                                                                | Капрон                                     |
| Функциональная группа | $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ; |  | $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ; |
| Толщина, мкм          | 180                                        | 150–200                                                                            | 540                                        |

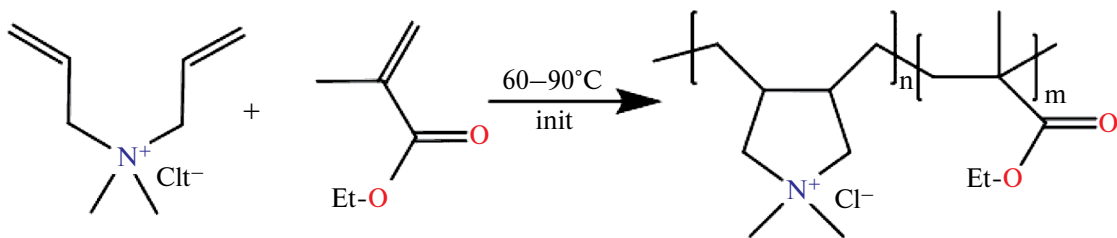


Рис. 1. Схема синтеза сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата

и методы получения исследуемых мембран представлены в табл. 1.

Анионообменная мембрана MA-1 получена методом полива 10 % раствора сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата в изопропиловом спирте на ограниченную стеклянными бортами поверхность стекла. Соплимер был получен в среде изоамилового спирта в соотношении мономеров 2:1, в качестве инициатора полимеризации использовался персульфат аммония. Схема получения сополимера представлена на рисунке 1, подробная методика синтеза описана в работе [16].

Методы исследования

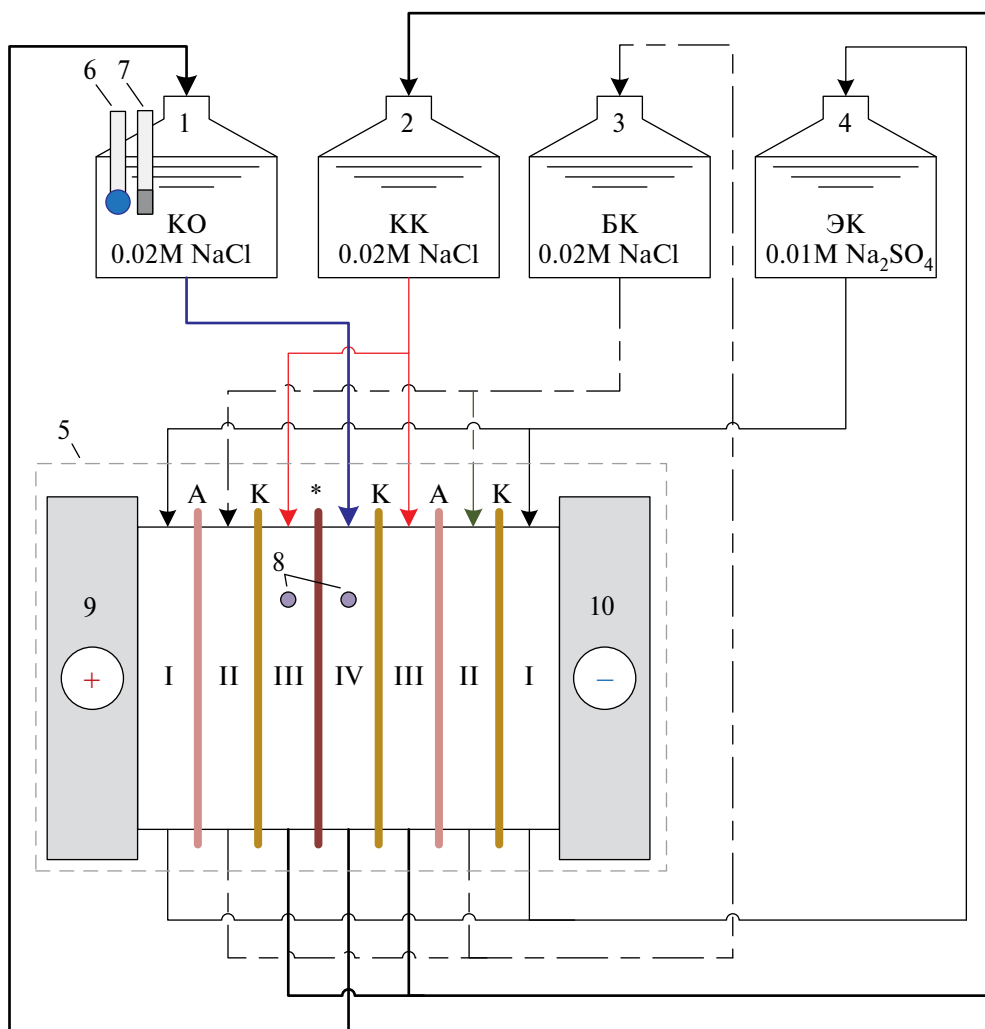
Исследование процесса электродиализного обессоливания раствора хлорида натрия проводилось на лабораторной электродиализной ячейке (рис. 2).

Ячейка состояла из семи камер: камеры обессоливания, двух камер концентрирования, двух буферных и двух приэлектродных камер. Рабочие размеры каждой камеры: ширина – 2 см, длина – 2 см, межмембранное расстояние (высота) – 5 мм. Камера обессоливания образована мембраной МК-40 и исследуемой анионообменной мембраной, остальные камеры ячейки – мембранами МК-40 и MA-41, как показано на рис. 2. В качестве рабочего раствора в камере обессоливания, камерах концентрирования и в буферных

камерах использовался 0,02 М раствор NaCl. Для промывки электродных камер – 0,01 М раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворы в ячейку подавались самотеком, для исключения пульсаций, вызванных перистальтическим насосом. Объемная скорость подачи растворов для всех камер 4,4 л/ч. Во время эксперимента ячейка работала по замкнутому циклу, в квазистационарном режиме. Эксперимент завершался по достижению концентрации раствора в камере обессоливания равной 0,01 М. Испытания проводились в потенциостатическом режиме, при этом в ходе эксперимента поддерживался приблизительно одинаковый (с учетом дискретности прибора) скачок потенциала на исследуемой мембране и прилегающих растворах, а плотность поляризующего тока подбирались таким образом чтобы соответствовать выбранным условиям эксперимента. Для каждой из исследуемых мембран были изучены три режима при скачках потенциала 0,5, 1,0 и 2,0 В. Как будет показано ниже, данные скачки потенциала соответствуют допредельным, приблизительно предельным и сверхпредельным условиям при концентрации раствора хлорида натрия равной 0,02 М.

Изменение концентрации раствора в камере концентрирования и обессоливания регистрировали кондуктометрическими методом кондуктометре “Эксперт-001”, измерение показателя pH растворов осуществляли на приборе “Эксперт-002”.

Для каждой из исследуемых мембран перед экспериментами по электродиализу изучались вольтамперные характеристики в 0,02 М и 0,01 М



**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки. 1–4 – емкости с растворами; 5 – электродиализная ячейка; 6 – датчик рН; 7 – датчик электропроводности; 8 – капилляры соединенные с хлорсеребряными электродами; 9 и 10 – поляризирующие электроды; А и К – вспомогательные анионообменные и катионообменные мембраны; \* – исследуемая мембрана; ЭК – электродные камеры (I); БК – буферные камеры (II); КК – камера концентрирования (III); КО – камера обессоливания (IV).

растворах хлорида натрия. Вольтамперные характеристики изучались при ступенчатом увеличении тока, подаваемого на ячейку. Скачок потенциала на мембране и прилегающих растворах фиксировали с помощью хлорсеребряных электродов подключенных к высокоомному вольтметру и капилляров подведенных в середину камер, прилегающих к исследуемой мембране.

При малых токах массоперенос в канале обессоливания используемой ячейки хорошо описывается конвективно-диффузионной моделью [18]. Предельная плотность тока в ячейке, образованной гладкими однородными ионообменными мембранами, хорошо описывается уравнением Левека:

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1.47 \frac{FDc}{h(T_c - t_c)} \left( \frac{h^2 \bar{V}}{LD} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

где  $c$  – концентрация электролита, моль/см<sup>3</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии электролита, см<sup>2</sup>/с;  $T_c$  – эффективное число переноса противоиона соли в мембране;  $t_c$  – электромиграционное число переноса этого иона в растворе;  $L$  – длина пути обессоливания, см;  $h$  – межмембранное расстояние, см;  $\bar{V}$  – линейная скорость потока раствора, см/с;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль.

#### Описание массопереноса в канале обессоливания

Коэффициент массопереноса находится из экспериментальных данных о скорости изменения концентрации электролита в канале обессоливания. Концентрация электролита в ходе эксперимента изменяется в результате переноса ионов через ионообменные мембраны образующие мембранную пару и в результате появления ионов

водорода или гидроксидов, появляющихся в результате протекания реакции диссоциации воды у поверхности одной или обеих мембран. Уравнение материального баланса для канала обессоливания можно записать в следующем виде [19]:

$$k_i = \frac{i_i}{cF} = \frac{j_i}{cS} + \frac{j_{H^+}}{cS}, \quad (2)$$

где  $k_i$  — коэффициент массопереноса, дм/ч;  $i_i$  — парциальная плотность тока по иону  $i$ , А/см<sup>2</sup>;  $j_i$  и  $j_{H^+}$  — потоки ионов  $i$  и  $H^+$ , моль/(см<sup>2</sup>·с);  $S$  — активная площадь мембраны, через которую осуществляется перенос ионов.

Первое слагаемое в правой части уравнения (2) представляет собой поток противоионов соли через выбранную мембрану (катионообменную или анионообменную), второе слагаемое — поток ионов водорода, появляющихся в результате протекания реакции диссоциации воды на анионообменной мембране.

Поток противоионов через изучаемую мембрану связан с эффективным числом переноса следующим соотношением:

$$j_i = \frac{iT_i}{F} = \frac{i_i}{F}, \quad (3)$$

где  $i$  — плотность тока, А/см<sup>2</sup>;  $T_i$  — эффективное число переноса противоина  $i$ .

Поток ионов  $i$ -того сорта в системе может быть найден на основании кинетических зависимостей изменения концентрации иона во времени:

$$j_i = -\frac{V}{S} \frac{dc_i}{dt}, \quad (4)$$

где  $V$  — объем раствора циркулирующего в тракте обессоливания, см<sup>3</sup>;  $S$  — активная площадь мембраны, см<sup>2</sup>;  $c_i$  — концентрация иона  $i$ , моль/см<sup>3</sup>;  $t$  — время, с.

Знаки “+” и “−” в уравнениях (2) и (4) выбраны таким образом, чтобы потоки ионов были положительными.

Значение  $dc_i/dt$  можно найти, дифференцируя полиномиальную зависимость, построенную по экспериментальным данным в координатах  $c_i$  от  $t$ .

Интегральные удельные энергозатраты находили используя следующее уравнение:

$$E = \frac{\Delta\varphi \int_0^t I(t) dt}{(c^0 - c^t)V}, \quad (5)$$

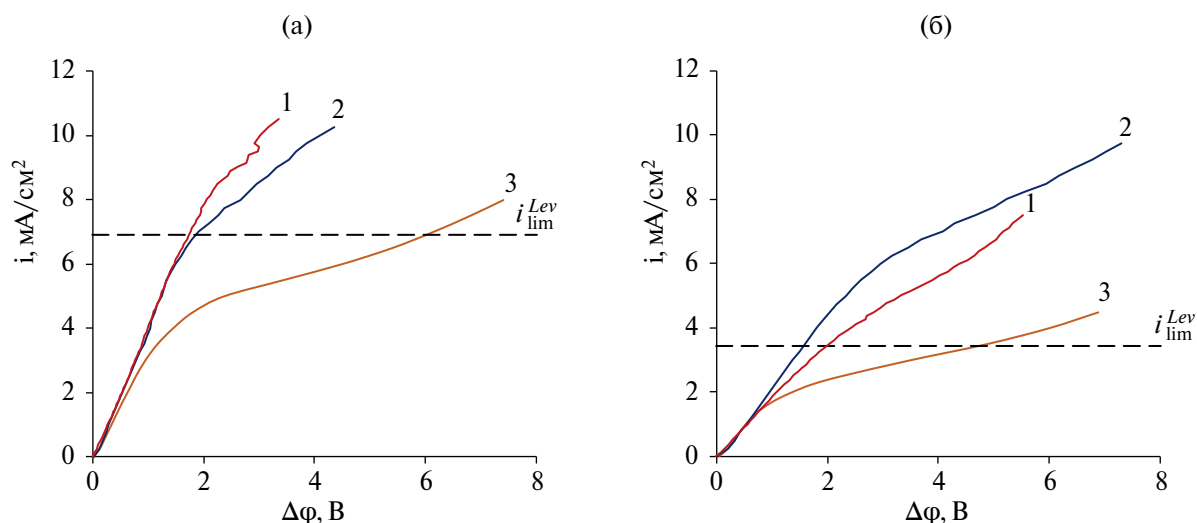
где  $c^0$  — концентрация электролита в начальный момент времени, моль/см<sup>3</sup>;  $c^t$  — концентрация электролита в конечный момент времени, моль/см<sup>3</sup>;  $\Delta\varphi$  — значение скачка потенциала на исследуемой мембране при котором проводились исследования, В;  $I(t)$  — функция электрического тока в зависимости от времени эксперимента, А·с;

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Вольтамперные характеристики

Вольтамперные характеристики исследуемых мембран в 0.01 и 0.02 М растворах хлорида натрия представлены на рис. 3.

Сравнение вольтамперных характеристик с теоретически рассчитанным значением предельного тока показывает, что для гетерогенной мембраны



**Рис. 3.** Вольтамперные характеристики исследуемых анионообменных мембран в растворе 0,02 М (а) и 0,01 М (б) хлорида натрия. 1 — АМХ, 2 — МА-1, 3 — МА-41. Штриховая линия — теоретическая величина предельного тока, рассчитанная по уравнению Левека.

**Таблица 2.** Значения предельных плотностей электрических токов в исследуемых электроембранных системах

| Мембрана        | Предельная плотность тока, мА/см <sup>2</sup> |             |
|-----------------|-----------------------------------------------|-------------|
|                 | 0,01 М NaCl                                   | 0,02 М NaCl |
| $i_{lim}^{Lev}$ | 3,4                                           | 6,9         |
| AMX             | 4,2                                           | 8,4         |
| MA-1            | 5,8                                           | 6,7         |
| MA-41           | 2,1                                           | 4,6         |

MA-41 как в 0.02 М, так и в 0.01 М растворе хлорида натрия предельный ток существенно ниже теоретического. Для мембраны MA-1 в растворе 0,02 М значение предельного тока практически совпадает с теоретическим. В электродиализной ячейке при переходе к 0.01 М раствору значение предельного тока на мембране MA-1 практически не изменяется по сравнению со значением, полученным для 0.02 М раствора, при этом превышение предельного тока над расчетом по уравнению Ле-века составляет 70%. Для мембраны AMX в 0.02 М растворе наблюдается некоторое превышение теоретической предельной плотности тока, которое также сохраняется и при разбавлении раствора до 0.01 М. В работе [19] авторы объясняют такое поведение мембран, полученных пастовым методом (аналогично исследованной мембраны Neosepta AMX) формированием микроаверн на поверхности, которые вызывают появление тангенциальной составляющей в направлении линий тока к поверхности, что, в свою очередь, приводит к появлению электроконвективных вихрей, дополнительному перемешиванию раствора в обедненном слое и превышению теоретической предельной плотности тока.

Расчетные и экспериментально определенные значения предельных токов в исследуемых электроембранных системах приведены в табл. 2.

Из рис. 3а следует, что в начале эксперимента по электродиализу при скачках потенциала на системе равном 0.5 и 1 В все мембраны будут находиться в допредельном состоянии. При данных скачках потенциала практически идентичными должны быть и потоки ионов, поскольку плотность тока в указанных условиях отличается незначительно. При начальном скачке потенциала 2 В мембраны AMX и MA-1 находятся вблизи предельного состояния, а ток на мембране MA-41 незначительно превышает предельный. Немаловажно, что при этом абсолютные величины тока на гомогенных мембранах примерно в 1.5 раза выше, чем на гетерогенной мембране.

### Электродиализное обессоливание

Кинетические кривые зависимости концентрации электролита и показателя pH в тракте обессоливания от скачка потенциала в системе для исследуемых мембран приведены на рис. 4.

Из рисунка видно, что время, требующееся для обессоливания раствора хлорида натрия от концентрации 0.02 М до 0.01 М, сокращается в ряду MA-41 > MA-1 > AMX. Для всех трех исследованных мембран увеличение скачка потенциала в целом приводит к увеличению скорости обессоливания. Исключением является случай перехода от 1 В к 2 В для мембраны MA-41 (рис. 4в, кривые 2, 3), где наблюдается одинаковая линейная зависимость концентрации от времени в первое время и затем снижение скорости обессоливания (уменьшение угла наклона касательной к кривой) для случая 1 В.

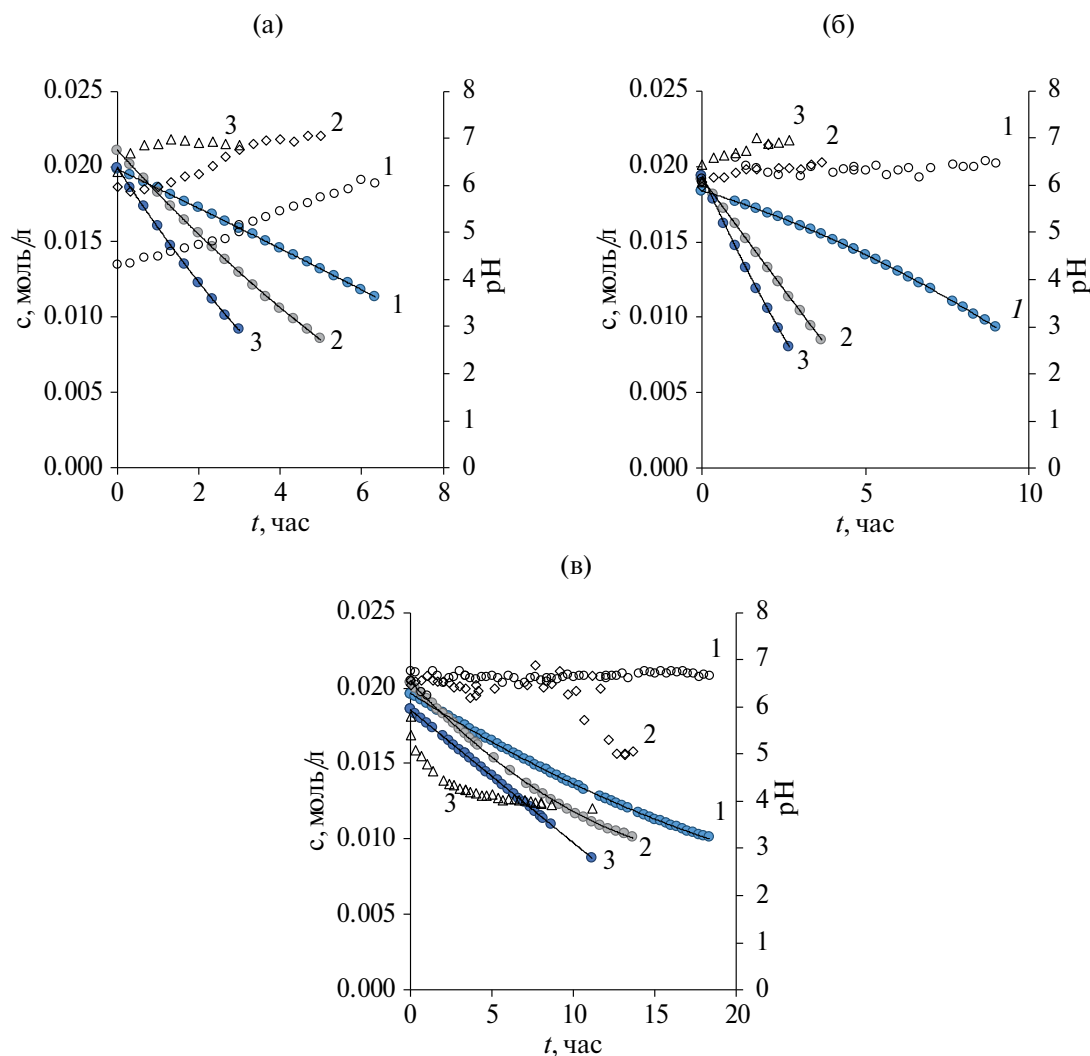
Изменение скорости обессоливания непосредственно связано с разбавлением раствора и переходом мембраны MA-41 из предельного в сверхпредельное состояние, что можно понять из анализа кривых на рис. 3 и зависимости показателя pH от времени на рис. 4а. Для кривых 2 вначале процесса изменения pH не наблюдается, однако по достижении концентрации раствора в канале обессоливания около 0,012 М происходит подкисление раствора, связанное с началом процесса диссоциации воды у поверхности анионообменной мембраны. При скачке потенциала 2 В мембрана MA-41 сразу находится в сверхпредельном режиме и сдвиг показателя pH в кислую область происходит с начала процесса.

Для мембраны MA-1 не наблюдается сдвига показателя pH во всем диапазоне исследованных концентраций и скачков потенциала. Низкая активность данной мембраны в отношении реакции диссоциации воды уже была показана ранее в работа [16]. Интересно, что по мере разбавления раствора для данной мембраны наблюдается рост скорости обессоливания. Далее это будет продемонстрировано при обсуждении коэффициентов массопереноса.

Для мембраны AMX скорость обессоливания увеличивается с ростом скачка потенциала. Найденные из экспериментальных величин потоков ионов эффективные числа переноса для мембраны AMX находятся в диапазоне 0.8–1.0 для различных скачков потенциала и, в целом, имеют тенденцию сохранять постоянное значение в ходе процесса обессоливания.

Для мембраны MA-41 происходит снижение числа переноса по мере обессоливания раствора, а также снижение среднего значения числа переноса с ростом скачка потенциала. Для скачка потенциала 0.5 В мембрана во всем концентрационном диапазоне остаётся в допредельном токовом режиме и числа переноса находятся в диапазоне





**Рис. 4.** Кинетические зависимости концентрации хлорида натрия и показателя pH в тракте обессоливания, полученные при различных скачках потенциала для систем с мембранами АМХ (а), МА-1 (б) и МА-41 (в). Закрашенные маркеры – концентрация электролита, полые маркеры – показатель pH в тракте обессоливания. Скачок потенциала, В: 1 – 0,5, 2 – 1, 3 – 2.

0.60–0.85. При скачке потенциала 2 В числа переноса находятся в диапазоне 0.4–0.6.

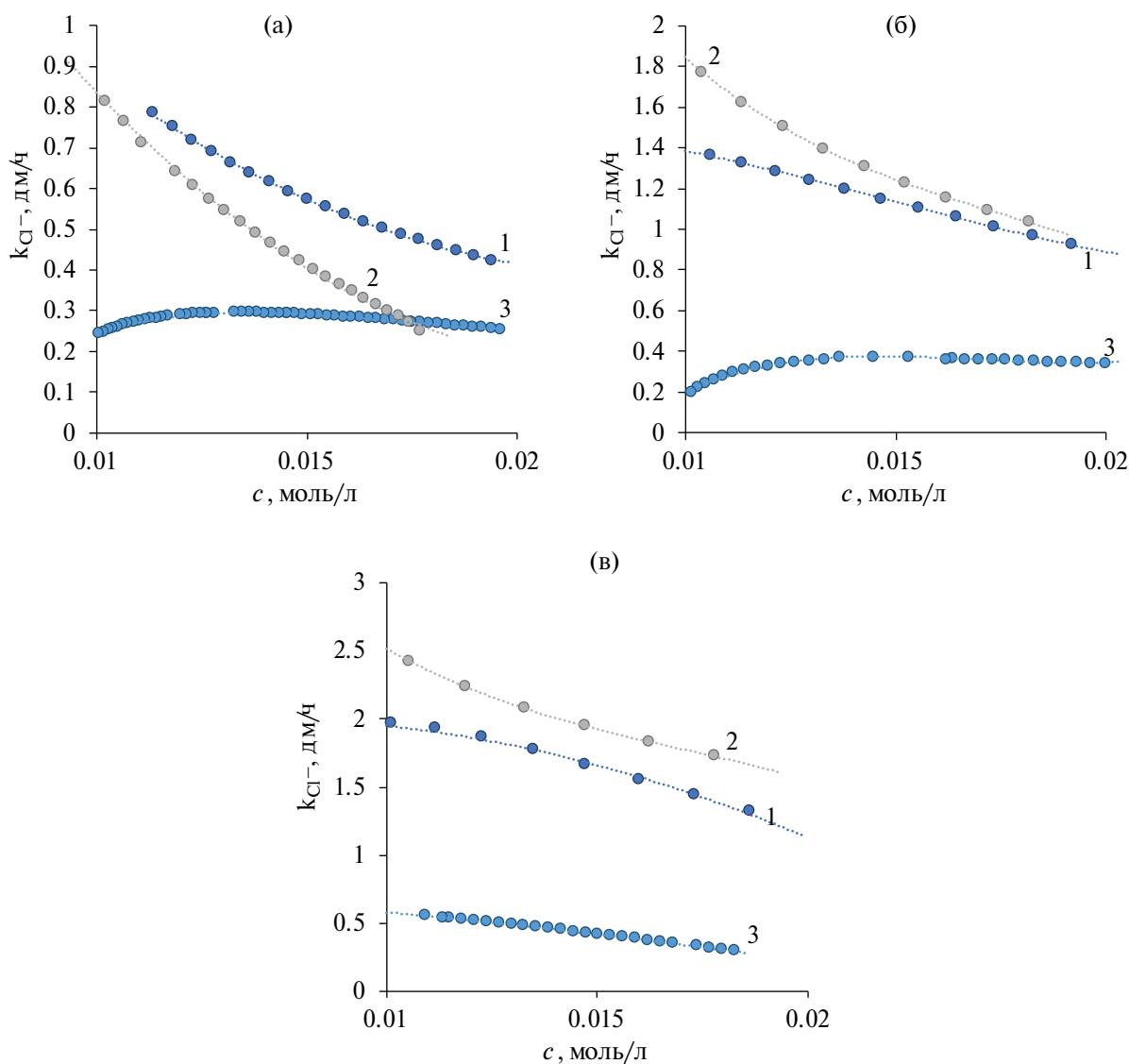
Для мембраны МА-1 также, как и для мембраны АМХ характерны высокие эффективные числа переноса близкие к 1 для скачков потенциала 1 В и 2 В.

Проведенные исследования позволяют напрямую оценить скорость обессоливания раствора через коэффициенты массопереноса представленные на рис. 5.

Полученные коэффициенты массопереноса для исследуемых мембран при различных скачках потенциала хорошо коррелируют с полученными данными о величинах предельных токов для исследуемой системы (табл. 2), а именно, чем выше предельный ток найденный для электромембранной системы в 0.02 М растворе NaCl, тем выше величины коэффициентов массопереноса.

При низком скачке потенциала и более концентрированном растворе поток ионов в системе с мембраной АМХ выше, чем в случае мембраны МА-1, что выражается в более высоком коэффициенте массопереноса (рис. 5а). Однако по мере разбавления раствора поток ионов на мембране МА-1 возрастает и в конце процесса становится практически равен потоку ионов через мембрану АМХ. При высоком скачке потенциала несмотря на то, что ток, протекающий в системе с мембраной АМХ выше, чем для мембраны МА-1 (рис. 3) поток ионов и коэффициент массопереноса через мембрану МА-1 выше, чем через АМХ.

Рост коэффициентов массопереноса с разбавлением раствора для мембраны АМХ можно объяснить принимая, что для данной мембраны основным механизмом сверхпредельного массопереноса

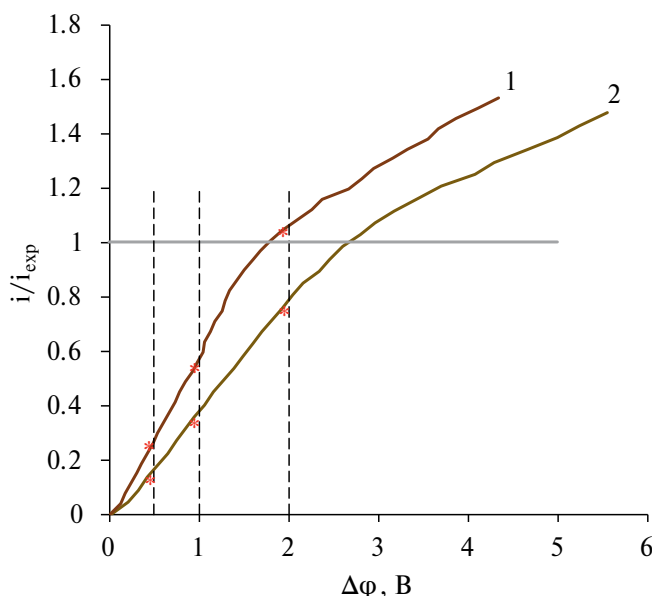


**Рис. 5.** Зависимость коэффициента массопереноса от концентрации электролита в тракте обессоливания при скачке потенциала на исследуемой мембране и прилегающих растворах 0,5 В (а), 1 В (б) и 2 В (в). 1 – АМХ, 2 – МА-1, 3 – МА-41.

является электроконвекция. По мере разбавления раствора толщина двойного электрического слоя на границе мембрана/обедненный диффузионный слой увеличивается (поскольку его толщина обратнопропорциональна квадратному корню из концентрации электролита), одновременно с этим толщина неравновесной области пространственного заряда на границе раздела фаз увеличивается быстрее с ростом скачка потенциала, вызванным разбавлением раствора. Увеличение толщины области пространственного заряда приводит к облегчению электроосмотического скольжения жидкости вдоль поверхности мембраны поскольку с ростом расстояния от поверхности уменьшается сила взаимодействия между поверхностью мембраны и раствором.

Наблюдаемый аналогичный эффект роста коэффициента массопереноса с разбавлением раствора для мембраны МА-1 повидимому имеет под собой другую природу. Для объяснения данного явления рассмотрим подробнее изменения происходящие на вольтамперной характеристике данной мембраны при различных скачках потенциала (рис. 6).

На рис. 6 представлены вольтамперные характеристики мембраны МА-1 в виде безразмерной плотности тока от скачка потенциала. Для каждого раствора вольтамперная характеристика мембраны нормировалась на предельную плотность тока, найденную методом касательных (величины экспериментальных предельных плотностей тока приведены в табл. 2).



**Рис. 6.** Вольтамперные характеристики мембраны МА-1, представленные как зависимость безразмерной плотности тока от скачка потенциала, полученные в растворах хлорида натрия с концентрацией 1 – 0,02 М, 2 – 0,01 М.

Поскольку при переходе от 0,02 М к 0,01 М раствору величина предельного тока для мембраны МА-1 изменяется незначительно (уменьшаются с 6,7 до 5,8 мА/см<sup>2</sup>), то при каждом скачке потенциала, при которых проводились исследования, безразмерная плотность тока смешается в более допредельное состояние. Например, для скачка потенциала 2 В происходит снижение тока с 1,1 до 0,8  $i/i_{lim}$ . Чем ниже безразмерная плотность тока для данной электромембранной системы, тем меньше проявляются сопряженные эффекты концентрационной поляризации и перенос ионов ближе к полностью электродиффузионному. В тоже время, превышение экспериментальной предельной плотности тока над теоретической для данной мембраны можно объяснить развитием равновесной электроконвекции по механизму Рубинштейна-Зальцмана. Вклад этого механизма в общий массоперенос для мембраны МА-1 может достигать 44%, как показано в работе [16].

Данные полученные для мембраны МА-41 хорошо демонстрируют негативное влияние процесса диссоциации воды на межфазной границе на массоперенос в электродиализной системе. В результате протекания реакции диссоциации воды на поверхности анионообменной мембраны в раствор попадают ионы водорода. Помимо того, что данные ионы из-за своего малого размера и особенностей взаимодействия с молекулами воды практически не приводят к физическому переносу молекул воды в составе гидратных оболочек (что, согласно с работой [20] является одним из факторов улучшающих

перенос ионов под действием электроконвекции) они также “размывают” область пространственного заряда, снижают напряженность электрического поля и приводит к уменьшению объемной электрической силы. Все эти факторы приводят к снижению электроконвективного переноса при сверхпредельных токах. В случае мембраны МА-41 появление ионов водорода приводит к снижению коэффициента массопереноса при разбавлении раствора. Данное явление уже наблюдалось ранее в работах [19, 21]. Исключением является скачок потенциала в 2В. В этом случае мембрана МА-41 изначально находится в состоянии близком к предельному (рис. 3а). Диссоциация воды в электроосмотической системе, как следует из результатов измерения рН, протекает с первых минут эксперимента и перенос ионов соли фактически ограничен величиной предельного тока. Поскольку в ходе эксперимента скачок потенциала на мембране и прилегающих растворах поддерживается постоянным, а скорость диссоциации воды является функцией именно скачка потенциала, то вероятно скорость диссоциации воды в ходе эксперимента будет оставаться примерно постоянной. В связи с этим и поток ионов соли в данных экспериментальных условиях остается постоянным, что видно из кривой 3 на рис. 4в. Поэтому при скачке потенциала в 2В коэффициент массопереноса для мембраны МА-41 практически не зависит от концентрации (рис. 5, кривая 3).

Важным параметром, который во многом определяет возможность использования мембран в процессе электродиализа являются удельные энергозатраты. В допредельном токовом режиме (а также в случае если сверхпредельный перенос ионов осуществляется за счет электроконвекции) с ростом тока поток ионов растет линейно, в тоже время энергозатраты возрастают пропорционально квадрату поляризующего тока. Из полученных вольтамперных характеристик следует, что при одинаковом потенциале и в 0,02 М растворе ток протекающий в системе с мембраной АМХ несколько выше, по сравнению с мембраной МА-1 (рис. 3а). В тоже время, в разбавленных растворах выше ток в системе с мембраной МА-1 (рис. 3б). Потоки ионов и коэффициенты массопереноса для мембраны МА-1 также выше при скачках потенциала 1 и 2 В (рис. 5).

Результаты расчета удельных энергозатрат на перенос одного моля ионов соли для мембран МА-1 и АМХ при обессоливании раствора хлорида натрия от 0,02 М до 0,01 М представлены на рис. 7.

Как следует из рисунка использование мембраны МА-1 позволяет существенно сократить энергозатраты на обессоливание раствора, что в первую очередь связано с возможностью поддерживать высокую токовую нагрузку по мере обессоливания раствора. При этом скачок потенциала в

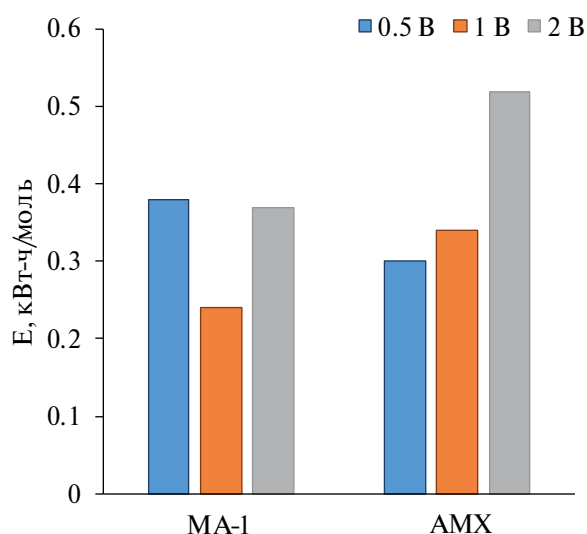


Рис. 7. Интегральные удельные энергозатраты на перенос одного моля ионов соли в процессе обессоливания раствора хлорида натрия от 0,02 М до 0,01 М.

1 В позволяет несколько снизить удельные энергозатраты по сравнению со скачком потенциала 0,5 В. Возможным объяснением наблюдаемого минимума является то, что за счет вклада электроконвекции в общий массоперенос рост потока ионов нелинейно зависит от плотности тока и при скачке потенциала в 1 В прирост потока опережает рост энергозатрат связанных с ростом плотности поляризующего тока.

## ВЫВОДЫ

Проведенные испытания показывают, что гомогенные анионообменные мембраны AMX и MA-1 обладают существенным преимуществом по сравнению с гетерогенной мембраной MA-41, как по величине предельного тока, так и по скорости обессоливания раствора в сопоставимых условиях. При этом экспериментальная мембрана MA-1 в процессе электродиализа демонстрирует характеристики сравнимые с промышленной гомогенной анионообменной мембраной AMX. На мембране MA-1 при условии незначительного превышения предельной плотности тока реакция диссоциации воды не протекает, однако за счет развития равновесной электроконвекции данная мембрана демонстрирует высокую скорость обессоливания в разбавленных растворах в условиях ламинарного течения жидкости в канале обессоливания.

Существенный вклад равновесной электроконвекции в общий массоперенос в разбавленном растворе может быть использован при применении данной мембраны в процессах электродеионизации, что требует дополнительных исследований. Также необходимо установить влияние вынужденной конвекции (турбулизации раствора) в

мембранном канале электродиализатора в присутствии турбулизаторов потока.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-23-00357, <https://rscf.ru/project/22-23-00357/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э.М. Балавадзе, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Успехи химии, 57, 1031 (1988).
2. H. Strathmann, Desalination, 264, 268 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>
3. P. Kumar, S.M. Rubinstein, I. Rubinstein, B. Zaltzman, Physical Review Research, 2, 033365 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.033365>
4. L. Zhang, H. Jia, J. Wang, H. Wen, J. Li, J. Membr. Sci., 594, 117443, (2020) <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117443>
5. V.V. Nikonenko, S.A. Mareev, N.D. Pis'menskaya, A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, G. Pourcelly, Russ. J. Electrochem. 53, 1122 (2017). <https://doi.org/10.1134/S1023193517090099>
6. V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, D.B. Praslov, J. Membr. Sci., 101, 23 (1995). [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00270-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00270-9)
7. Y. Sano, X. Bai, S. Amagai, A. Nakayama, Desalination, 444, 151 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.034>
8. E.M. Akberova, V.I. Vasil'eva, V.I. Zabolotskiy, L. Novak, J. Membr. Sci. 566, 317, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.042>
9. N.A. Mishchuk, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 140, 75 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00216-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00216-7)
10. I. Rubinshtein, B. Zaltzman, J. Pretz, C. Linder, Russ. J. Electrochem., 38, 853 (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1016861711744>
11. V.I. Zabolotskiy, A.V. Kovalenko, V.V. Nikonenko, M.H. Urtenov, K.A. Lebedev et al., Petroleum Chemistry, 57, 779 (2017). <https://doi.org/10.1134/S0965544117090109>
12. V.I. Zabolotskiy, A.Y. But, V.I. Vasil'eva, E.M. Akberova, S.S. Melnikov, J. Membr. Sci. 526, 60 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.028>
13. K.A. Nebavskaya, V.V. Sarapulova, K.G. Sabbatovskiy, V.D. Sobolev, et al., J. Membr. Sci., 523, 36 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.038>

14. K.A. Nebavskaya, D.Y. Butylskii, I.A. Moroz, A.V. Nebavsky, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, *Petroleum Chemistry*, 58, 780 (2018). <https://doi.org/10.1134/S0965544118090086>
15. N.D. Pismenskaya, E.V. Pokhidnia, G. Pourcelly, V.V. Nikonenko, *J. Membr. Sci.*, 566, 54 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.055>
16. Bondarev D., Melnikov S., Zabolotskiy V. J. *Membr. Sci.*, 675, 121510 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121510>
17. Y. Tanaka, M. Iwahashi, M. Kogure, J. *Membr. Sci.*, 92, 217 (1994). [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00058-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00058-1)
18. V.V. Nikonenko, A.G. Istoshin, M.Kh. Urtenov, V.I. Zabolotsky, C. Larchet, J. Benzaria, *Desalination*, 126, 207 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00176-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00176-9)
19. N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, N.A. Melnik, K.A. Shevtsova, E.I. Belova, G. Pourcelly, D. Cot, L. Dammak, C. Larchet, *J. Phys. Chem. B*, 116, 2145 (2012). <https://doi.org/10.1021/jp2101896>
20. J.H. Choi, H.J. Lee, S.H. Moon, J. *Colloid Interface Sci.*, 238, 188 (2001). <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7510>
21. V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova et al., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 160, 101 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.08.001>

## Comparison of Homogeneous Anion-Exchange Membrane Based on Copolymer of N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium Chloride and Commercial Anion-Exchange Membranes in Electrodialysis Processing of Dilute Sodium Chloride Solutions

D. A. Bondarev\*, A. A. Samoilenko, S. S. Mel'nikov\*\*

*Kuban State University, 350040, st. Stavropolskaya, 149, Krasnodar, Russia*

\*e-mail: bondarev.denis1992@outlook.com

\*\* email: melnikov.stanislav@gmail.com

In this study, we investigated the electrodialysis process for treating a dilute sodium chloride solution using various anion exchange membranes – specifically, the commercial heterogeneous MA-41 and homogeneous Neosepta AMX, along with the experimental homogeneous membrane MA-1. We observed an increase in the desalting rate and the limiting current for the studied anion-exchange membranes in the series MA-41, MA-1, and AMX. We found that with commercial membranes, the decrease of the solution concentration leads to the development of conjugated effects of concentration polarization. For the AMX membrane, useful mass transfer due to electroconvection increases, whereas for the MA-41 membrane, the flux of salt ions decreases due to the occurrence of the water dissociation reaction. For the MA-1 membrane, a decrease in the solution concentration leads to a transition of the system to the underlimiting current mode. This behavior may be associated with a significant contribution of equilibrium electroconvection to the process of ion transfer in dilute solutions in electromembrane systems with this membrane. Due to these differences in membrane properties, the mass transfer coefficients for the MA-1 membrane are higher compared to the AMX membrane at potential drops of 1 and 2 V. Our findings suggest that the most optimal operating mode for the MA-1 membrane is at a potential drop of 1 V in the electromembrane system, which results in a specific energy consumption of 0.24 kWh/mol. Contrastingly, under comparable conditions for the AMX membrane, the specific energy consumption is 0.34 kWh/mol.

**Keywords:** anion-exchange membrane, electrodialysis, current-voltage characteristic, electroconvection, mass transfer coefficient

УДК 66.081.6-278, 66.081.62, 612.398.193

## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГЕМОДИАЛИЗНЫХ МЕМБРАН И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИАЛИЗА МОЧЕВИНЫ С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

© 2024 г. А. Э. Козмай<sup>а, \*</sup>, М. В. Порожный<sup>а</sup>, В. В. Гиль<sup>а</sup>, Д. С. Лопатин<sup>б</sup>,  
А. В. Родиченко<sup>б</sup>, И. В. Ворошилов<sup>с</sup>, В. В. Никоненко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, Россия

<sup>б</sup>ООО “Новая сервисная компания”, 353204, Краснодарский край, станция Динская, Россия

<sup>с</sup>ООО “Краснодарский компрессорный завод”, 353204, Краснодарский край, станция Динская, Россия

\*e-mail: kozmay@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2023 г.

После доработки 23.01.2024 г.

Принята к публикации 12.02.2024 г.

Острый дефицит гемодиализных картриджей в России, вызванный наложенными европейским союзом ограничениями на поставки высокотехнологичного оборудования, привел к необходимости разработки отечественных относительно недорогих и эффективных мембран для гемодиализа. В работе получены экспериментальные мембраны на основе полисульфона и проведена их характеристика. Выполнено сравнение влияния порообразователей полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона на структуру и транспортные характеристики полученных мембран. Предложена нестационарная одномерная модель диализа мочевины. Особенностью модели является учет микрогетерогенной структуры мембраны. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными по временным зависимостям концентрации мочевины в камере диализата диализной системы позволяет сделать вывод, что модель адекватно описывает исследуемую систему. Проведена теоретическая оценка эффективности функционирования полученных мембранных материалов в условиях, соответствующих процессу гемодиализа, а также сравнение показателей удаления мочевины с гемодиализными картриджами серии Nephral ST от широко представленной на мировом рынке компании Baxter. Показано, что мембрана на основе полисульфона, полученная с использованием поливинилпирролидона, демонстрирует результаты, немногим уступающие показателям серийно выпускаемых картриджей, что свидетельствует о ее перспективности для производства полволоконных мембран для гемодиализных картриджей.

**Ключевые слова:** мембрана, гемодиализ, математическое моделирование, мочевины

**DOI:** 10.31857/S2218117224030044, **EDN:** MRWZKE

### 1. ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних десятилетий хронической болезни почек (ХБП) подвержено порядка 9% мирового населения, при этом в России ее распространенность достигает величины 13% [1], таким образом, ХБП вносит весомый вклад в общую заболеваемость и смертность от неинфекционных заболеваний. В целом, почечную недостаточность можно определить как утрату способности почек поддерживать электролитный баланс организма и удалять продукты метаболического распада. И если при острой почечной недостаточности быстрое снижение функции почек является потенциально обратимым при правильном

лечении, то хроническое течение болезни характеризуется постепенной и необратимой потерей этой функции [2, 3]. В терминальной стадии ХБП пациентам необходима заместительная почечная терапия (ЗПТ). Трансплантация почки, позволяющая полностью вылечить болезнь, не способна закрыть потребность всех пациентов, нуждающихся в ЗПТ. Так, в России, не смотря на стабильный рост числа таких операций в период с 2006 по 2022 годы [4], эта проблема по-прежнему является острой для системы здравоохранения. Таким образом, в силу ограниченности донорского ресурса большинству пациентов в терминальной стадии ХБП приходится полагаться на методы внепочечного очищения крови, такие как гемодиализ и



гемофильтрация (экстракорпоральные методы), а также перетонеальный диализ (интракорпоральный метод). По сравнению с гемодиализом гемофильтрация является более ресурсоемким и сложным в техническом исполнении методом, при этом ряд исследований [5, 6] не отмечает значимых преимуществ одного метода перед другим касательно эффективности терапии. Несмотря на достаточное число аргументов в пользу перетонеального диализа, в том числе в отношении качества жизни пациента [7, 8], в России подавляющее большинство людей, нуждающихся в ЗПТ, получают ее в форме гемодиализа [9].

При гемодиализной терапии используется аппарат, ключевым элементом которого является гемодиализный картридж. Картридж состоит из корпуса, снабженного пучком трубок (половолоконных мембран). Аппарат обеспечивает течение крови пациента по трубкам, в то время как с их внешней стороны через корпус картриджа противотоком подается специальный диализирующий раствор (диализат). Это позволяет удалять метаболитические отходы (такие как мочевина, креатинин и др.) за счет их диффузии через пористую избирательно проницаемую мембрану из крови в диализат. Таким образом, транспортные характеристики мембраны имеют важное значение для эффективности процесса гемодиализа.

Сегодня в России используются аппараты искусственной почки и предназначенные для них картриджи преимущественно импортного производства. Отечественные предприятия не способны обеспечить необходимые объемы производства гемодиализных картриджей, при этом их существенная доля выпускается на основе мембранных материалов, производимых за рубежом. Наложенные европейским союзом ограничения на поставки высокотехнологичного оборудования в Россию привели к острому дефициту гемодиализных картриджей в стране. Данная проблема определяет необходимость как разработки отечественных относительно недорогих и эффективных мембран для гемодиализа, так и самих картриджей, которые могут быть применены в уже имеющихся аппаратах гемодиализа. Важным инструментом для разработки высокоэффективных мембран может служить математическое моделирование, позволяющее прогнозировать физико-химические свойства мембран и параметры функционирования мембранного пакета (гемодиализного картриджа).

Математические модели используются для оценки, оптимизации и контроля гемодиализной терапии как для повседневного клинического применения, так и для исследования ее фундаментальных основ. В целом идет непрерывный поиск баланса между (1) простотой модели, связанной с часто ограниченным количеством доступных измерений, и (2) ее физиологической точностью и

необходимостью предоставления более подробной информации [10].

Теория транспорта растворенных веществ в гемодиализаторе была описана в 1981 г. [11] и затем применялась во многих исследованиях [12–16]. Эта теория удовлетворительно работает применительно к описанию транспорта растворенных веществ с малой молекулярной массой. Для более крупных молекул была разработана более сложная теория, учитывающая прилегающие к мембране диффузионные пограничные слои [17]. В целом, начиная с 2000-х годов, наблюдается “скачок” в области теоретического описания процесса гемодиализа, сопровождающийся усложнением применяемых математических моделей.

Так, в работе [18] с использованием метода конечных элементов удалось провести моделирование профилей концентрации и скорости потоков крови и диализата в гемодиализном картридже для оценки влияния геометрии конструкции входа/выхода на скорость удаления токсинов из крови. В исследовании [19] использованы методы вычислительной гидродинамики для прогнозирования трехмерного распределения скорости потока и концентрации растворенных веществ в полволоконном мембранном модуле, а также общих параметров его производительности в зависимости от геометрии, скорости потока, видов растворенных веществ и свойств мембраны. В целом, достаточно широкий обзор существующих на данный момент исследований, касающихся численного моделирования процесса гемодиализа для изучения и оптимизации терапии на его основе представлен в работе Pstras и соавт. [20]. В частности, в этой работе отдельно отмечены подходы к моделированию массобмена через гемодиализные мембраны [21–23].

Отметим, что в большинстве существующих моделей используется феноменологический подход к переносу вещества через мембрану и не учитываются ее структурные характеристики, напрямую определяющие ее физико-химические свойства. Учет структуры мембраны особенно важен при моделировании процесса гемодиализа для более точного прогнозирования поведения новых мембранных материалов в гемодиализных картриджах. В данной работе предлагается новая нестационарная модель для описания кинетики переноса растворенных веществ в процессе диализа. Особенностью модели является учет микрогетерогенной структуры мембраны. Модель верифицирована с использованием экспериментальных данных, полученных в процессе диализа мочевины с применением новых полимерных мембран отечественного производства. В работе проведена характеристика новых мембран и приведена оценка перспективности использования таких полимерных материалов в гемодиализе.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Исследуемые мембраны

Для изготовления полимерных мембран использован полисульфон (ПСФ) ПСФ-150-В-ВД (АО “Институт пластмасс имени Г.С. Петрова”), растворенный в N-метилпирролидоне (N-МП). К раствору полимера добавляли порообразователи, способные растворяться в воде: полиэтиленгликоль (ПЭГ, марки ПЭГ-2000) или поливинилпирролидон (ПВП, марки К30). Для получения полимерных пленок заданной толщины приготовленный раствор наносили на стеклянную подложку с использованием метода “Doctor Blade” [24]. Подложку с нанесенным составом помещали в контейнер с дистиллированной водой для проведения межфазной инверсии. Полученная таким образом мембрана помещалась в емкость с кипящей дистиллированной водой на 30 минут для удаления остатков растворителя и высушивалась на воздухе в течение 24 часов (рис. 1).

Установлено, что с точки зрения прочности и структурной целостности оптимальная концентрация ПСФ в растворителе N-МП составляет 20%. При добавлении порообразователей лучшие показатели наблюдались при их содержании 30% и 10% от массы ПСФ для ПЭГ и ПВП, соответственно. Таким образом, для исследования выбраны три образца полисульфоновых мембран (табл. 1).

Таблица 1. Исследуемые мембраны

| Образец    | Полимер | Порообразователь | Толщина, мкм |
|------------|---------|------------------|--------------|
| мембрана 1 | ПСФ 20% | —                | 110          |
| мембрана 2 |         | ПЭГ 30%          |              |
| мембрана 3 |         | ПВП 10%          |              |

### 2.2. Характеризация мембран

**Определение электрической проводимости.** Значения электрической проводимости мембран были получены разностным методом [25] посредством измерения сопротивления мембран с использованием лабораторной ячейки-пинцета и измерителя иммитанса МТ4080А (МОТЕСН) при частоте переменного тока 1 кГц.

**Определение диффузионной проницаемости.** Коэффициенты диффузионной проницаемости для исследованных мембран были определены с использованием двухкамерной проточной ячейки по методике, подробно описанной в [26].

Значения электрической проводимости и коэффициента диффузионной проницаемости определялись в растворах NaCl с концентрацией 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 моль л<sup>-1</sup> и использовались для нахождения структурных параметров образцов мембран с применением модифицированной микрогетерогенной модели.

**Измерение влагосодержания.** Перед определением влагосодержания образцы уравнивали с

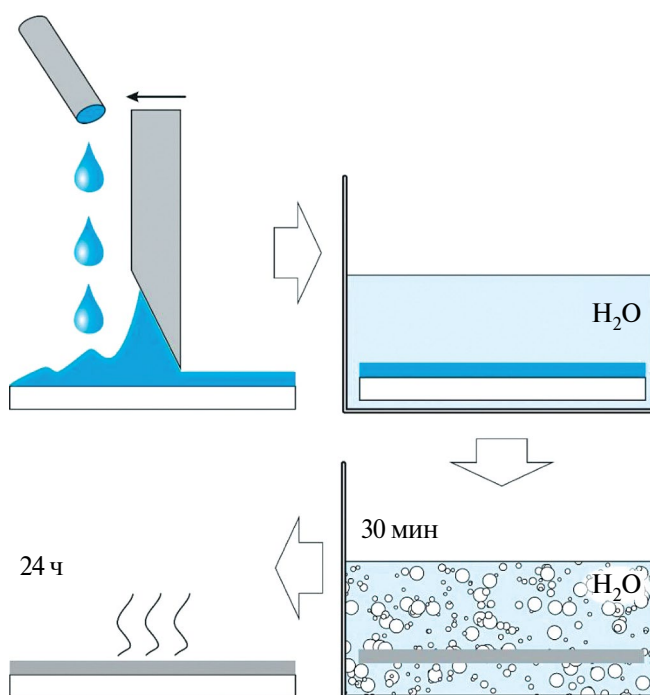
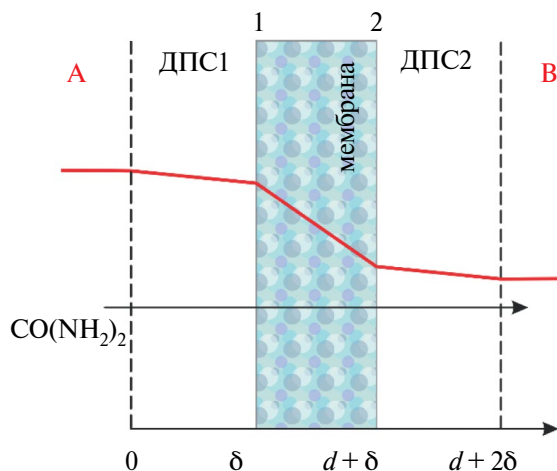


Рис. 1. Схематическое описание методики изготовления мембран.



**Рис. 2.** Схема моделируемой системы. ДПС1 и ДПС2 – диффузионные пограничные слои, прилегающие к мембране со стороны камер А и В, соответственно; индексы 1 и 2 обозначают границы мембраны с соответствующими камерами. Концентрационный профиль мочевины изображен красной линией.

дистиллированной водой. Затем образец извлекали и удаляли избытки влаги с поверхности мембраны фильтровальной бумагой. Для измерения массы набухшего образца,  $m_{\text{наб}}$ , и массы сухого образца,  $m_{\text{сух}}$ , использовался анализатор влагосодержания MB25 (Ohaus). Доведение образца до сухого состояния осуществлялось при температуре 100 °С до тех пор, когда масса исследуемого образца переставала меняться. Влагосодержание мембраны  $W$  (%) рассчитывается следующим образом:

$$W = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{наб}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

**Растровая электронная микроскопия.** С использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-7500F (JEOL Ltd.) получены изображения поверхности и срезов образцов в сухом состоянии. Для улучшения проводимости и повышения качества изображений образцы мембран покрывали тонким слоем серебра (около 5 нм).

### 2.3. Процесс диализа мочевины

Эксперименты по диализу мочевины осуществляли с использованием двухкамерной прочной ячейки, состоящей из камеры дилуата и камеры диализата, разделенных исследуемым образцом мембраны. Площадь активной поверхности мембран составляла 7.29 см<sup>2</sup> (2.7 см × 2.7 см), межмембранное расстояние и толщина каждой камеры составляли 0.6 см. Все камеры ячейки имеют специальные устройства ввода и вывода раствора, что обеспечивает ламинарный поток в каждой из них. Это позволяет прогнозировать толщину диффузионного слоя с обеих сторон исследуемых мембран, используя конвективно-диффузионную модель [27]. Линейная скорость протока растворов в каждой камере составляла 0.82 см с<sup>-1</sup>.

Через камеру дилуата циркулировал 1 л раствора CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> с концентрацией 0.10, 0.25, 0.50 или 0.75 моль л<sup>-1</sup>. Через камеру диализата в каждом случае прокачивали 0.1 л дистиллированной воды.

Количество мочевины, перешедшей в камеру диализата, оценивали путем отбора проб из этой камеры с последующим добавлением к пробе раствора п-диметиламинобензальдегида (ДМАБА) и анализом на спектрофотометре УФ-1800 (ТМ ЭКОВЬЮ, Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd.) при длине волны 420 нм, соответствующей максимуму поглощения комплекса мочевины с ДМАБА [28], придающего раствору желто-зеленое окрашивание.

Эксперименты проводились при температуре 25.0° ± 0.5 °С.

## 3. ТЕОРИЯ

### 3.1. Математическая модель

Исследуемая диализная система состоит из двух камер: дилуата (А) и диализата (В), разделенных между собой мембраной (рис. 2).

Каждая из камер вместе с элементами гидравлической системы (трубки, промежуточные емкости), имеет объемы  $V^A$  и  $V^B$  для камер дилуата и диализата, соответственно. Раствор мочевины и дистиллированная вода циркулируют через камеры А и В, соответственно, и через промежуточные емкости. Предполагается, что толщины диффузионных пограничных слоев (ДПС), прилегающих к поверхностям мембраны, равны между собой из-за одинаковых гидродинамических условий в камерах системы. Также предполагается, что концентрация мочевины практически не изменяется вдоль камер системы, т.е. концентрация мочевины в любой момент времени одинакова как в объемах камер, так и

в соответствующих промежуточных емкостях. Такое предположение справедливо при сравнительно высокой скорости прокачки растворов через камеры системы, когда для одного прохода от входа в камеру до выхода из нее требуется около 3 секунд. При условии относительно небольших величин потоков мочевины через мембрану в исследуемой диализной системе, концентрация этого вещества за один проход раствора через камеру меняется на значение меньше предела обнаружения мочевины примененным в работе методом.

Реакции протолиза мочевины не учитываются в модели, так как рН раствора в камерах системы и в мембране принимается равным  $\text{pH} = 7.4$  (среднее значение рН крови человека). При таком значении рН мочевины в растворе имеет форму нейтрально заряженной молекулы ( $pK_a(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 0.1$  [29]).

Диффузионный перенос мочевины в мембране и ДПС описывается следующими уравнениями:

– уравнение Фика

$$J = -\beta D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (2)$$

– уравнение материального баланса

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (3)$$

Здесь  $C$ ,  $J$  и  $D$  – концентрация, плотность потока, и коэффициент диффузии мочевины, соответственно;  $t$  – время;  $x$  – координата вдоль транспортной оси перпендикулярно поверхности мембраны;  $\beta = 1$  для раствора  $\beta = f_p$  для мембраны;  $f_p$  – объемная доля порового пространства в мембране.

Предполагается, что частицы мочевины могут проходить через мембрану только внутри порового раствора; поэтому уравнение Фика в мембране для этих частиц записано для порового раствора: концентрация принимается в моль  $\text{л}^{-1}$  порового раствора [30]. Для перевода плотности потока, найденной для  $\text{см}^2$  поперечного сечения поры, в единицы, подходящие для связи с плотностью потока во внешнем растворе для  $\text{см}^2$  поперечного сечения мембраны, используется коэффициент  $f_p$ .

Изменение концентрации мочевины в камерах А ( $C^A$ ) и В ( $C^B$ ), связано с потоками  $J^{(1)}$  и  $J^{(2)}$  через левую (индекс 1, рис. 2) и правую (индекс 2, рис. 2) границы мембраны уравнениями

$$-\frac{S}{V^A} J^{(1)} = \frac{\partial C^A}{\partial t}, \quad (4)$$

$$\frac{S}{V^B} J^{(2)} = \frac{\partial C^B}{\partial t}, \quad (5)$$

где  $S$  – площадь рабочей поверхности мембраны.

Отметим, что поток считается положительным, если его направление соответствует положительному направлению оси  $x$ .

На границах мембрана/раствор предполагается выполнение условия непрерывности потока:

$$(J)_{x=\delta} = (J^{(1)})_{x=\delta}, \quad (J)_{x=d+\delta} = (J^{(2)})_{x=d+\delta}. \quad (6)$$

На этих границах предполагается выполнение условия непрерывности концентрации, т.е. концентрация порового раствора на границе мембрана/раствор равна концентрации внешнего раствора  $C^{mb} = C$ ; индекс “mb” означает принадлежность к фазе мембраны.

На границах ДПС/объем раствора (камеры) задается условие непрерывности концентрации:

$$(C)_{x=0} = C^A, \quad (C)_{x=d+2\delta} = C^B, \quad (7)$$

где  $C^A$  и  $C^B$  – концентрация мочевины в камерах А и В, соответственно.

Далее, уравнения (3) и (4) подставляются в уравнение Фика (2), записанное для мембраны и двух ДПС, и решаются численно с учетом уравнения (5) и граничных условий (6) и (7).

В начале процесса диализа (при  $t = 0$ ) предполагается равномерное распределение концентрации мочевины в диффузионных слоях, равной ее начальной концентрации в питающих растворах. В мембране при  $t = 0$  распределение концентрации мочевины между её левой и правой границами для простоты задается линейным.

Решение поставленной выше задачи позволяет определять изменение концентрации мочевины как функции времени в камерах исследуемой диализной системы.

Численное решение было реализовано в программной среде Matlab. Обе мембраны, а также диффузионные пограничные слои были разбиты на равномерно распределенные по пространственной координате элементарные сегменты. Для каждого сегмента системы был применен алгоритм, впервые использованный Larchet и др. [31] и подробно описанный Мареевым и соавт. [32]. Этот алгоритм подразумевает использование явной конечно-разностной схемы Эйлера для аппроксимации производных. Шаг по времени определялся таким образом, чтобы удовлетворить условию Куранта–Фридрихса–Леви.

### 3.2. Параметры модели диализа мочевины

Входные параметры модели условно можно разделить на две группы: кинетические и структурные. Также имеется несколько входных параметров,

характеризующих раствор и диализную систему: концентрация мочевины и толщина ДПС ( $\delta$ ).

Кинетическим параметром является коэффициент диффузии мочевины в мембране ( $D_{Ur}^{mb}$ ).

Параметр, характеризующий структуру мембраны — объемная доля порового пространства в мембране ( $f_p$ ).

Выходными параметрами модели являются концентрации мочевины в каждой точке диализной системы.

Входные параметры исследуемой системы были получены из независимых экспериментов или взяты из литературы.

### 3.2.1. Определение $f_p$

Для определения параметра  $f_p$ , используемого в предложенной модели диализа мочевины, была применена микрогетерогенная модель. Этот параметр определен в процессе одновременного моделирования концентрационных зависимостей электрической проводимости и коэффициента диффузионной проницаемости путем приведения теоретических кривых в соответствие с экспериментальными данными, полученными для исследуемых образцов в растворах NaCl.

Основные уравнения переноса базовой микрогетерогенной модели представлены в ряде работ, например, [33–35]. Применительно к незаряженной мембране, структура которой сформирована инертным полимером и заполненными раствором порами, базовые уравнения микрогетерогенной модели могут быть преобразованы для определения транспортных характеристик мембраны, таких как, электропроводность (уравнение (8)) и диффузионная проницаемость (уравнение (9)):

$$\kappa^{mb} = F^2 f_p^{1/\alpha} (L_{Na} + L_{Cl}), \quad (8)$$

$$P^{mb} = RT f_p^{1/\alpha} (L_{Na} + L_{Cl}) / c, \quad (9)$$

$$L_i = D_i c / (RT), \quad (10)$$

где  $L_i$  и  $D_i$  — коэффициент переноса и коэффициент диффузии иона  $i$  ( $i = Na^+, Cl^-$ ) в растворе, соответственно;  $c$  — концентрация раствора;  $\alpha$  — структурный параметр, характеризующий взаимное расположение составляющих мембрану фаз ( $-1 \leq \alpha \leq 1$ , где  $\alpha = 1$  соответствует параллельному расположению, а  $\alpha = -1$  соответствует последовательному расположению);  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

### 3.2.2. Определение $D_{Ur}^{mb}$

Значения параметра  $D_{Ur}^{mb}$  найдены из условия наилучшего соответствия расчетных и экспериментальных данных по концентрации мочевины в камере диализата при проведении процесса диализа мочевины.

Наличие хаотично распределенных в объеме мембраны пор приводит к снижению подвижности частиц в ней. С уменьшением размеров пор этот эффект проявляется сильнее из-за увеличения извилистости путей проводимости в мембране [36, 37]. Другими словами, частице необходимо преодолеть большее расстояние, чтобы пройти через мембрану. Эффективное значение коэффициента диффузии мочевины в мембране определяется уравнением:

$$D_{Ur}^{mb} = \xi D_{Ur}, \quad (11)$$

где  $\xi$  — коэффициент, отражающий снижение подвижности мочевины в мембране по сравнению с раствором ( $0 \leq \xi \leq 1$ ),  $D_{Ur}$  — коэффициент диффузии мочевины в растворе.

### 3.2.3. Определение $\delta$

Для диализной ячейки, параметры которой приведены в подразделе 2.3. Процесс диализа мочевины, средняя толщина диффузионных пограничных слоев может быть рассчитана с использованием конвективно-диффузионной модели [27]:

$$\delta = \frac{1}{1.47} \left( \frac{D_s l h}{v} \right)^{1/3}, \quad (12)$$

где  $D_s$  — коэффициент диффузии раствора,  $v$  — линейная скорость потока раствора,  $l$  — длина канала диализатора,  $h$  — ширина камеры (дилюата или диализата).

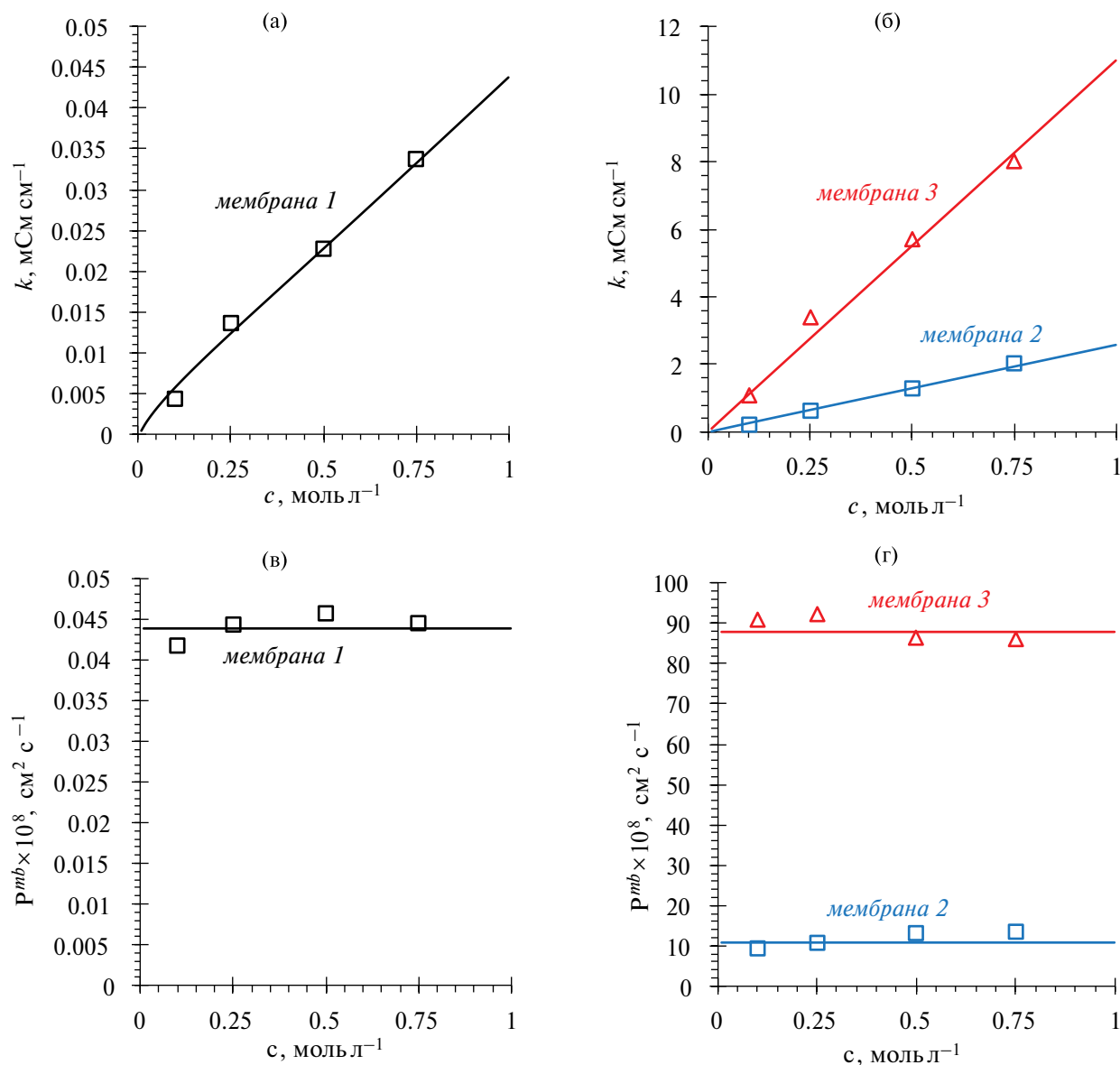
## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 4.1. Структура мембран

Результаты применения микрогетерогенной модели для описания концентрационных зависимостей электропроводности и коэффициента диффузионной проницаемости трех исследованных образцов мембран приведены на рис. 3.

Структурные параметры мембран, найденные из наилучшего соответствия расчетных и экспериментальных данных на рис. 3, представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, мембрана 1, полученная без использования порообразователя, характеризуется наименьшей объемной долей порового пространства  $f_p = 0.11$ . В то время как для мембран,



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости электропроводности (а, б) и коэффициента диффузионной проницаемости (в, г) исследованных образцов (указаны около соответствующих кривых). Маркерами обозначены экспериментальные данные, линиями обозначены результаты расчетов по микрогетерогенной модели.

**Таблица 2.** Структурные параметры образцов, найденные с использованием микрогетерогенной модели

| Образец    | $f_p$ | $\alpha$ |
|------------|-------|----------|
| мембрана 1 | 0.11  | 0.210    |
| мембрана 2 | 0.34  | 0.250    |
| мембрана 3 | 0.40  | 0.315    |

полученных с использованием порообразователей (мембраны 2 и 3),  $f_p$  принимает большие значения. Данные РЭМ (рис. 4) позволяют подтвердить результаты расчетов структурных параметров исследуемых образцов.

Снимки образцов показывают, что для мембран, при изготовлении которых использовались порообразователи, характерно большее количество пор на поверхности и увеличение их среднего размера. При этом мембрана 3, при получении которой использовался порообразователь ПВП, характеризуется наибольшей долей поверхности, занятой порами, средний размер которых составляет 500 нм.

Не смотря на то, что значения  $f_p$  для мембраны 2 и мембраны 3 сравнительно близки (табл. 2), существенно более высокая диффузионная проницаемость мембраны 3 (рис. 3г) объясняется большим значением структурного параметра  $\alpha$ , т.е. мембрана 3



Таблица 3. Влагосодержание исследуемых мембран

| Образец    | $W, \%$ |
|------------|---------|
| мембрана 1 | 55      |
| мембрана 2 | 62      |
| мембрана 3 | 74      |

характеризуется большей долей проводящих путей, ориентированных вдоль транспортной оси.

Результаты определения влагосодержания исследованных мембран ( $W$ ) представлены в табл. 3. Данные результаты качественно согласуются со значениями структурных параметров образцов

мембран: влагосодержание увеличивается в том же ряду, что и  $f_p$ . Кроме того, изображения срезов мембран (рис. 4б, г, е) демонстрируют значительное увеличение размеров пор, доступных для воды, в случае мембраны 3 по сравнению с другими образцами. Однако, стоит отметить, что данные по влагосодержанию мембран так же, как и результаты РЭМ, не позволяют получить в полной мере адекватную информацию о структуре мембраны, определяющей ее транспортные характеристики. Так, часть пор, доступных для воды, является тупиковыми и не вносят вклад в транспорт вещества через мембрану. Напротив, применение параметра  $f_p$ , определенного из микрогетерогенной модели, для характеристики структуры

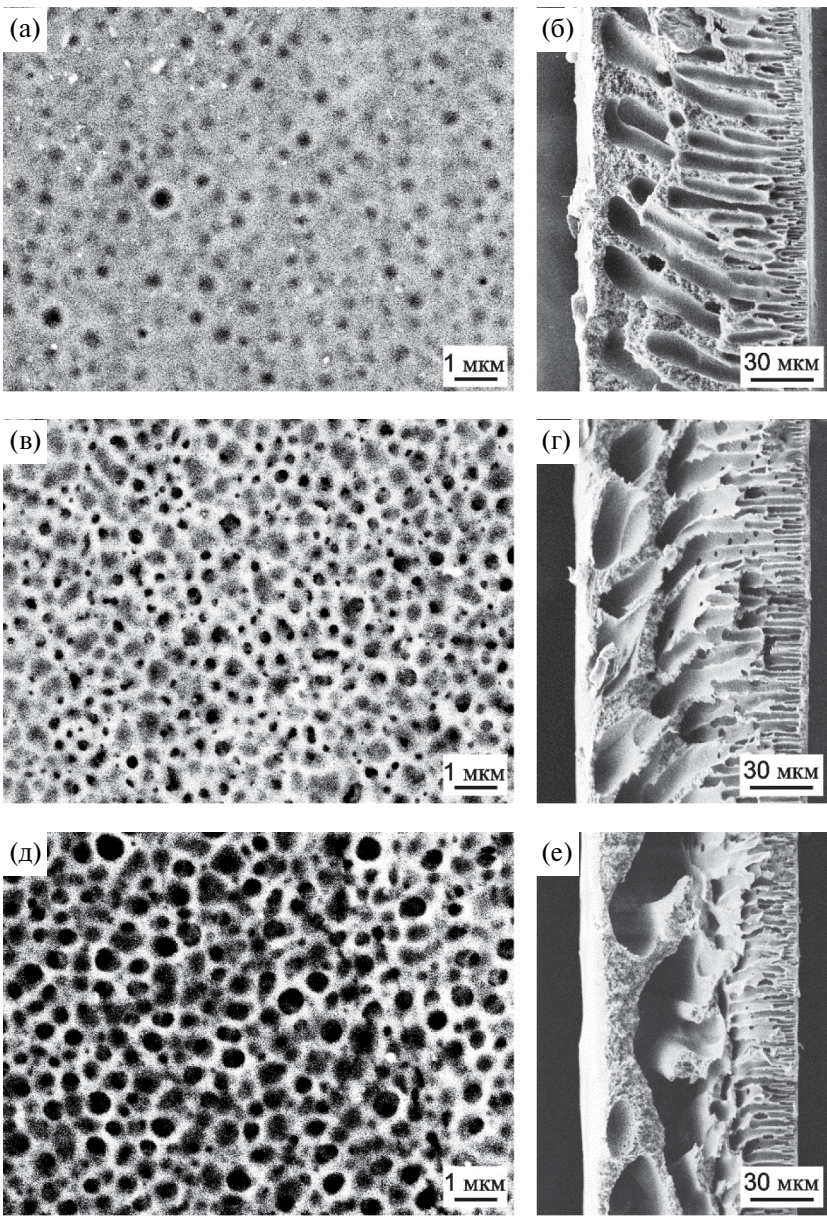
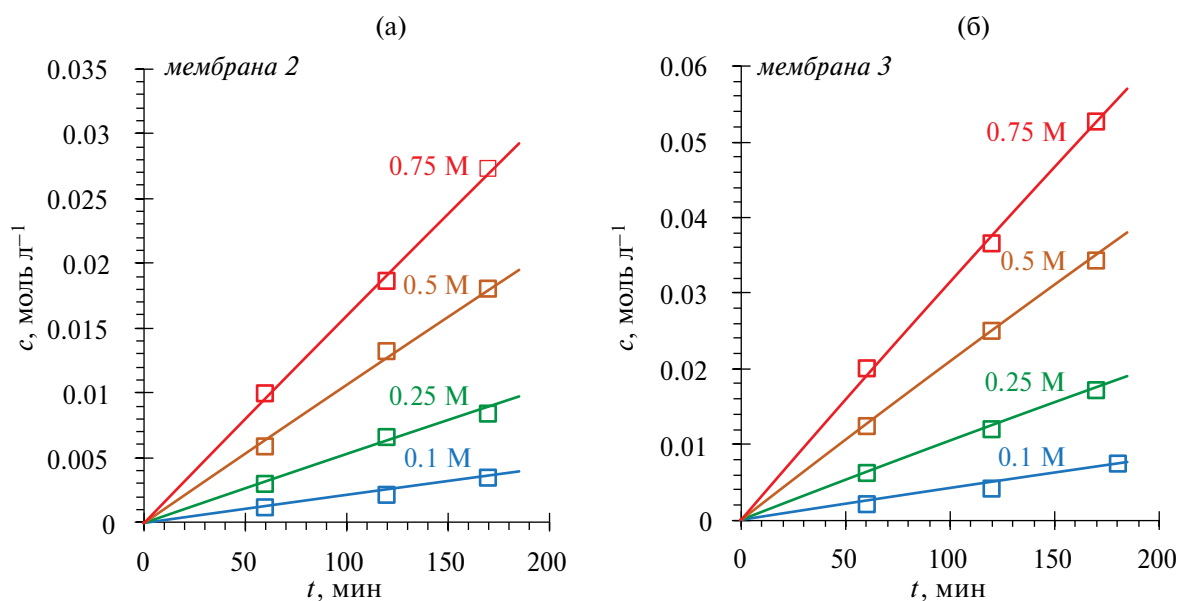


Рис. 4. Изображения поверхностей (а, в, д) и боковых срезов (б, г, е) мембраны 1 (а, б), мембраны 2 (в, г) и мембраны 3 (д, е), полученные с использованием растровой электронной микроскопии.

**Таблица 4.** Параметры модели диализа мочевины в лабораторной диализной ячейке

| Образец    | $\delta$ , мкм | $\xi$ | $D_{Ur}^{mb} \times 10^6$ , см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup> |
|------------|----------------|-------|-------------------------------------------------------------|
| мембрана 2 | 230            | 0.125 | 1.72                                                        |
| мембрана 3 |                | 0.260 | 3.60                                                        |

**Рис. 5.** Временные зависимости концентрации мочевины в камере диализата при различных значениях концентрации мочевины в камере дилюата (указаны около соответствующих кривых) для мембраны 2 (а) и мембраны 3 (б). Маркерами обозначены экспериментальные данные, линиями обозначены результаты расчетов по модели.

мембраны позволяет учесть только те поры, которые определяют её транспортные характеристики.

#### 4.2. Диализ мочевины

Коэффициент диффузии мочевины в исследуемых мембранах ( $D_{Ur}^{mb}$ ) был найден в качестве подгоночного параметра при моделировании процесса диализа мочевины путем сравнения рассчитанных и экспериментальных значений концентрации мочевины в камере диализата диализной ячейки с использованием независимо определенных структурных параметров мембран. Отметим, что в процессе диализа с применением мембраны 1 массоперенос протекает крайне медленно и количество мочевины, переносимой в камеру диализата, не достигает предела обнаружения использованного спектрофотометрического метода в условиях проведенного эксперимента. Такое поведение мембраны 1 вполне ожидаемо исходя из полученных в системе с NaCl результатов ее характеристики (в частности, коэффициент диффузионной проницаемости этого образца на 2–3 порядка ниже соответствующих значений для других исследованных образцов).

Как видно из рис. 5, рассчитанные по модели и экспериментальные данные по концентрации

мочевины в камере диализата в случае мембран 2 и 3 демонстрируют хорошее согласие. Параметры модели, использованные при расчетах зависимости на рис. 5, представлены в табл. 4.

Результаты моделирования процесса диализа мочевины, а также результаты характеристики исследованных мембран показывают, что использование ПВП в качестве порообразователя при изготовлении мембран позволяет сформировать более развитую систему пор в мембране по сравнению со случаем использования ПЭГ. Полученная структура мембраны обеспечивает ее сравнительно высокую диффузионную проницаемость по отношению к мочеине благодаря не только значительной объемной доле порового пространства в мембране, но и взаимной ориентации этих пор вдоль транспортной оси.

#### 4.3. Сравнение эффективности функционирования полученных мембранных материалов со стандартными (серийно выпускаемыми) в процессе диализа мочевины

Для оценки применимости полученных мембранных материалов в процессе диализа мочевины в реальных гемодиализных картриджах (диализаторах), проведено масштабирование моделируемой

системы и учтены условия проведения гемодиализа.

Методика сравнения эффективности удаления мочевины для серийно выпускаемого гемодиализного картриджа и гипотетического диализатора на основе мембран, полученных в данной работе, приведена ниже на примере стандартного картриджа серии Nephral ST 300 (Baxter, США). Согласно данным компании Baxter, клиренс мочевины ( $CL_{Ur}$ ) для этого картриджа составляет около  $230 \text{ мл мин}^{-1}$  при объемной скорости потока раствора в камере дилюата ( $Q$ )  $300 \text{ мл мин}^{-1}$  [38]. Зная эти параметры, нетрудно рассчитать концентрацию на выходе из камеры дилюата картриджа по известному эмпирическому уравнению [39]:

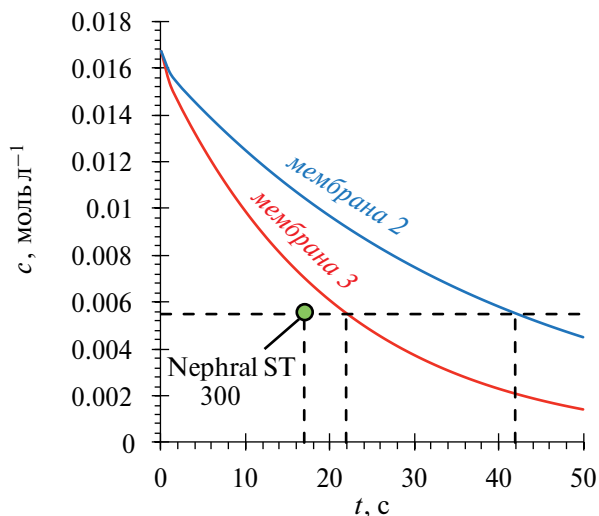
$$CL_{Ur} = Q \left( 1 - \frac{C_{Ur}^{out}}{C_{Ur}^{in}} \right) \quad (13)$$

где  $C_{Ur}^{in}$  и  $C_{Ur}^{out}$  — концентрации мочевины на входе и выходе камеры дилюата, соответственно.

При расчете было использовано значение  $C_{Ur}^{in} = 0.0167 \text{ моль л}^{-1}$  (типичная концентрация мочевины в плазме крови 50-ти летнего пациента с ХБП, направляемого на гемодиализ [40]). В результате, величина  $C_{Ur}^{out}$  для этого картриджа составила  $0.0055 \text{ моль л}^{-1}$ .

Объем камеры дилюата в рассматриваемом картридже равен  $V^A = 83 \text{ мл}$  [38]. Таким образом, с учетом значения объемного расхода, раствор проходит от входа до выхода камеры дилюата примерно за 17 секунд. Именно за это время концентрация мочевины в этом растворе снижается до значения  $C_{Ur}^{out}$ .

Исходя из проведенной выше оценки задавались входные параметры предложенной модели диализа. В первом приближении в модели не бралось в рассмотрение влияние геометрии мембран (плоская, цилиндрическая) и некоторых свойств раствора (вязкость, плотность). В качестве начальной концентрации мочевины в камере дилюата задавалось значение  $C_{Ur}^{in} = 0.0167 \text{ моль л}^{-1}$ . Значение объема раствора в этой камере принималось равным объему камеры дилюата в диализном картридже ( $V^A = 83 \text{ мл}$ ). Площадь поверхности мембраны в моделируемой системе равна значению эффективной площади поверхности мембран в рассматриваемом диализном картридже ( $S^{mb} = 1.3 \text{ м}^2$  [38]). Толщина диффузионного пограничного слоя, согласно конвективно-диффузионной модели для длинного канала с круглым сечением, принималась равной 1/3 от внутреннего диаметра [27] полволоконной мембраны в картридже



**Рис. 6.** Временные зависимости концентрации мочевины в камере дилюата (линии) для мембраны 2 и мембраны 3 (указаны около соответствующих кривых) в условиях, соответствующих проведению процесса гемодиализа, и значение концентрации мочевины на выходе из камеры дилюата за один проход через диализатор Nephral ST 300 (маркер).

(составляющего  $210 \text{ мкм}$  [38]). Значение коэффициента диффузии мочевины в растворе принималось равным  $D_{Ur} = 1.81 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , что соответствует температуре  $37^\circ \text{C}$  [41], т.е. характерной температуре крови человека.

Результаты моделирования временных зависимостей концентрации мочевины в камере дилюата для систем с использованием исследуемых мембран представлены на рис. 6. Из рис. 6 видно, что в случае мембраны 3, снижение концентрации мочевины от значения  $C_{Ur}^{in}$  до значения  $C_{Ur}^{out}$  достигается примерно за 22 секунды, что близко к значению для картриджа Nephral ST 300 (17 секунд). В случае мембраны 2 это время составило 42 секунды.

Для сравнения эффективности удаления мочевины гипотетическим диализатором на основе исследуемых мембран и различными гемодиализными картриджами серии Nephral ST (200, 300, 400 и 500) были проведены расчеты времени достижения значения  $C_{Ur}^{out}$  и средних величин потоков мочевины в камеру диализата. Средняя величина потока мочевины ( $J_{av}$ ) рассчитана по уравнению:

$$J_{av} = \frac{V^A (C_{Ur}^{in} - C_{Ur}^{out})}{t_{C_{Ur}^{out}} S^{mb}} \quad (14)$$

где  $t_{C_{Ur}^{out}}$  — время, за которое в камере дилюата достигается концентрация мочевины  $C_{Ur}^{out}$ .



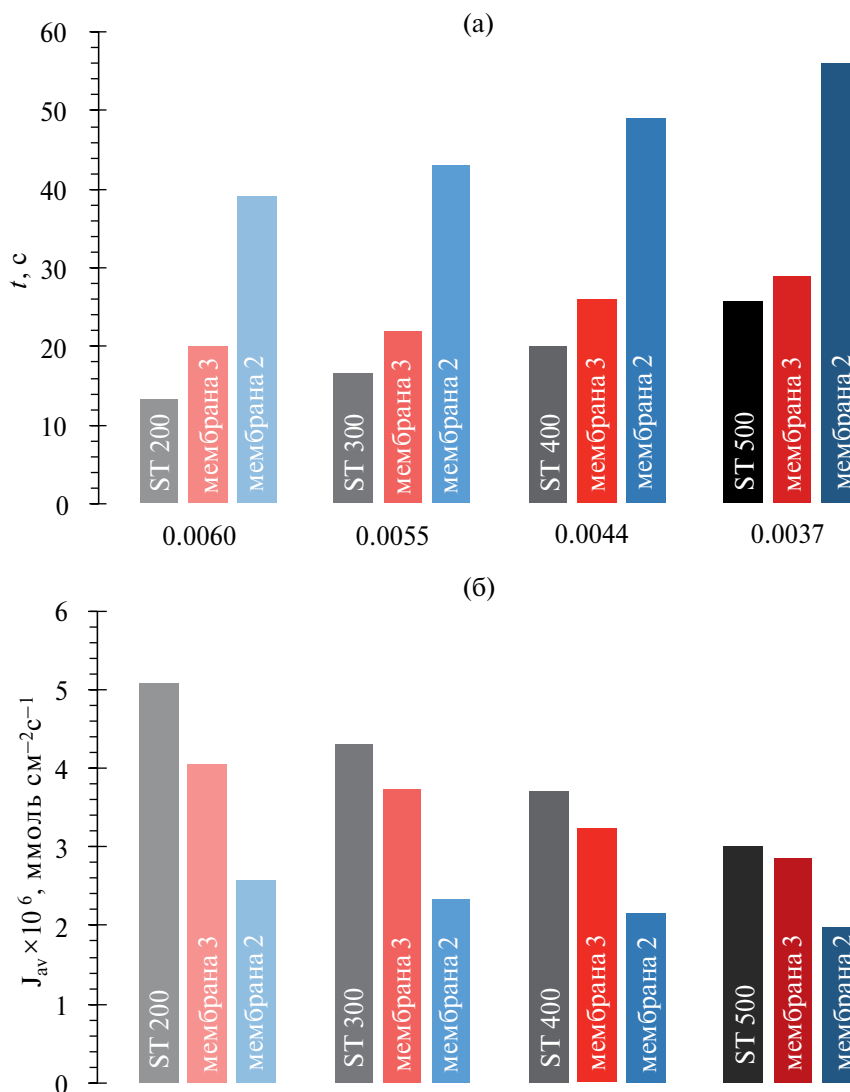
**Таблица 5.** Некоторые параметры диализаторов серии Nephral ST (Baxter, США)

| Диализатор     | $V^A$ , мл | $S^{mb}$ , м <sup>2</sup> | $CL_{Ur}$ , мл мин <sup>-1</sup> |
|----------------|------------|---------------------------|----------------------------------|
| Nephral ST 200 | 66         | 1.05                      | $216 \pm 10\%$                   |
| Nephral ST 300 | 83         | 1.30                      | $231 \pm 10\%$                   |
| Nephral ST 400 | 100        | 1.65                      | $250 \pm 10\%$                   |
| Nephral ST 500 | 129        | 2.15                      | $265 \pm 10\%$                   |

При проведении расчетов для диализаторов с разработанными мембранами (мембраны 2 и 3) параметры площади мембраны и объема камеры дилюата задавались такими же, как у соответствующих серийных картриджей Nephral ST [38] (табл. 5).

Результаты расчетов обобщены на рис. 7.

Как видно из рис. 7, мембрана 3 проявила себя значительно лучше мембраны 2, продемонстрировав при моделировании процесса диализа мочевины результаты, немногим уступающие картриджам серии Nephral ST как по времени достижения заданной концентрации  $C_{Ur}^{out}$ , так и по величине среднего потока мочевины через мембрану. Уменьшение разницы во времени достижения концентрации  $C_{Ur}^{out}$  и в величине потока мочевины  $J_{av}$  между диализатором с мембраной 2 или 3 и серийными картриджами в ряду ST 200 > ST 300 > ST 400 > ST 500 можно объяснить уменьшением линейной скорости протока раствора в полволоконных мембранах с увеличением объема камеры дилюата ( $V^A$ ) в том же ряду (табл. 5) при постоянной объемной скорости



**Рис. 7.** Время достижения концентрации мочевины  $C_{Ur}^{out}$  в камере дилюата (указана под соответствующей группой столбцов в моль л<sup>-1</sup>) (а) и среднее значение потока мочевины в камеру диализата (б) для картриджей серии Nephral ST и гипотетических диализаторов с мембранами 2 и 3 (указаны на соответствующих столбцах).

протока раствора в камере дилуата и фиксированном значении внутреннего диаметра полого волокна для всех картриджей. В таких условиях значимым является гидродинамический фактор, в то время как в предложенной модели диализа параметр толщины диффузионного слоя задавался постоянным во всех случаях.

Таким образом, проведенная приблизительная оценка эффективности полученных мембранных материалов позволяет рассчитывать на достаточно высокие характеристики полуволоконных мембран, произведенных на основе таких материалов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены экспериментальные мембраны на основе полисульфона и проведена их характеристика. Выполнено сравнение влияния порообразователей полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона на структуру и транспортные характеристики полученных мембран.

Предложена нестационарная одномерная модель процесса переноса мочевины через незаряженную пористую мембрану и прилегающие к ней диффузионные пограничные слои раствора. Для определения параметра модели — объемной доли порового пространства в мембране, применена модифицированная микрогетерогенная модель. Применение микрогетерогенной модели позволило получить более адекватную информацию о структуре мембраны вследствие учета только той части пор, которая обеспечивает транспорт через мембрану. Адекватность модели подтверждена путем сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными, полученными в процессе диализа мочевины с применением новых полимерных мембран.

Проведен теоретический анализ эффективности полученных мембранных материалов в условиях, соответствующих процессу гемодиализа. Сравнение показателей удаления мочевины с гемодиализными картриджами серии Nephral ST от широко представленной на мировом рынке компании Baxter, позволило сделать вывод, что полученный в данной работе мембранный материал на основе полисульфона с использованием поливинилпирролидона в качестве порообразователя может быть перспективен в производстве полуволоконных мембран для гемодиализных картриджей.

Дальнейшее развитие технологии получения мембран, в том числе и в форме полых волокон, позволит оптимизировать параметры их структуры для повышения эффективности процесса диализа мочевины и других выступающих в качестве токсинов компонентов крови человека. Использование модельных подходов, учитывающих структуру мембранных материалов, расширит и углубит представления о механизмах переноса и позволит адекватно прогнозировать поведение мембран в ходе процесса

гемодиализа. Разработка новых полуволоконных мембран и диализных картриджей отечественного производства позволит увеличить доступность процедуры гемодиализа в России и повысить ее конкурентоспособность на мировом рынке.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии было выполнено с использованием оборудования НОЦ “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” ЦКП ФГБОУ ВО “КубГУ”.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда, ООО “НСК” в рамках научного проекта № МФИ-П-20.1/48.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *GBD Chronic Kidney Disease Collaboration* // The Lancet. 2020. V. 395. № 10225. P. 709–733.
2. *Сугитова О.Н.* // Вестник современной клинической медицины. 2008. Т. 1. № 1. С. 83–87.
3. *Levey A.S., Coresh J., Balk E., Kausz A.T., Levin A., Steffes M.W., Hogg R.J., Perrone R.D., Lau J., Eknoyan G.* // Ann. Intern. Med. 2003. V. 139, № 2, P. 137–147.
4. *Гомье С.В., Хомяков С.М.* // Вестник трансплантологии и искусственных органов. 2023. Т. 25. № 3. С. 8–30.
5. *Friedrich J.O., Wald R., Bagshaw S.M., Burns K.E., Adhikari N.K.* // Crit Care. 2012. V. 16. № 4. Art. № R146.
6. *Locatelli F., Carfagna F., Del Vecchio L., La Milia V.* // Nephrol. Dial. Transplant. 2018. V. 33. № 11. P. 1896–1904.
7. *Giuliani A., Karopadi A.N., Prieto-Velasco M., Manani S.M., Crepaldi C., Ronco C.* // Perit Dial Int. 2017. V. 37. № 5. P. 503–508.
8. *Chuasawan A., Pooripussarakul S., Thakkestian A., Ingsathit A., Pattanaprateep O* // Health Qual. Life Outcomes. 2020. V. 18. № 1. Art. № 191.
9. *Румянцева Е.И.* // Проблемы стандартизации в здравоохранении. 2021. № 1–2. С. 41–49.
10. *Smye S.W., Clayton R.H.* // Med Eng Phys. 2002. V. 24. № 9. P. 565–574.
11. *Jaffrin M.Y., Gupta B.B., Malbrancq J.M.* // J. Biomech. Eng. 1981. V. 103. № 4. P. 261–266.

12. Akcahuseyin E., Vincent H.H., van Ittersum F.J., van Duyl W.A., Schalekamp M.A.D.H. // *Comput Meth Programs Biomed.* 1990. V. 31. P. 215–224.
13. Vincent H.H., van Ittersum F.J., Akcahuseyin E., Vos M.C., van Duyl W.A., Schalekamp M.A.D.H. // *Blood Purif.* 1990. V. 8. № 3. P. 149–159.
14. Jaffrin M.Y., Ding L.H., Laurent J.M. // *J. Biomech. Eng.* 1990. V. 112. № 2. P. 212–219.
15. Waniewski J., Lucjanek P., Werynski A. // *Artif. Organs.* 1993. V. 17. № 1. P. 3–7.
16. Waniewski J., Lucjanek P., Werynski A. // *Artif. Organs.* 1994. V. 18. № 12. P. 933–936.
17. Legallais C., Catapano G., von Harten B., Baurmeister U. // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 168. P. 3–15.
18. Ding W., Li W., Sun S., Zhou X., Hardy P.A., Ahmad S., Gao D. // *Artif. Organs.* 2015. V. 39. № 6. P. E79–E89.
19. Cancilla N., Gurreri L., Marotta G., Ciofalo M., Cipollina A., Tamburini A., Micale G. // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 646. Art. № 120219.
20. Pstras L., Stachowska-Pietka J., Debowska M., Pietribiasi M., Poleszczuk J., Waniewski J. // *Biocybern Biomed Eng.* 2022. V. 42. № 1. P. 60–78.
21. Donato D., Boschetti-de-Fierro A., Zweigart C., Kolb M., Eloit S., Storr M., Krause B., Leyboldt K., Segers P. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 541. P. 519–528.
22. Eloit S., Vierendeels J., Verdonck P. // *Comput Methods Biomech Biomed Engin.* 2006. V. 9. № 6. P. 363–370.
23. Rambod E., Beizai M., Rosenfeld M. // *Biomed. Eng. Online.* 2010. V. 9. Art. № 21.
24. Patil G.C. Doctor Blade: A Promising Technique for Thin Film Coating. In: Sankapal B.R., Ennaoui A., Gupta R.B., Lokhande C.D. (eds) *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition.* Singapore: Springer, 2023.
25. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н.П. // *Электрохимия.* 2001. Т. 37. № 3. С. 328–335. [Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B., Larchet C., Auclair B., Berezina N.P. // *Russ. J. Electrochem.* 2001. V. 37. № 3. P. 287–293.]
26. Письменская Н.Д., Невакшенова Е.Е., Никоненко В.В. // *Мембраны и мембранные технологии.* 2018. Т. 8. № 3. С. 147–156. [Pismenskaya N.D., Nevakshenova E.E., Nikonenko V.V. // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 465–473.]
27. Newman J., Thomas-Alyea K.E. *Electrochemical Systems.* NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
28. Басова Е.М., Буланова М.А., Иванов В.М. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2011. Т. 52. № 6. С. 419–425.
29. Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics.* Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
30. Mareev S.A., Evdochenko E., Wessling M., Kozaderova O.A., Niftaliev S.I., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 603. P. 118010.
31. Larchet C., Nouri S., Auclair B., Dammak L., Nikonenko V. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 45–61.
32. Mareev S.A., Nikonenko V.V. // *Electrochim. Acta.* 2012. V. 81. P. 268–274.
33. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 79. P. 181–198.
34. Salmeron-Sanchez I., Asenjo-Pascual J., Avilés-Moreno J.R., Ocón P. // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 659. P. 120771–120783.
35. Kozmai A.E., Nikonenko V.V., Zyryanova S., Pismenskaya N.D., Dammak L., Baklouti L. // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 590. P. 117291–117304.
36. Mackie J.S., Meares P. // *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 1955. V. 232. № 1191. P. 498–509.
37. Kozmai A., Porozhnyy M., Ruleva V., Gorobchenko A., Pismenskaya N., Nikonenko V. // *Membranes.* 2023. V. 13. Art. № 103.
38. <https://renalcare.baxter.com/nephral-datasheet>.
39. Miyasaka T., Sakai K. // *J Artif Organs.* 2023. V. 26. P. 1–11.
40. Ouseph R., Hutchison C.A., Ward R.A. // *Nephrol. Dial. Transplant.* 2008. V. 23. P. 1704–1712.
41. Collins M.C., Ramirez W.F. // *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. № 17. P. 2294–2301.



## Characterization of New Experimental Materials for Hemodialysis Membranes and Simulation of Urea Dialysis Process with Their Use

A. E. Kozmai<sup>1, \*</sup>, M.V. Porozhnyy<sup>1</sup>, V. V. Gil<sup>1</sup>, D. S. Lopatin<sup>2</sup>, A. V. Rodichenko<sup>2</sup>,  
I. V. Voroshilov<sup>3</sup>, V. V. Nikonenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, 350040, Krasnodar, Russia

<sup>2</sup>JSC "NSK", 353204, Dinskaya, Russia

<sup>3</sup>JSC "KKZ", 353204, Dinskaya, Russia

\*e-mail: kozmay@yandex.ru

The acute shortage of hemodialysis cartridges in Russia, caused by restrictions imposed by the European Union on the supply of high-tech equipment, has led to the necessity for the production of domestic inexpensive and effective membranes for hemodialysis. In this work, experimental membranes based on polysulfone were obtained and their characterization was carried out. The influence of the blowing agent (polyethylene glycol and polyvinylpyrrolidone) on the structure and transport properties of the obtained membranes was compared. A non-steady state one-dimensional mathematical model of urea dialysis is proposed. A special feature of the model is the accounting the membrane microheterogeneous structure. A comparison of the modeling results with experimental data on the urea concentration time dependences in the dialysate compartment of the dialysis system allows us to conclude that the model adequately describes the system under study. A theoretical assessment of the obtained membrane material efficiency under conditions corresponding to the hemodialysis process, as well as a comparison of urea removal performance with Nephral ST hemodialysis cartridges from Baxter (a company widely represented on the world market) was carried out. It was shown that a polysulfone-based membrane obtained using polyvinylpyrrolidone demonstrates results slightly inferior to those of commercially produced cartridges, which indicates its promise for the production of hollow fiber membranes for hemodialysis cartridges.

**Keywords:** membrane, hemodialysis, mathematical modeling, urea

УДК 544.6.076.342, 66.087.97, 544.725.2

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ЗАРЯДА ПРОТИВО- И КОИОНОВ НА ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

© 2024 г. Н.В. Лоза\*, Н.А. Кутенко

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: Nata\_Loza@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2023

После доработки 05.02.2024

Принята к публикации 12.02.2024

Выполнена комплексная характеристика гетерогенных анионообменных мембран МА-40 и МА-41, отличающихся природой функциональных групп и величиной обменной емкости (3.32 и 1.41 ммоль/г<sub>сух</sub> соответственно). Мембрана МА-40 содержит низкоосновные вторичные и третичные аминогруппы, в то время как мембрана МА-41 содержит преимущественно четвертичные аммониевые основания. Получены концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости, вольтамперные кривые, а также определены транспортно-структурные параметры двухфазной модели проводимости структурно-неоднородной мембраны в растворах электролитов разной природы (соли и кислота), содержащих одно- и двухзарядные катионы и анионы (хлориды натрия и кальция, сульфат натрия и серная кислота). Выявлено влияние противоионов на электротранспортные свойства исследуемых мембран и показано, что изменения их свойств обусловлены не только природой электролита, но и величиной обменной емкости образцов, а также природой их функциональных групп.

**Ключевые слова:** гетерогенная анионообменная мембрана, электропроводность, диффузионная проницаемость, вольтамперная характеристика, плотность предельного тока, микрогетерогенная модель

**DOI:** 10.31857/S2218117224030057, **EDN:** MRWAAE

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы электродиализной переработки растворов электролитов являются эффективными и экологичными и применяются для очистки сточных вод, выделения из многокомпонентных смесей и концентрирования ценных или ядовитых веществ, например органических кислот, ионов тяжелых металлов, радиоактивных веществ, различных солей для их дальнейшего использования или утилизации [1–7]; водоподготовки с различной степенью очистки в соответствии с требованиями предприятий различных отраслей, в том числе пищевых [1]; переработки пищевых продуктов или сырья, например, обессоливания молочной сыворотки и стабилизации вина и виноградного сока [8]; получения электроэнергии методом обратного электролиза [9]. При этом электролиз является безреагентным или малореагентным методом, что приводит к отсутствию приращения массы веществ в сточных водах.

Ионообменные мембраны являются основным элементом электродиализаторов. Совокупность

свойств мембран определяет эффективность электродиализной переработки растворов. Наиболее часто в электролизе применяют гетерогенные мембраны, представляющие собой механическую смесь ионообменной смолы и полиэтилена. Примерами таких мембран являются мембраны торговой марки Ralex (MEGA as, Прага, Чехия) [10]. Другим типом мембран, также разработанным для применения в электролизе, являются псевдогомогенные мембраны, где полимер (сополимер), содержащий функциональные группы, и пластификатор перемешаны на молекулярном уровне. Примером таких материалов являются мембраны торговой марки Neosepta (Astom Corporation, Tokyo, Japan), получаемые пастовым методом [11, 12]. К сожалению, не все производители раскрывают информацию о способе получения и составе мембран. Так, например, компания Fumatech bwt gmbh (Mondsee, Austria) указывает только тип используемого армирующего материала [13], что затрудняет отнесение мембран к конкретному типу. В России в настоящее время в промышленных

масштабах производятся только гетерогенные ионообменные мембраны МК-40, МА-40, МА-41 (АО “Щекиноазот”, г. Щекино, Россия).

Повышенный интерес к изучению транспортных свойств анионообменных мембран обусловлен рядом их особенностей, связанных с природой функциональных групп, которые в случае низкоосновных третичных и вторичных аминогрупп обладают высокой каталитической активностью к реакции диссоциации воды, способны избирательно взаимодействовать или иметь повышенную селективность к анионам, являющимся остатками слабых кислот, а также к  $\text{OH}^-$ -группам [14, 15]. Это оказывает существенное влияние на параметры электродиализа. Кроме того, развитие приложений диффузионного диализа для разделения кислот и их солей с использованием анионообменных мембран также делает актуальным изучение свойств анионообменных мембран в растворах электролитов различной природы. В связи с этим целью данной работы было изучение влияния природы электролитов, содержащих одно- и двухзарядные катионы и анионы, на электротранспортные свойства анионообменных мембран российского производства МА-41 и МА-40, отличающихся типом анионообменной смолы в их составе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембраны

В качестве исследуемых использовались два типа промышленных анионообменных мембран МА-40 и МА-41. В табл. 1 приведены основные физико-химические свойства базовых мембран: обменная емкость ( $Q$ ), общее влагосодержание ( $W$ ), толщина образцов ( $l$ ) и удельная влагоемкость

( $n_w$ ). Общее влагосодержание, толщина и удельная влагоемкость приведены для мембран в  $\text{Cl}^-$ -форме.

Обе мембраны являются гетерогенными, то есть представляют собой смесь анионообменной смолы, полиэтилена низкого давления и армирующей капроновой сетки для придания дополнительной механической прочности. Мембрана МА-40 изготовлена на основе анионообменной смолы смешанной основности ЭДЭ-10П (рис. 1, а), которая получена методом поликонденсации полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином и содержит главным образом вторичные и третичные аминогруппы, а также небольшое количество четвертичных аминогрупп [16]. В состав мембраны МА-41 входит сильноосновная анионообменная смола АВ-17 (рис. 1,б), которая состоит из сополимера полистирола с дивинилбензолом и содержит преимущественно четвертичные аммониевые основания.

Предподготовка мембран выполнялась по стандартной методике, подробно описанной в работе Деминой О.А. и соавторов [16]. В нужную ионную форму мембраны переводили, помещая их в 10 % по массе раствор соответствующего электролита на 48 часов, после чего отмывали деионизованной водой.

Методики определения транспортных свойств мембран

Удельная электропроводность (ЭП) мембран ( $\kappa_m$ , См/м) была рассчитана из данных по сопротивлению образцов, предварительно приведенных в равновесие с соответствующим раствором электролита. Сопротивление определяли с помощью потенциостата с модулем измерения импеданса Р-45Х + FRA-24М (Electrochemical Instruments, г. Черноголовка, Россия) как активную часть

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходных мембран

| Мембрана | Функциональная группа                                        | $Q$ , ммоль/г <sub>сух</sub> | $l$ , мкм | $W$ , % | $n_w$ , моль $\text{H}_2\text{O}$ /моль ф.г |
|----------|--------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------|---------|---------------------------------------------|
| МА-40    | $\equiv\text{N}^+, =\text{NH}^+, -\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ | 3.32                         | 500       | 34      | 8.76                                        |
| МА-41    | $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$                                 | 1.41                         | 420       | 32      | 18.90                                       |

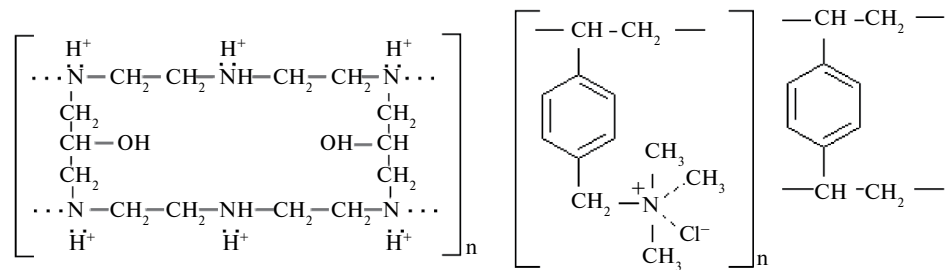


Рис. 1. Структурные формулы мономерных звеньев анионообменных смол ЭДЭ-10П (а) и АВ-17 (б) [16].

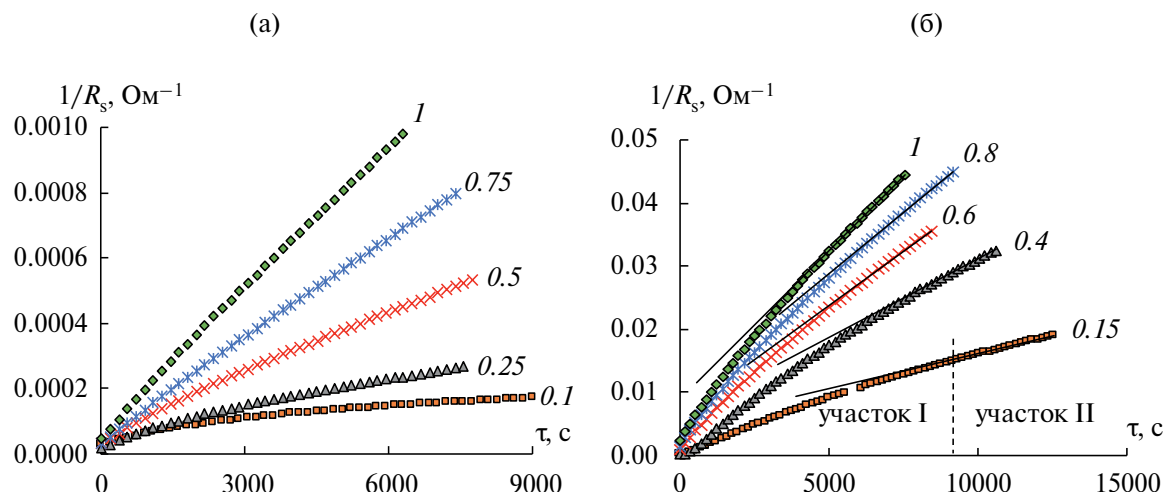


Рис. 2. Зависимость проводимости раствора в ходе диффузионного переноса растворов NaCl через мембрану МА-40 (а) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  через МА-41 (б). Концентрации растворов электролитов в моль-экв/л указаны на графиках.

импеданса на частоте переменного тока 5–250 кГц с использованием ртутно-контактного метода [17].

Измерения диффузионной проницаемости (ДП) мембран проводились в изотермических условиях при 25°C в растворах хлорида натрия и кальция, сульфата натрия и серной кислоты в диапазоне концентраций от 0.1 до 1 моль-экв/л. Перед измерением мембраны приводились в равновесие с раствором электролита соответствующей концентрации. Измерения выполняли в двухкамерной ячейке, разделенной вертикально закрепленной исследуемой мембраной. В ходе диффузии раствора электролита через мембрану в деионизованную воду измеряли ее сопротивление ( $R_s$ ) измерителем иммитанса Е7-21 (ОАО «МНИПИ», г. Минск, Беларусь) и встроенными в камеру ячейки платиновыми электродами каждые 3 минуты. Подробно методика измерения приведена в работе [18].

Кинетические зависимости изменения проводимости раствора в результате диффузии электролита через анионообменные мембраны МА-40 и МА-41 имеют два участка (рис. 2). Первый участок не является линейным, что указывает на нестационарный перенос электролита. Его протяженность уменьшается с увеличением концентрации раствора электролита от 0.1 до 1 моль-экв/л. Второй участок является линейным и соответствует стационарному значению диффузионного потока. Время, необходимое для установления стационарного значения диффузионного потока электролита через анионообменные мембраны существенно выше, чем для гетерогенных сульфокатионитовых мембран. Аналогичные результаты были получены в работе [16] для растворов хлорида натрия. По-видимому, это обусловлено природой функциональных групп анионообменных мембран.

Наклон линейного участка использовали для расчета величины диффузионного потока электролита ( $j$ ) (уравнение 1) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости ( $P$ , м<sup>2</sup>/с) (уравнение 2):

$$j = \frac{V}{S} K \cdot \operatorname{tg} \frac{d\left(\frac{1}{R_s}\right)}{d\tau}, \quad (1)$$

$$P = \frac{Vl}{SC} K \cdot \operatorname{tg} \frac{d\left(\frac{1}{R_s}\right)}{d\tau}, \quad (2)$$

где  $V$  – объем камеры, м<sup>3</sup>;  $S$  – площадь мембраны, м<sup>2</sup>;  $C$  – концентрация электролита, моль/м<sup>3</sup>;  $l$  – толщина мембраны, м;  $t$  – время, с;  $K$  – константа ячейки. Величину  $K$  находят на основе экспериментально полученной в области разбавленных растворов зависимости концентрации исследуемого электролита от его проводимости. Погрешность определения  $P$  и  $\kappa_m$  на одном образце мембраны не превышала 10 %.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) ионообменных мембран измерялись по методике, подробно описанной в работе [19], со скоростью развертки постоянного тока  $1 \cdot 10^{-4}$  А/с в растворах хлоридов натрия и кальция, сульфата натрия и серной кислоты с одинаковой эквивалентной концентрацией 0.05 моль-экв/л. В качестве основных параметров ВАХ были определены величина плотности предельного тока ( $i_{\text{lim}}$ ) и протяженность плато предельного тока ( $\Delta$ ), потенциалы перехода электромембранной системы (ЭМС) в предельное ( $\Delta E_{\text{lim}}$ ) и сверхпредельное состояние ( $\Delta E_{\text{overlim}}$ ), наклон сверхпредельного участка ( $\Delta i / \Delta E_{\text{overlim}}$ ), соответствующий проводимости ЭМС. Измерения каждой кривой выполнялись не менее 3 раз. Определение всех параметров ВАХ проводилось

методом касательных в программе Microsoft Excel. Результаты расчётов были усреднены, определены доверительные интервалы Стьюдента (с использованием статистических стандартных функций MS Excel) и погрешности, которые не превышали 10 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Изучение проводящих и диффузионных свойств анионообменных мембран*

Для оценки влияния природы электролита на проводящие свойства анионообменных мембран были изучены концентрационные зависимости удельной ЭП мембран МА-40 и МА-41 в растворах NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 3). Выбор растворов обусловлен тем, что позволяет выявить влияние природы и заряда противоионов (Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) и коионов (Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>) на электротранспортные свойства мембран. Видно, что для обеих мембран значения удельной ЭП в растворах хлоридов натрия и кальция имеют сопоставимые значения. Минимальные значения удельной ЭП для обеих мембран обнаружены в растворе сульфата натрия, что может быть обусловлено более низкой подвижностью противоиона в гелевой фазе мембраны. Замена двухзарядного сульфат-аниона на однозарядный хлорид-анион в фазе мембраны приводит к возрастанию ЭП в растворах солей для обеих мембран, независимо от того, что сульфат-анионы имеют несколько более высокие значения предельной эквивалентной электропроводности в растворе по сравнению с анионами Cl<sup>-</sup> (табл. 2). Возрастание электропроводности при замене многозарядного противоиона на однозарядный наблюдалось для различных катионо- и анионообменных мембран в работах [20–23]. Этот факт обусловлен более низкой подвижностью многозарядных противоионов в гелевой фазе мембраны в результате их ион-ионного взаимодействия с несколькими фиксированными ионами.

В случае мембраны МА-41 заряд коиона (Na<sup>+</sup> или Ca<sup>2+</sup>) не оказывает существенного влияния на величину ЭП, которая остается практически одинаковой в растворах хлорида натрия и кальция (рис. 3, кривые 1, 2 соответственно). Полученные результаты согласуются с приведенными в работе [20] для мембраны МА-41. Однако в случае мембраны МА-40 ЭП в растворах хлорида натрия существенно выше по сравнению с хлоридом кальция (рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно). Такое разное влияние заряда коиона можно объяснить более высокой обменной емкостью мембраны МА-40 по сравнению с мембраной МА-41. Как следствие, двухзарядный коион будет в большей степени исключаться из фазы мембраны МА-40 по сравнению с однозарядным коионом, что снижает вклад доннановски сорбированного электролита в суммарную ЭП мембраны. Это приводит к меньшему значению ЭП в растворе хлорида кальция, в то время как для МА-41 этот эффект будет менее заметным.

Концентрационные зависимости ЭП обеих мембран во всех растворах имеют возрастающий характер, что обусловлено их структурной неоднородностью. В рамках микрогетерогенной модели мембраны можно представить как совокупность гелевых участков и межгелевого раствора [25–29]. Гелевая фаза имеет постоянную или близкую к постоянной униполярную проводимость (κ<sub>iso</sub>), величина которой определяется обменной емкостью. Межгелевый раствор по своим свойствам идентичен внешнему раствору электролита, с которым мембрана приведена в равновесие. Тогда суммарную ЭП можно описать следующим уравнением

$$\kappa_m = [f_1 \kappa_{iso}^\alpha + f_2 \kappa^\alpha]^{1/\alpha}, \tag{3}$$

где  $f_1$  и  $f_2$  – объемные доли гелевой фазы и межгелевого раствора соответственно ( $f_1 + f_2 = 1$ );  $\alpha$  – параметр, отражающий характер взаимного расположения фаз и изменяющийся от +1 до –1 в случае

**Таблица 2.** Коэффициенты диффузии и предельная эквивалентная электропроводность ионов в водных растворах [24]

| Раствор                         | $D_+ \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$ | $D_- \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$                                               | $\lambda_+ \cdot 10^4, \text{ м}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль})$ | $\lambda_- \cdot 10^4, \text{ м}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль})$              |
|---------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| NaCl                            | 1.34                                   | 2.04                                                                                 | 50.3                                                              | 76.3                                                                           |
| CaCl <sub>2</sub>               | 0.79                                   | 2.04                                                                                 | 59.5                                                              | 76.3                                                                           |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1.34                                   | 2.12 для SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> *<br>1.38 для HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> * | 50.3                                                              | 79.8 для SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>52 для HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 9.34                                   | 1.07                                                                                 | 349.8                                                             | 79.8                                                                           |

\*Посчитаны по уравнению Нернста – Эйнштейна.

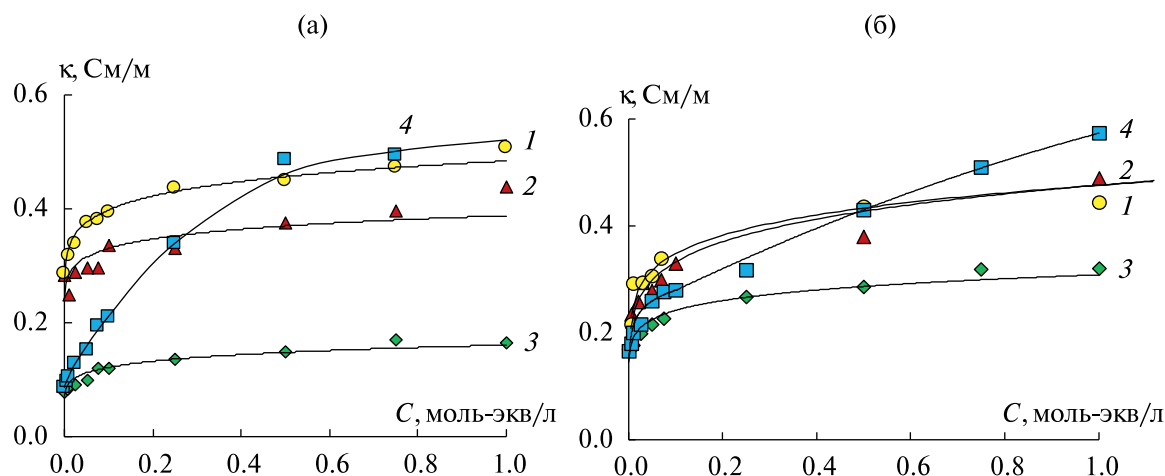


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельной ЭП мембран МА-40 (а) и МА-41 (б) в растворах NaCl (1),  $\text{CaCl}_2$  (2),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (3) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4).

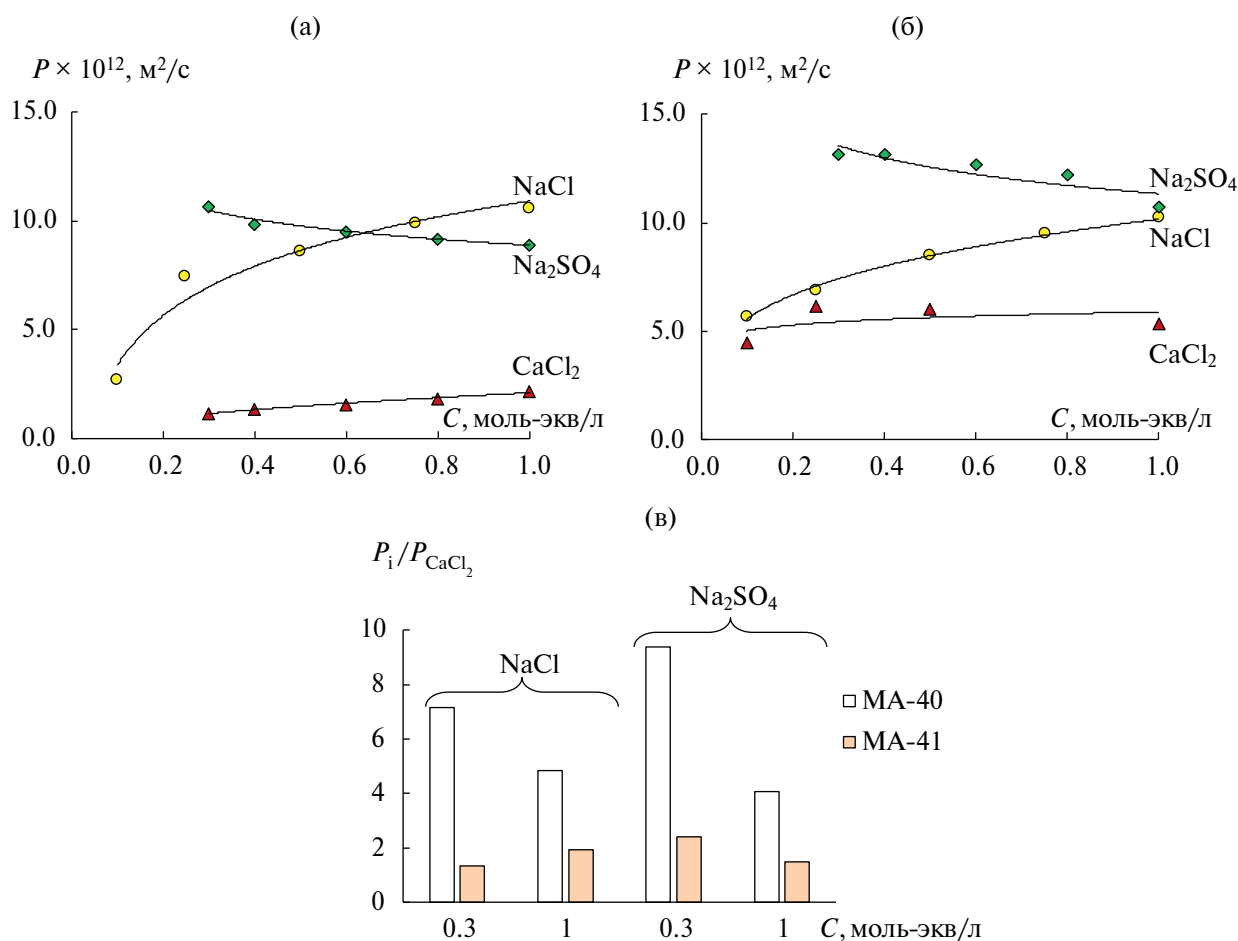


Рис. 4.  $P - C$  зависимости для мембран МА-40 (а) и МА-41 (б) в растворах электролитов различной природы и отношение коэффициентов диффузионной проницаемости в растворах хлорида натрия и сульфата натрия к коэффициенту диффузионной проницаемости в растворах хлорида кальция для обеих мембран (в).

параллельного и последовательного соединения проводящих фаз соответственно,  $\kappa$  — электропроводность раствора электролита. Близкие значения

ЭП мембран в разбавленных растворах электролитов с одинаковыми противоионами (серная кислота и сульфат натрия; хлориды натрия и кальция)



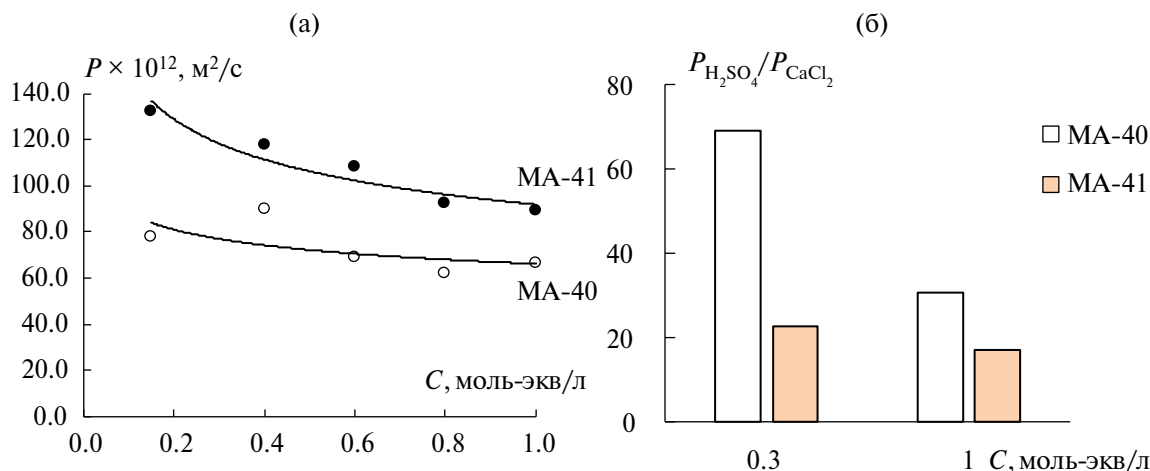


Рис. 5.  $P$  –  $C$  зависимости для мембран МА-40 и МА-41 в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) и отношение коэффициентов диффузионной проницаемости в растворах серной кислоты к коэффициенту диффузионной проницаемости в растворах хлорида кальция для обеих мембран (б).

обусловлены тем, что вклад ЭП растворов является очень низким и значение ЭП определяется в первую очередь величиной их обменной емкости. Для мембран с заметным значением  $f_2$  после достижения точки изоэлектропроводности второе слагаемое будет вносить значительный вклад в суммарную ЭП и вид концентрационной зависимости ЭП мембраны будет определяться электропроводностью раствора. Зависимость ЭП растворов серной кислоты от концентрации имеет сильно возрастающий характер, что обусловлено высокой подвижностью катионов водорода. Это приводит к существенному увеличению ЭП анионообменных мембран в растворах серной кислоты при увеличении ее концентрации по сравнению со всеми остальными изученными электролитами (рис. 3, кр. 4). Так при изменении концентрации раствора сульфата натрия от 0.001 до 1 моль-экв/л ЭП мембраны МА-40 увеличивается в 2 раза (от 0.08 до 0.16 См/м) (рис. 3, а, кр. 2). При этом аналогичное изменение концентрации серной кислоты приводит к возрастанию ЭП мембраны в 5.7 раз, от 0.09 до 0.49 См/м (рис. 3, а, кр. 4). Другой причиной такого сильно возрастающего хода концентрационных зависимостей ЭП мембран в кислых растворах может быть разная степень протонирования вторичных и третичных аминогрупп в разбавленных и концентрированных растворах серной кислоты.

Анализ полученных результатов показывает, что в разбавленных растворах серной кислоты и сульфата натрия значения ЭП мембраны МА-40 более низкие по сравнению с мембраной МА-41. Это может объясняться участием низкоосновных аминогрупп в реакции протонирования сульфат-анионов, что будет приводить к уменьшению количества фиксированных ионов вследствие их депротонирования, а также к снижению ЭП поскольку

эквивалентная электропроводность гиросульфат-анионов ниже, чем сульфат-анионов.

Было выполнено определение концентрационных зависимостей ДП мембран в растворах таких же электролитов (рис. 4 и 5). Во всех растворах ДП мембраны МА-41 существенно выше, чем МА-40, что обусловлено более высокой обменной емкостью последней. Наиболее существенно эти различия выражены в растворах хлорида кальция: в разбавленных растворах ДП МА-41 в 4–5 раз превышает эту величину для мембраны МА-40, а в концентрированных – примерно в 2 раза. В растворах сульфата натрия и серной кислоты ДП МА-41 в среднем на 30–40 % выше, чем для МА-40. При этом в растворе хлорида натрия данный эффект наблюдается только в растворе с концентрацией 0.1 М, тогда как во всех остальных растворах величины ДП являются сопоставимыми для обеих мембран.

Более высокие значения ДП мембраны МА-41 можно объяснить на основе представлений микрогетерогенной модели. Диффузионную проницаемость аналогично электропроводности можно представить как сумму проницаемостей фазы геля и свободного раствора с учетом их вклада в общий объем мембраны и взаимного расположения:

$$P^* = \left[ f_1 (GC)^\alpha + f_2 D^\alpha \right]^{1/\alpha}, \quad (4)$$

где  $G$  – это комплексный параметр, который характеризует диффузионные свойства гелевой фазы;  $D$  – это коэффициент диффузии электролита в растворе;  $P^*$  – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости. Величины  $P^*$  считывали как произведение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости ( $P$ ) на

параметр  $\beta$ , характеризующий форму концентрационного профиля внутри мембраны при диффузии электролита. Параметр  $\beta$  численно равен тангенсу угла наклона концентрационной зависимости потока электролита через мембрану, построенной в билогарифмических координатах. Первое слагаемое уравнения (4) описывает диффузию электролита через гелевую фазу и зависит в том числе от величины ее обменной емкости согласно выражению  $G = k_D \bar{D}_+ / \bar{Q}$ ,  $\bar{Q} = Q/f_1$  где  $\bar{Q}$  – обменная емкость гелевой фазы мембраны;  $k_D$  – константа необменной сорбции Доннана;  $\bar{D}_+$  – коэффициент диффузии коионов в фазе геля. Как следствие, более высокая обменная емкость гелевой фазы должна приводить к более сильному Доннановскому исключению и в целом снижать диффузионной перенос через фазу геля, а значит и через мембрану в целом.

Для обеих исследуемых мембран величины коэффициентов диффузионной проницаемости имеют максимальные значения в растворе серной кислоты, что обусловлено более высоким значением коэффициента диффузии кислоты в растворе по сравнению с солями (табл. 3). В свою очередь высокие значения коэффициента диффузии кислоты обусловлены особым механизмом переноса катионов водорода в растворе. При этом такой механизм переноса реализуется не только в растворе, но и в мембранах, что приводит к высокой диффузионной проницаемости анионообменных мембран по отношению к кислотам. Коэффициенты ДП анионообменных мембран в растворах серной кислоты существенно превышают соответствующие величины для катионообменных мембран. Так диффузионная проницаемость сульфокатионитовой гетерогенной мембраны МК-40 в растворах серной кислоты составляет (10–15)  $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с, что почти на порядок меньше по сравнению с анионообменными мембранами [21]. Такое существенное различие ДП в растворах кислоты и соли позволяет использовать анионообменные мембраны для

диализного разделения солей и кислот из их смешанных растворов [15, 30, 33].

Для мембраны МА-41 коэффициенты ДП увеличиваются в ряду электролитов  $\text{CaCl}_2 < \text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4$ , что согласуется с результатами, полученными в работе [20] для мембраны МА-41 и псевдогомогенной мембраны АМХ (Astom, Japan), которая также содержит преимущественно четвертичные аминогруппы. В случае мембраны МА-40 закономерность в изменении коэффициента ДП является аналогичной в области концентраций растворов электролитов до 0.6 моль-экв/л, после чего ДП в хлориде натрия становится выше, чем в растворах сульфата натрия.

Очевидно, что разное транспортное поведение мембран МА-41 и МА-40 обусловлено различной природой их функциональных групп и разной обменной емкостью. Сульфат-анион и вторичные и третичные аминогруппы мембраны МА-40 могут вступать в конкурирующие реакции протонирования и депротонирования и в фазе мембраны сульфат – анион может переходить в форму однозарядного гидросульфат-аниона. При этом подвижность этого аниона существенно меньше по сравнению с сульфат-анионом (табл. 2) и коэффициент диффузии гидросульфата натрия будет также ниже. Увеличение концентрации сульфата натрия в диффундирующем растворе будет приводить к смещению равновесия реакции протонирования в сторону образования гидросульфат-аниона. Поскольку коэффициент диффузии гидросульфат-аниона в растворе существенно по меньше по сравнению с сульфат-анионом и хлорид-анионом, появление в фазе мембраны гидросульфат-анионов будет уменьшать скорость диффузии электролита через фазу свободного раствора и коэффициент диффузионной проницаемости через мембрану МА-40 в растворах сульфата натрия с концентрацией выше 0.6 моль-экв/л становится ниже, чем в растворах хлорида натрия (рис. 4, а).

Коэффициент ДП увеличивается с увеличением концентрации электролита для мембраны МА-40 в растворах хлоридов натрия и кальция. В растворе сульфата натрия и серной кислоты наблюдается некоторое снижение коэффициента ДП с увеличением концентрации. Для мембраны МА-41 в растворе хлорида натрия коэффициент ДП, также как и для мембраны МА-40, увеличивается с увеличением концентрации, а в растворе хлорида кальция практически не зависит от концентрации электролита. При этом в растворах сульфата натрия и серной кислоты наблюдается уменьшение коэффициента ДП при увеличении концентрации электролита, что часто наблюдается для растворов электролитов с многозарядными ионами [20, 21, 34]. Убывающая зависимость  $P$  обусловлена тем, что концентрационная зависимость коэффициента

**Таблица 3.** Характеристики растворов электролитов и числа переноса ионов в растворах [24]

| Раствор                         | $t_+$ | $t_-$ | $D^{9**}$ , м <sup>2</sup> /с |
|---------------------------------|-------|-------|-------------------------------|
| NaCl                            | 0.388 | 0.612 | 1.61                          |
| CaCl <sub>2</sub>               | 0.413 | 0.587 | 1.34                          |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.382 | 0.618 | 1.23                          |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0.819 | 0.181 | 2.61                          |

\*\*Коэффициент диффузии электролита ( $D$ ) рассчитывали на основе значений коэффициентов диффузии индивидуальных ионов как среднее геометрическое по формуле

$$D = \frac{(z_+ - z_-) D_+ D_-}{z_+ D_+ - z_- D_-}.$$

диффузии сульфата натрия в растворе также имеет убывающий характер [20].

Более существенные изменения величины  $P$  в зависимости от природы электролита наблюдаются для мембраны МА-40 (рис. 4, в и рис. 5, 6). Так в растворе хлорида натрия для мембраны МА-40 значения  $P$  увеличиваются примерно в 7 и 5 раз по сравнению с раствором хлорида кальция с концентрацией 0.3 и 1 моль-экв/л соответственно. При этом для мембраны МА-41 значения  $P$  в этих растворах будут увеличиваться в 1.3 и 2 раза. Еще более существенные различия наблюдаются в значениях  $P$  в растворах серной кислоты и хлорида натрия. Это обусловлено более высокой обменной емкостью мембраны МА-40. В целом, такая существенная разница ДП мембраны МА-40 в растворах разных электролитов позволяет предположить, что она будет более эффективна для процессов диализного и электродиализного разделения по сравнению с МА-41.

На основании полученных концентрационных зависимостей удельной ЭП и ДП мембран были рассчитаны транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели (табл. 4). Параметр  $G$  рассчитывали по уравнению

$$G = \frac{P}{C} \left( \frac{\beta - 1}{f_1} \right)^{1/\alpha} \tag{5}$$

Для растворов серной кислоты и сульфата натрия мембран рассчитать параметр  $G$  не удалось, так как  $\beta < 1$ .

**Таблица 4.** Транспортно-структурные параметры анионообменных мембран

| Мембрана                        | $\beta$ | $\alpha$ | $G \cdot 10^{16},$<br>$\text{м}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$ | $f_2$ | $f_1$ | $\kappa_{\text{iso}},$<br>$\text{См/М}$ |
|---------------------------------|---------|----------|-------------------------------------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------|
|                                 | NaCl    |          |                                                                   |       |       |                                         |
| МА-40                           | 1.20    | 0.39     | 4.81                                                              | 0.11  | 0.89  | 0.35                                    |
| МА-41                           | 1.26    | 0.27     | 3.44                                                              | 0.19  | 0.81  | 0.29                                    |
| CaCl <sub>2</sub>               |         |          |                                                                   |       |       |                                         |
| МА-40                           | 1.52    | 0.31     | 5.72                                                              | 0.07  | 0.93  | 0.31                                    |
| МА-41                           | 1.04    | 0.35     | 0.02                                                              | 0.15  | 0.85  | 0.26                                    |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |         |          |                                                                   |       |       |                                         |
| МА-40                           | 0.87    | 0.41     | —                                                                 | 0.15  | 0.85  | 0.09                                    |
| МА-41                           | 0.81    | 0.43     | —                                                                 | 0.15  | 0.85  | 0.20                                    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |         |          |                                                                   |       |       |                                         |
| МА-40                           | 0.67    | 0.36     | —                                                                 | 0.31  | 0.69  | 0.09                                    |
| МА-41                           | 0.79    | 0.48     | —                                                                 | 0.24  | 0.76  | 0.17                                    |

Анализ параметра  $\beta$ , зависящего от формы концентрационного профиля в мембране, показал, что в растворах хлоридов натрия и кальция значения параметра  $\beta$  больше 1, что указывает на выпуклый характер концентрационного профиля. Однако в растворах сульфата натрия и серной кислоты данный параметр имеет значения меньше 1, что соответствует убывающей зависимости величины  $P$  от концентрации электролита и концентрационный профиль имеет вогнутый характер. Величина параметра  $\alpha$  находится в диапазоне стандартных для гетерогенных мембран значениях [25–28] и практически не зависит от природы электролита.

Объемная доля раствора (параметр  $f_2$ ) для обеих мембран практически не изменяется в растворах солей и заметно увеличивается в растворе серной кислоты для обеих мембран (в 3–4 раза для МА-40 и на 26–37 % для МА-41). Это хорошо согласуется с результатами изучения свойств мембран разного типа, в том числе катионообменных [22, 34], что, по-видимому, обусловлено различием в механизмах переноса катиона водорода и катионов металлов. Величина ЭП гелевой фазы (параметр  $\kappa_{\text{iso}}$ ) для обеих мембран существенно уменьшается при замене противоионов  $\text{Cl}^-$  на  $\text{SO}_4^{2-}$ . Этот эффект проявляется как в растворах сульфата натрия, так и в растворах серной кислоты. Ожидалось, что поскольку подвижности этих анионов имеют близкие значения (табл. 2), то на величину  $\kappa_{\text{iso}}$  изменение ионной формы мембраны не должно оказывать существенного влияния. Объяснить такие изменения величины  $\kappa_{\text{iso}}$  можно на основании предположения, что в гелевой фазе преимущественно находится не сульфат-, а гидросульфат – анионы, подвижность которых существенно ниже (примерно на 30 %) по сравнению с хлорид-анионами.

Таким образом, показано, что заряд противоионов, а также их электродиффузионные характеристики (коэффициенты диффузии и подвижности ионов в растворе) оказывают существенное влияние на транспортные свойства анионообменных мембран.

Вольтамперные характеристики анионообменных мембран

Для оценки влияния природы электролита на поляризационное поведение анионообменных мембран, были измерены ВАХ МА-40 и МА-41 в растворах NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 0.05 моль-экв/л (рис. 6).

Анализ полученных результатов показал, что для обеих исследуемых мембран величина предельного тока уменьшается в ряду растворов электролитов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > NaCl > Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > CaCl<sub>2</sub> (табл. 5). Согласно известному уравнению Пирса, величина  $i_{\text{lim}}$  зависит от коэффициента диффузии электролита в растворе ( $D$ ), его концентрации ( $C_i$ ), разности чисел переноса противоионов в мембране и растворе ( $\bar{i}_i$  и  $t_i$  соответственно) и толщины диффузионного

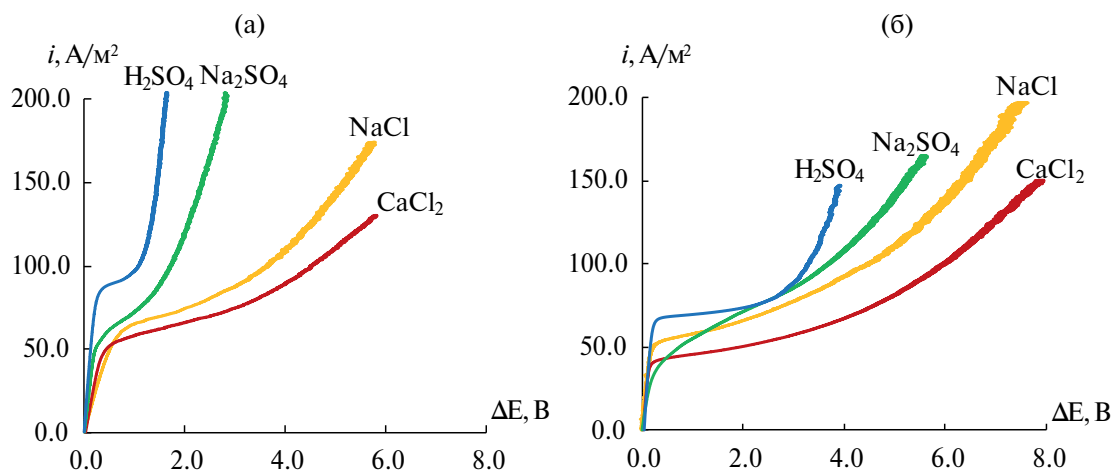


Рис. 6. Вольтамперные кривые мембран МА-40 (а) и МА-41 (б) в растворах электролитов различной природы с концентрацией 0.05 моль-экв/л.

слоя (δ). Дополненное уравнение Пирса – Гнусина включает слагаемое, отражающее влияние диффузии на величину  $i_{\text{lim}}$  [35]:

$$i_{\text{lim}} = \frac{DCF}{(\bar{t}_i - t_i) \cdot \delta} + \frac{P^* FC}{(\bar{t}_i - t_i) \cdot l}. \quad (6)$$

Анализ зависимости величины  $i_{\text{lim}}$  от коэффициента диффузии электролита в растворе показал хорошую корреляцию между этими параметрами для обеих мембран (рис. 7). Можно предположить, что изменения величины  $i_{\text{lim}}$  также связаны с различной величиной чисел переноса противоионов в растворах этих электролитов и в этом случае минимальные значения  $i_{\text{lim}}$  можно было ожидать в растворе серной кислоты, поскольку величина  $\bar{t}_i$  в этом растворе имеет минимальное значение (табл. 3). Однако это предположение не подтверждается, и очевидная взаимосвязь между числами переноса противоионов в растворе и величиной  $i_{\text{lim}}$  отсутствует.

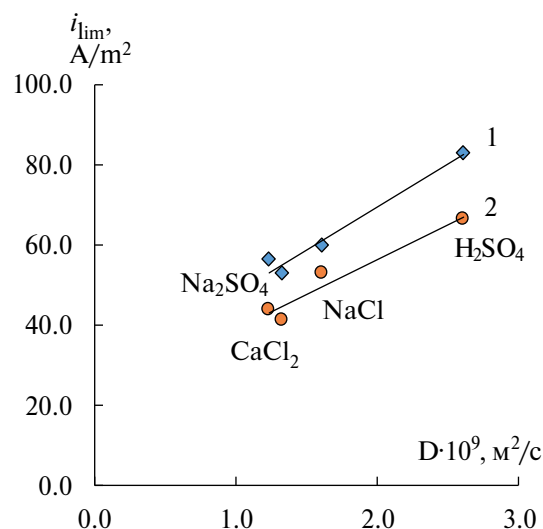


Рис. 7. Зависимость величины  $i_{\text{lim}}$  от коэффициента диффузии электролита в растворе мембран МА-40 (1) и МА-41 (2).

Таблица 5. Основные параметры ВАХ, измеренных в растворах электролитов различной природы с концентрацией 0.05 моль-экв/л, для мембран МА-40 и МА-41

| Раствор                  | $i_{\text{lim}}, \text{ A/m}^2$ |                | $\Delta, \text{ В}$ |               | $\Delta i / \Delta E_{\text{overlim}}, \text{ A/(m}^2 \cdot \text{В)}$ |            |
|--------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------|------------|
|                          | МА-40                           | МА-41          | МА-40               | МА-41         | МА-40                                                                  | МА-41      |
| NaCl                     | $60.1 \pm 0.9$                  | $53 \pm 2$     | $3.1 \pm 0.3$       | $4.1 \pm 0.5$ | $37.0 \pm 0.8$                                                         | $35 \pm 1$ |
| $\text{CaCl}_2$          | $53.0 \pm 0.3$                  | $41 \pm 1$     | $3.1 \pm 0.6$       | $4 \pm 1$     | $23 \pm 3$                                                             | $27 \pm 4$ |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $56 \pm 2$                      | $44.0 \pm 0.2$ | $1.41 \pm 0.03$     | $3.5 \pm 0.4$ | $90 \pm 5$                                                             | $37 \pm 7$ |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$  | $82 \pm 2$                      | $66 \pm 2$     | $1.04 \pm 0.01$     | $2.8 \pm 0.2$ | $240 \pm 54$                                                           | $75 \pm 2$ |

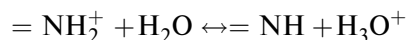
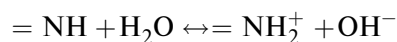
Интересным фактом является также отсутствие корреляции величины  $i_{\text{lim}}$  с величиной диффузионной проницаемости мембран, поскольку во всех растворах электролитов значения величины  $i_{\text{lim}}$  для мембраны МА-40 несколько выше, чем для мембраны МА-41, в то время как ДП для этих мембран имеет обратную зависимость. При этом в работе [36] было показано, что увеличение ДП приводит к возрастанию  $i_{\text{lim}}$  в случае гомогенных катионообменных мембран и вклад второго слагаемого существенно увеличивается с увеличением концентрации раствора электролита. Такая низкая чувствительность величины  $i_{\text{lim}}$  к ДП мембран может быть связана с относительно низкой концентрацией растворов, используемых при измерении ВАХ (0.05 моль-экв/л) и более высокой селективностью мембраны МА-40 ввиду ее более высокой обменной емкости по сравнению с МА-41. Однако именно влиянием второго слагаемого в уравнении Пирса-Гнусина можно объяснить существенное возрастание величины  $i_{\text{lim}}$  в растворе кислоты, где коэффициент ДП обеих мембран практически на порядок выше по сравнению с солями. В этом случае высокие значения ДП мембран перекрывают влияние всех остальных факторов и приводят к высоким значениям  $i_{\text{lim}}$  в растворе кислоты. Кроме того, в растворах кислот наблюдается снижение селективности анионообменных мембран из-за заметного вклада в массоперенос катионов водорода [37, 38], что также приводит к возрастанию значения  $i_{\text{lim}}$  в растворе кислоты.

Анализ параметров ВАХ показал, что более поздний переход ЭМС в сверхпредельное состояние, а соответственно и более протяженное плато предельного тока во всех растворах наблюдаются для мембраны МА-41 по сравнению с МА-40. Зависимость величины  $\Delta$  от природы раствора имеет одинаковый характер для обеих мембран:  $\text{NaCl} \approx \text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом эффект уменьшения протяженности плато предельного тока при переходе от растворов хлоридов к сульфату натрия и серной кислоты более выражен для мембраны МА-41: величина  $\Delta$  в растворе серной кислоты примерно в 3 раза меньше, чем в хлориде натрия, в то время как для мембраны МА-41 в аналогичных условиях величина  $\Delta$  уменьшается примерно на 40 %.

Известно, что переход ЭМС в сверхпредельный режим обусловлен развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации, основными из которых являются электроконвекция и диссоциация воды [39, 40]. Диссоциация воды обусловлена каталитической активностью функциональных групп мембран. В работе Гнусина Н.П. и соавторов показано, что константа скорости этой реакции с участием вторичных и третичных аминогрупп равна  $10^{-1} \text{ с}^{-1}$ , в то время как для четвертичных аммониевых оснований эта величина

равна нулю [41]. То есть можно ожидать, что вклад этого механизма в сверхпредельный перенос будет выше в случае мембраны МА-40. Однако анализ проводимости ЭМС в сверхпредельной области ВАХ показывает, что в растворах хлоридов натрия и кальция эти величины сопоставимы для обеих мембран, что указывает на одинаковые доли вкладов обоих механизмов в развитие сверхпредельного массопереноса [40]. Вместе с тем наблюдается сильная зависимость величины  $\Delta i/\Delta E_{\text{overlim}}$  от природы раствора электролита и для обеих мембран наблюдается следующая зависимость значения  $\Delta i/\Delta E_{\text{overlim}}$ :  $\text{CaCl}_2 < \text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$ , которая, как и в случае протяженности плато предельного тока, более выражена для мембраны МА-40 (табл. 5). Так проводимость ЭМС с мембраной МА-40 в растворе сульфата натрия примерно в 2.5 раза выше по сравнению с МА-41. Для раствора серной кислоты эти различия еще более усиливаются и значение  $\Delta i/\Delta E_{\text{overlim}}$  для ЭМС с МА-40 в более чем в 3 раза выше по сравнению с МА-41. Такие различия могут указывать на больший вклад электроконвекции в сверхпредельный массоперенос по сравнению с каталитической диссоциацией воды в ЭМС с мембраной МА-40. То есть несмотря на то, что функциональные группы мембраны МА-40 должны катализировать диссоциацию воды, которая в свою очередь должна затруднять развитие электроконвекции, по-видимому, есть факторы, способствующие развитию последней настолько, что это нивелирует влияние диссоциации воды. Одним из таких факторов является электрическая неоднородность поверхности мембраны [40, 42–44]. Можно предположить, что из-за более высокой обменной емкости поверхность МА-40 имеет сильную электрическую неоднородность, что и способствует развитию электроконвекции.

Облегченный переход ЭМС с мембраной МА-40 в сверхпредельное состояние в растворе серной кислоты и сульфата натрия может быть обусловлен более ранним началом генерации быстрых ионов в присутствии сульфат-анионов в фазе мембраны и их участием в реакции каталитической диссоциации воды. В ряде работ по изучению концентрационной поляризации в ЭМС с анионообменными мембранами в растворах амфолитов показано, что эти ионы могут вступать в реакции протонирования и депротонирования в фазе мембраны, существенно влияя на параметры и форму ВАХ [45, 46]. Известно, что процесс каталитической диссоциации воды имеет двухстадийный характер:



и вторая стадия этой реакции является лимитирующей [47]. Сульфат-анион может участвовать в

реакции депротонирования аминогруппы, то есть ускорять медленную стадию реакции и тем самым облегчать переход ЭМС в сверхпредельное состояние. Однако эти предположения требуют дополнительной проверки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено комплексное исследование влияния природы и заряда противоионов и коионов на электротранспортные свойства анионообменных мембран МА-40 и МА-41, которые отличаются природой функциональных групп и величиной обменной емкости. Выявлено, что на величину удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран существенное влияние оказывают характеристики не только противоионов, но и коионов, особенно в случае мембраны МА-40. Это обусловлено сильным доннаноовским исключением неомобильно сорбированного электролита из гелевой фазы мембраны вследствие ее более высокой обменной емкости. Так для мембраны МА-41 влияние коиона становится заметным только в случае перехода от растворов солей к серной кислоте. При этом замена растворов хлорида натрия на хлорид кальция приводит к существенному снижению удельной электропроводности в случае мембраны МА-40. Характер изменений свойств в растворах серной кислоты по сравнению с растворами солей одинаковый для обеих мембран: нетипичное резкое возрастание удельной электропроводности примерно в 5–6 раз при увеличении концентрации серной кислоты в растворе от 0.005 до 0.5 моль/л и высокие значения коэффициентов диффузионной проницаемости мембран, которые на порядок превышают эти величины, полученные в растворах солей.

Обнаружено, что диффузионная проницаемость мембраны МА-41 во всех растворах выше, чем МА-40. Значения коэффициентов диффузионной проницаемости мембраны МА-40 более существенно зависят от природы электролита: наблюдается увеличение коэффициента диффузионной проницаемости в 7–9 раз при переходе от растворов хлорида кальция к хлоридам или сульфату натрия для мембраны МА-40 и в 2–2.5 – для МА-41. Это обусловлено более высокой обменной емкостью мембраны МА-40. При этом закономерности изменения диффузионной проницаемости мембран отличаются в растворах сульфата натрия, что может быть связано с протеканием реакций протонирования сульфат-анионов с участием низкоосновных вторичных и третичных аминогрупп мембраны МА-40.

Анализ вольтамперных кривых, измеренных в растворах хлоридов натрия и кальция, сульфата натрия и серной кислоты с концентрацией 0.05 моль-экв/л показал, что природа электролитов одинаково влияет на величину плотности

предельного тока для обеих мембран: параметр уменьшается в ряду  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2$ , что согласуется с уменьшением коэффициентов диффузии этих электролитов в растворе. Зависимость протяженности плато предельного тока от природы раствора также имеет одинаковый характер для обеих мембран:  $\text{NaCl} \approx \text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$ . Уменьшение протяженности плато предельного тока при переходе от хлоридной ионной формы в сульфатную может быть обусловлено участием сульфат-анионов в реакции депротонирования аминогруппы, что будет ускорять реакцию каталитической диссоциации воды и облегчать переход электромембранной системы в сверхпредельное состояние.

В целом полученные результаты позволяют сделать вывод, что мембрана МА-40, содержащая в основном низкоосновные аминогруппы будет перспективной для применения в процессах диализного и электродиализного разделения растворов кислот и их солей с многозарядными катионами, поскольку ее электротранспортные свойства существенно изменяются при переходе от растворов электролитов с однозарядными коионами к двухзарядным и от растворов солей к растворам кислоты.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-29-00938 (<https://rscf.ru/project/22-29-00938/>)).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A.* // Desalination. 2018. V. 434. P. 121.
2. *Martí-Calatayud M.C., Buzzi D.C., García-Gabaldón M., Ortega E., Bernardes A.M., Tenório J.A.S., Pérez-Herranz V.* // Desalination. 2014. V. 343. P. 120.
3. *Rotta E.H., Bitencourt C.S., Marder L., Bernardes A.M.* // J. Membrane Science. 2019. V. 573. P. 293.
4. *Belkada F.D., Kitous O., Drouiche N., Aoudj S., Bouchelaghem O., Abdi N., Grib H., Mameri N.* // Separation and Purification Technology. 2018. V. 204. P. 108.
5. *Mohammadi R., Tang W., Sillanpää M.* // Desalination. 2021. V. 498. №. 114626.
6. *Juve J.M.A., Christensen F.M.S., Wang Y., Wei Z.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 435. №. 134857.
7. *Sedighi M., Usefi M.M.B., Ismail A.F., Ghasemi M.* // Desalination. 2023. V. 549. №. 116319.



8. Wang Y., Jiang C., Bazinet L., Xu T. // Elsevier Inc. 2018. ISBN 9780128150566.
9. Mei Y., Tang C.Y. // Desalination. 2018. V. 425. P. 156.
10. Официальный сайт компании MEGA as: <https://www.mega.cz>
11. Официальный сайт компании Astom: <http://www.astom-corp.jp/en/index.html>
12. Mizutani Y., Yamane R., Ihara H., Motomura H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1963. V. 36. P. 361.
13. Официальный сайт компании FUMATECH: <https://www.fumatech.com/en/fumatech/>
14. Котов В.В., Ненахов Д.В., Стекольников К.Е. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 112. (английская версия: Kotov V.V., Nenakhov D.V., Stekol'nikov K.E. // Rus. J. Electrochem. 2010. V. 46. № 1. P. 107).
15. Luo J., Wu C., Xu T., Wu Y. // J. Membrane Science. 2011. V. 366. P. 1–16.
16. Демина О.А., Березина Н.П., Сата Т., Демин А.В. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1002. (англоязычная версия: Demina O.A., Berezina N.P., Demin A.V., Sata T. // Rus. J. Electrochem. 2002. V. 38. № 8. P. 896).
17. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н.П. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 3. С. 328. (англоязычная версия: Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B., Berezina N.P., Larchet C., Auclair B. // Rus. J. Electrochem. 2001. V. 37. № 3. P. 287).
18. Березина Н.П., Кубайси А.А.Р. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 91. (англоязычная версия: Berezina N.P., Kubaisi A.A.R. // Rus. J. Electrochem. 2006. V. 42. P. 81).
19. Andreeva M.A., Loza N.V., Pis'menskaya N.D., Dammak L., Larchet C. // Membranes. 2020. V. 10. № 7. P. 145.
20. Sarapulova V.V., Titorova V.D., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 3. P. 168.
21. Фалина И.В., Лоза Н.В., Кононенко Н.А., Кутенко Н.А. // Электрохимия. 2023. Т. 59. № 10. С. 593. (англоязычная версия: Falina I.V., Loza N.V., Kononenko N.A., Kutenko N.A. // Rus. J. Electrochem. 2023. V. 59. № 10. P. 752).
22. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Демин А.В. // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 3. С. 259. (англоязычная версия: Demina O.A., Kononenko N.A., Falina I.V., Demin A.V. // Colloid Journal. 2017. V. 79. № 3. P. 317).
23. Фалина И.В., Кононенко Н.А., Демина О.А., Тицкая Е.В., Лоза С.А. // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 3. С. 352. (англоязычная версия: Falina I.V., Kononenko N.A., Demina O.A., Titskaya E.V., Loza S.A. // Colloid J. 2021. V. 83. № 3. P. 379.).
24. Справочник по электрохимии, под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с.
25. Gnusin N.P., Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. // J. Membrane Science. 2004. V. 243. P. 301.
26. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
27. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // J. Membrane Science. 1993. V. 79. P. 181.
28. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах, М.: Наука, 1996. 392 с. (Zabolotskii V.I., Nikonenko V.V. Ion transport in membranes (in Russian), Moscow: Nauka, 1996. 392 p.).
29. Davydov D., Nosova E., Loza S., Achoh A., Korzhov A., Sharafan M., Melnikov S. // Membranes. 2021. V. 11. 406.
30. Zhang C., Zhang W., Wang Y. // Membranes. 2020. V. 10. P. 169.
31. Ng P.K., Snyder D.D. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 8. P. 1714.
32. Yan J., Wang H., Fu R., Fu R., Li R., Chen B., Jiang C., Ge L., Liu Z., Wang Y., et al. // Desalination. 2022. V. 531. №. 115690.
33. Merkel A., Čopák L., Dvořák L., Golubenko D., Šeda L. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. №. 11819.
34. Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Демин А.В. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1234. (англоязычная версия: Demina O.A., Falina I.V., Kononenko N.A., Demin A.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2016. V. 90. № 8. P. 1633).
35. Гнусин Н.П., Кононенко Н.А., Паршиков С.Б. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 1. С. 35. (англоязычная версия: Gnusin N.P., Kononenko N.A., Parshikov S.B. // Rus. J. Electrochem. 1994. V. 30. P. 28).
36. Кононенко Н.А., Демина О.А., Лоза Н.В., Долгополов С.В., Тимофеев С.В. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 5. С. 283. (англоязычная версия: Kononenko N.A., Demina O.A., Loza N.V., Dolgoplov S.V., Timofeev S.V. // Rus. J. Electrochem. 2021. Vol. 57. № 5. P. 505).
37. Pan J., Liu M., Wei B., Liao S., Li X. // Eur. Polym. J. 2023. V. 199. №. 112467.
38. Cong M. y., Jia Y. x., Wang H., Wang M. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 238. №. 116396.
39. Stockmeier F., Schatz M., Habermann M., Linkhorst J., Mani A., Wessling M. // J. Membrane Science. 2021. V. 640. №. 119846.
40. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртеннов М.Х., Пурсели Ж. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 1266. (англоязычная версия: Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskaya N.D., Kovalenko A.V., Urtenov M.K.,

- Uzdenova A.M., Pourcelly G.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1122).
41. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Успехи химии. 1988. Т. LVII. С. 1403. (англоязычная версия: *Zabolotskii V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P.* // Russ. Chem. Rev. 1988. V. 57. P. 801).
42. *Zyryanova S., Mareev S., Gil V., Pismenskaya N., Sarapulova V., Rybalkina O., Boyko E., Nikonenko V., Korzhova E., Larchet C., Dammak L.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 973.
43. *Rubinstein I., Staude E., Kedem O.* // Desalination. 1988. V. 69. Issue 2. P. 101.
44. *Akberova E.M., Vasil'eva V.I.* // Electrochem. Commun. 2020. V. 111. №. 106659.
45. *Gorobchenko A.D., Mareev S.A., Rybalkina O.A., Tsygurina K.A., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D.* // J. Membrane Science. 2023. V. 683. №. 121786.
46. *Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Pasechnaya E., Sarapulova V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Nikonenko V.* // Polymers. 2023. V. 15. №. 10. P. 2288.
47. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. / в кн. Мембраны и мембранные технологии / Коллектив авторов. Отв. редактор А.Б. Ярославцев. М. : Научный мир, 2013. 612 с.

## Effect of Nature and Charge of Counterions and Co-Ions on Electrotransport Properties of Heterogeneous Anion Exchange Membranes

N. V. Loza\*, N. A. Kutenko

*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

*\*e-mail: Nata\_Loza@mail.ru*

A comprehensive characterization of heterogeneous anion exchange MA-40 and MA-41 membranes, differing in the nature of functional groups and the exchange capacity (3.32 and 1.41 mmol/g<sub>dry</sub>, respectively), was carried out. The MA-40 membrane contains low basic secondary and tertiary amino groups, while the MA-41 membrane contains predominantly quaternary ammonium bases. Concentration dependences of conductivity and diffusion permeability, current-voltage curves were obtained, and the transport and structural parameters of a microheterogeneous model of membrane in solutions of different natures (salts and acids) containing singly and doubly charged cations and anions (sodium and calcium chlorides, sodium sulfate and sulfuric acid). The influence of counter- and co-ions on the electrical transport properties of the studied membranes was revealed and it was shown that changes in their properties are determined not only by the nature of the electrolyte, but also by the value of the exchange capacity of the samples, as well as the nature of their functional groups.

**Keywords:** heterogeneous anion exchange membrane, conductivity, diffusion permeability, current-voltage curve, limiting current density, microheterogeneous model

УДК 544.77.023.5+620.3

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СИЛАНАМИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© 2024 г. И. Н. Фадейкина<sup>a,b</sup>, Е. В. Андреев<sup>a</sup>, К. Н. Гринь<sup>a</sup>, А. Н. Нечаев<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Объединенный институт ядерных исследований, 141980, г. Дубна Московской области, ул. Жолио-Кюри, д. 6

<sup>b</sup>Государственный университет “Дубна”, 141980, г. Дубна Московской области, ул. Университетская, д. 19

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 12.02.2024 г.

Работа посвящена получению гибридных полиэтилентерефталатных трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра, проявляющих эффект гигантского комбинационного рассеяния света. Была проведена модификация трековых мембран 3-аминопропилтриэтоксисиланом и 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом с использованием якорных групп на основе гидратированных форм алюминия и последующая иммобилизация наночастиц серебра. Полученные трековые мембраны были исследованы с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, определены величины дзета-потенциала поверхности образцов мембран на каждой стадии модификации. Наличие наночастиц серебра на поверхности трековых мембран было подтверждено методами растровой электронной микроскопии, спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой и видимой области, спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света с использованием тестового вещества 4-аминотиофенола. Предложенный подход позволит создать сенсоры на основе гибридных трековых мембран с возможностью селективного концентрирования пробы и дальнейшего детектирования широкого спектра веществ методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

**Ключевые слова:** гибридные трековые мембраны, функционализация поверхности, силанизация, АПТЭС, МПТЭС, наночастицы серебра, гигантское комбинационное рассеяние

**DOI:** 10.31857/S2218117224030063, **EDN:** MRRSJZ

### ВВЕДЕНИЕ

Трековые мембраны (ТМ) представляют собой пористые тонкие пленки, полученные путем облучения материалов высокоэнергетичными частицами с последующим травлением. ТМ нашли применение в биотехнологии, электронике, химической промышленности [1–3]. Однако, без дополнительной модификации их применение ограничено свойствами полимерного материала, из которого изготовлены ТМ. Наиболее распространенными подходами к изменению свойств поверхности ТМ являются: обработка полимерами (поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль [3], напыление тонких оксидных пленок ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) [4], осаждение наночастиц ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ , квантовых точек) [5–9]. Иммобилизация наночастиц (НЧ) металлов позволяет расширить область применения ТМ и использовать их как подложки для детектирования различных веществ в низких концентрациях при условии возникновения эффекта

гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. Но существует проблема эффективного закрепления многих модификаторов на ТМ с получением равномерного и устойчивого слоя.

Эффективным способом изменения поверхностных свойств ТМ является использование бифункциональных молекул, способных химически или электростатически связаться с полимером и с НЧ одновременно. В качестве таких молекул можно использовать силаны, которые обладают бифункциональной природой и низкой стоимостью [10]. Применение наиболее распространенных силанов, таких как 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) и 3-меркаптопропилтриэтоксисилан (МПТЭС), основано на способности НЧ металлов связываться с амино- и тиогруппами.

Часто силанизацию проводят для оксидных поверхностей, таких как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10–11]. В случае модификации полимерных пленок, поверхностных гидроксильных групп, способных к

непосредственному взаимодействию с силанами, существенно меньше, что осложняет процессы взаимодействия и затрудняет образование ковалентных связей с поверхностью ТМ.

В работах [12–13] встречаются упоминания об использовании соединений титана и алюминия для создания функционального слоя при пришивке силанов на поверхность полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) ТМ. Покрытия получали напылением  $\text{TiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Также в работе [13] показано взаимодействие одновалентных, двухвалентных и трехвалентных атомов металлов с подложкой из ПЭТФ, отмечено, что лучше всего на поверхности в качестве сшивающих агентов показали себя атомы трехвалентных металлов, в частности алюминия. Благодаря промежуточному слою, содержащему алюминий, закрепление силанов может происходить более эффективно, что позволит в дальнейшем провести иммобилизацию НЧ серебра (НЧ-Ag), которые не закрепляются на немодифицированной ПЭТФ ТМ [14]. Эти частицы имеют высокие значения плазмонной активности и коэффициента экстинкции [15–16] и активно применяются для получения эффекта ГКР света, благодаря которому можно проводить анализ веществ с низкой концентрацией [17].

Целью данной работы является модификация трековых мембран 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) и 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом (МПТЭС) с использованием якорных групп на основе алюминия и дальнейшая иммобилизация НЧ-Ag на модифицированную поверхность для получения эффекта ГКР света. Это позволит с одной стороны, подтвердить иммобилизацию НЧ-Ag, а с другой — использовать образцы в качестве подложек для обнаружения органических веществ в достаточно низких концентрациях.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Используемые реактивы*

3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) (99%, Sigma Aldrich);  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Вектон, 99.9%;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99%, Sigma Aldrich); 4-аминотиофенол (4-АТФ) (Sigma Aldrich, 97%); 3-меркаптопропилтриэтоксисилан (МПТЭС) (99.9 %, Sigma Aldrich); этанол (99.9%, Merc);  $\text{HCl}$  (37%, PanReac);  $\text{KCl}$  (>99.0%, Sigma Aldrich); деионизованная вода (ДИ) (Milli-Q, Millipore) — удельное сопротивление 18 МОм·см при 22 °С.

### *Трековые мембраны и их модификация*

Использовали ПЭТФ трековые мембраны. Толщина мембраны составляла 19 мкм, плотность пор  $2.7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , диаметр пор по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) 0.42 мкм со среднеквадратичным разбросом 0.01 мкм. ТМ

изготовлены в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований. Технология изготовления описана в работе [18].

Модификация ТМ проводилась в несколько этапов. На первом этапе 1.5 М раствор  $\text{AlCl}_3$ , в который далее добавляли 1 М раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до значения  $\text{pH} = 3.5$  (рН-метр Mettler Toledo SG2-ELK). ТМ заранее промыли в течение 5 минут на шейкере в этаноле, а затем в деионизованной воде. Далее поместили в 10 мл подготовленного коллоидного раствора, содержащего гидратированные формы  $\text{Al}^{3+}$ , выдерживали в течение 90 мин на шейкере. После обработки в растворе, полученные образцы модифицированных коллоидным раствором трековых мембран (ТМ-Al) однократно промыли в ДИ воде и поместили в сушильный шкаф Binder ED23 при  $T = 120^\circ\text{C}$  на 90 мин.

Для проведения дальнейшей модификации ТМ приготовили раствор АПТЭС с концентрацией 0.01 М, добавляли 1 М раствор  $\text{HCl}$  до значения  $\text{pH} = 7$ . Высушенные образцы ТМ-Al обработали в 10 мл приготовленного раствора АПТЭС на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  в течение 90 мин, после чего пленки ТМ-Al-АПТЭС промывали в ДИ воде в течение 5 мин на шейкере и сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 90 мин в сушильном шкафу.

Другая часть подготовленных образцов ТМ-Al обрабатывалась 10 мл раствора МПТЭС с концентрацией 0.01 М также на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  в течение 90 мин. После этого пленки ТМ-Al-МПТЭС промывали в ДИ воде в течение 5 мин на шейкере и сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 90 мин в сушильном шкафу.

В качестве образцов сравнения использовали ТМ, полученные аналогичным образом, но без этапа модификации коллоидным раствором, содержащим гидратированные формы  $\text{Al}^{3+}$ . Для этого отмытые в этаноле и ДИ воде ТМ обработали в 10 мл приготовленного раствора АПТЭС на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  в течение 90 мин, после чего пленки ТМ-АПТЭС промывали в ДИ воде в течение 5 мин на шейкере и сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 90 мин в сушильном шкафу. Другая серия ТМ, также отмытых в этаноле и ДИ воде, обрабатывалась 10 мл раствора МПТЭС с концентрацией 0.01 М на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  в течение 90 мин. После этого пленки ТМ-МПТЭС промывали в ДИ воде в течение 5 мин на шейкере и сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 90 мин в сушильном шкафу.

### *Синтез коллоидных наночастиц серебра и их иммобилизация на модифицированных ТМ*

Электрохимические НЧ-Ag получали методом импульсного электрического разряда между серебряными электродами, погруженными в дистиллированную воду. Принцип действия установки для

генерации разрядов в жидкой среде описан в [19], некоторые исследования получаемых наночастиц в иммобилизованном состоянии и в растворе описаны в предыдущих исследованиях [13, 19].

Коллоидные растворы НЧ-Ag объемом 20 мл, полученные электроискровым методом, фильтровали через ТМ при давлении 0.2 бар на ТМ-Al-АПТЭС и ТМ-Al-МПТЭС ТМ, помещая образец ТМ с площадью 12.56 см<sup>2</sup> в фильтрационную ячейку (Amicon stirred cell, Merck Millipor). Далее образцы сушили на воздухе.

### Методы исследования

Для оценки знака заряда поверхности мембраны измеряли электрокинетический потенциал протекания. Образцы ТМ площадью 4.91 см<sup>2</sup> помещали в ячейку с хлорсеребряными электродами. Измеряли зависимость разности потенциалов  $\Delta E$  от давления, при пропускании 0.01 М раствора KCl (рН = 6.78) через ТМ. Величину  $\Delta E$  определяли цифровым вольтметром В7-78/1 с чувствительностью 1 мкВ.  $\zeta$ -потенциал рассчитывали по формуле Смолуховского [21]:

$$\zeta = \frac{k \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta P} \quad (1)$$

где  $k$  — удельная электропроводность раствора KCl, Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>;  $\eta$  — вязкость раствора, Па·с;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная, Ф/м;  $\Delta E$  — потенциал течения, В;  $\Delta P$  — перепад давления, Па.

Для характеристики распределения НЧ-Ag по размерам использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Thermo Scientific Talos F200iS/TEM). В качестве несущей подложки брали медные сетки для ПЭМ с тонкой пленкой аморфного углерода (SPI supplies). Для осаждения наночастиц подложку погружали в суспензию НЧ-Ag и затем высушивали. При помощи программы JMicroVision 1.3.4 на основе микрофотографий были рассчитаны размеры НЧ и среднеквадратичный разброс по диаметрам.

Степень осаждения НЧ-Ag на модифицированных ТМ оценивали с помощью спектров поглощения коллоидного раствора НЧ серебра в ультрафиолетовой и видимой областях. Спектры получали с помощью двухлучевого спектрофотометра Evolution 600 (Thermo Scientific) при ширине щели 2 нм, шаге сканирования 1 нм и скорости сканирования 240 нм/мин, длина оптического пути составляла 1 см. Спектры получали до и после пропускания раствора НЧ-Ag через модифицированную ТМ.

Метод РЭМ использовали для изучения морфологии поверхности образцов ТМ с осажденными НЧ-Ag. Эксперимент осуществляли на микроскопе

высокого разрешения HITACHI SU 8020 с холодным полевым катодом. Предварительно на образцы напыляли 5 нм сплав платины и палладия для повышения уровня электропроводности исследуемой поверхности.

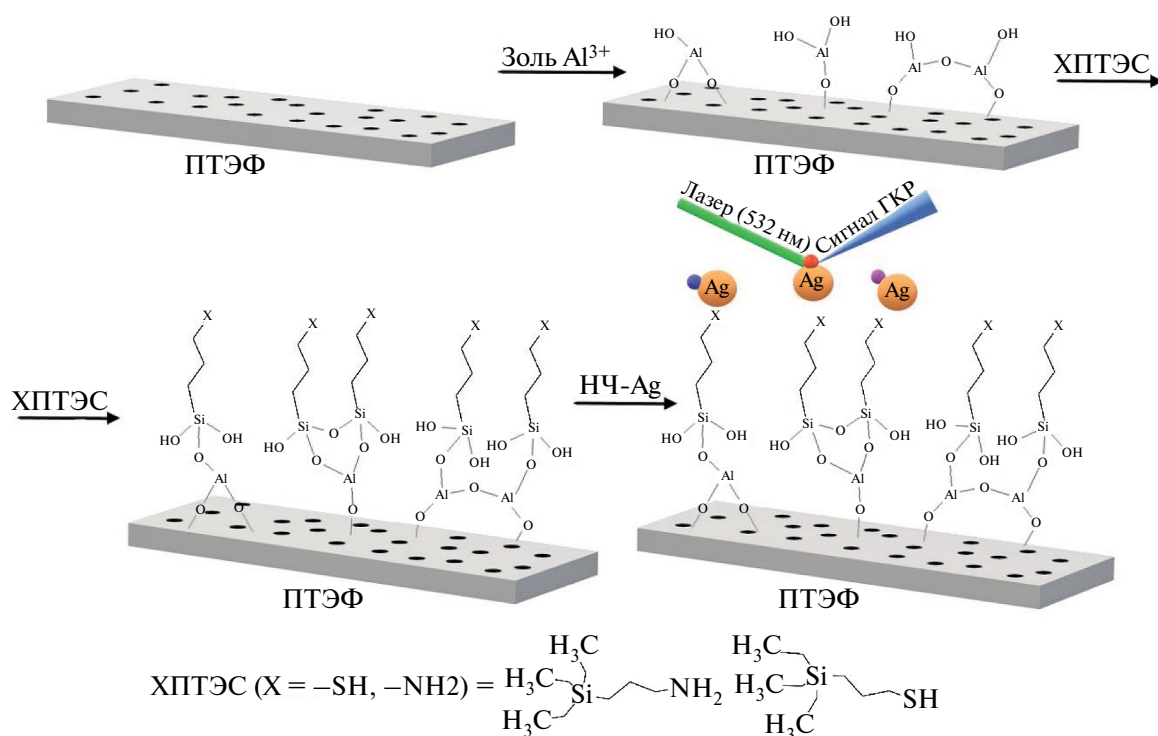
Для подтверждения успешной модификации силанами и осаждения НЧ-Ag на поверхности ТМ использовали приставку для энергодисперсионного анализа на микроскопе HITACHI S-3400N.

В качестве дополнительного подтверждения осаждения НЧ-Ag на ТМ и оценки возможности применения полученных подложек для детектирования аналита применяли спектроскопию комбинационного рассеяния света, которую проводили на спектрометре “Инспектр” МиксСплиттер. Длина волны возбуждающего лазера 532 нм (Nd:YAG (2w)), диаметр пятна от сфокусированного пучка 4 мкм. В качестве тестового вещества использовали раствор 4-аминотиофенол (4-АТФ) концентрации 10<sup>-7</sup> М в этаноле. Для измерения наносили 2 мкл раствора 4-АТФ на модифицированную мембрану и давали полностью высохнуть. Измерения проводили в четырех точках образца, полученные данные усредняли. Спектры полученных образцов сравнивали со спектрами исходной ТМ ПЭТФ. Рассчитывали относительный коэффициент усиления сигнала комбинационного рассеяния полученных подложек, при сравнении с кремниевой подложкой с известным коэффициентом усиления (Производитель “Инспектр” МиксСплиттер).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для успешной модификации поверхности ТМ кремнийорганическими соединениями требуется создать дополнительные функциональные группы (якорные группы). В работах [22–28] рассмотрено взаимодействие растворов солей алюминия с пленками ПЭТФ, которые являются источником металла-комплексообразователя, образующего гидратированные катионы, способные взаимодействовать с локализованным отрицательным зарядом в структуре ПЭТФ. В водных растворах солей алюминия, металл образует гидратные формы типа  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_2^{2+}$ ,  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ,  $Al_2(OH)_4^{2+}$ ,  $Al_4(OH)_8^{4+}$  и  $Al_5(OH)_{10}^{5+}$  [23], что приводит к взаимодействию ионов алюминия с карбоксильными группами ПЭТФ и изменению дзета-потенциала поверхности.

В данной работе в качестве такого промежуточного соединения был выбран гидроксид алюминия, получаемый за счет гидролиза хлорида алюминия в присутствии карбоната калия. Общая схема модификации представлена на рис. 1, основные этапы модификации ТМ можно описать следующим образом: 1) — получение функционального слоя, содержащего алюминий (ТМ-Al);



**Рис. 1.** Схема процесса модификации ТМ ХПТЭС (X = -SH, -NH<sub>2</sub>), с последующей иммобилизацией НЧ-Ag на их поверхности.

**Таблица 1.** Величина дзета-потенциала ТМ на каждой стадии модификации (pH 6.78)

| Образец         | ТМ      | ТМ-Al      | ТМ-Al-АПТЭС | ТМ-Al-МПТЭС |
|-----------------|---------|------------|-------------|-------------|
| ζ-потенциал, мВ | -36 ± 2 | -6.3 ± 0.5 | -3.0 ± 0.1  | -16.4 ± 0.1 |

2) – силанизация поверхности АПТЭС (ТМ-Al-АПТЭС) и МПТЭС (ТМ-Al-МПТЭС); 3) – иммобилизация НЧ-Ag (ТМ-Al-ХПТЭС-НЧ Ag). Общая схема модификации ТМ представлена на рис. 1.

Предложенный подход модификации ТМ позволяет закрепить на поверхности силаны, которые благодаря наличию функциональных групп способствуют иммобилизации наночастиц серебра.

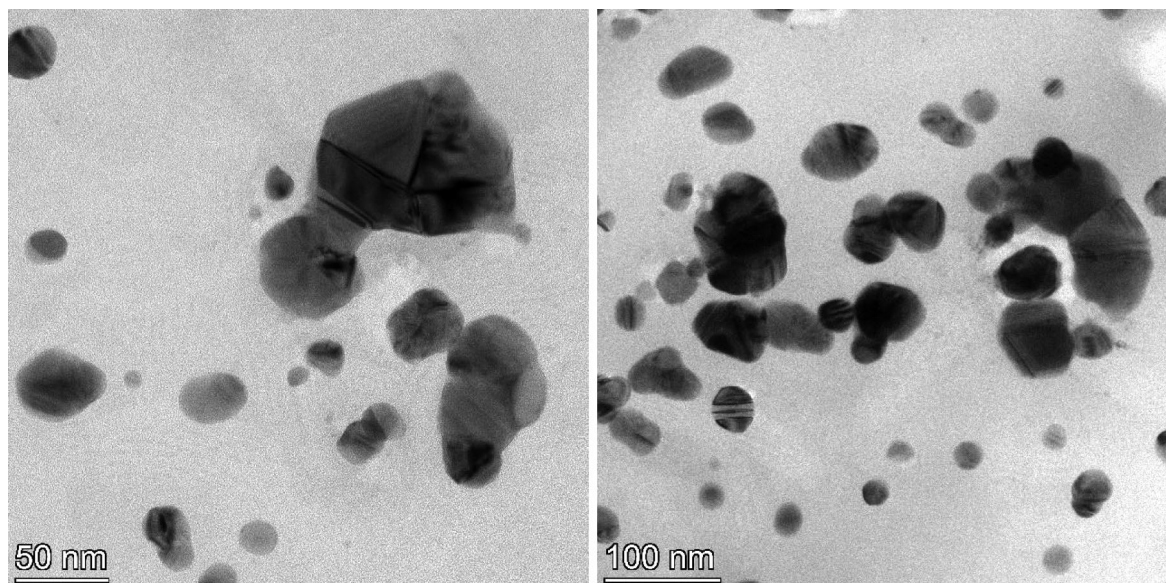
На каждом этапе модификации ТМ определяли величину дзета-потенциала и стандартное отклонение, значения представлены в табл. 1.

Из полученных данных можно сделать вывод, что исходные ТМ обладают высоким отрицательным значением дзета-потенциала ( $\zeta = -36$  мВ), так как на поверхности ПЭТФ содержится большое количество карбоксильных и гидроксильных групп. В процессе модификации коллоидным раствором, содержащим гидратированные формы алюминия, значение дзета-потенциала увеличилось до -6.3 мВ, что можно объяснить появлением на поверхности гидроксида алюминия, который

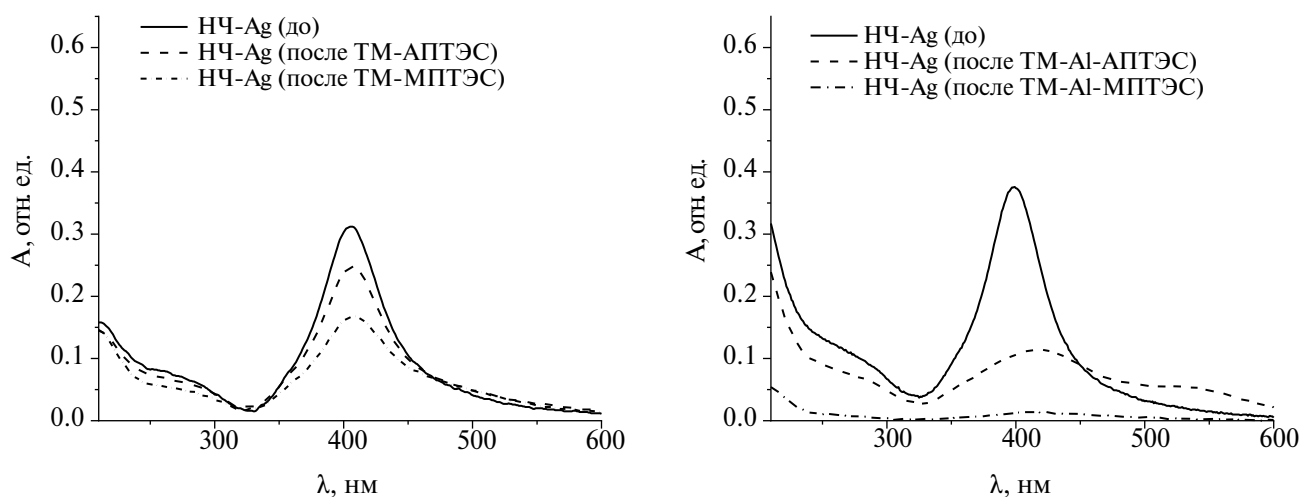
экранирует карбоксильные группы и тем самым меняет заряд поверхности. Нанесение на ТМ следующего слоя на основе функциональных силанов повлияло на величину дзета-потенциала по-разному, в зависимости от используемого соединения. В случае АПТЭС изменение не значительное, а при нанесении МПТЭС происходит уменьшение заряда. Данное отличие в заряде поверхности связано с различием их функциональных групп, так в состав АПТЭС входит аминогруппа, которая имеет основные свойства, способна протонироваться и придавать поверхности положительный заряд. В свою очередь, в состав МПТЭС входит тиогруппа, которая обладает кислотными свойствами и способна диссоциировать с образованием отрицательного заряда на поверхности.

С помощью метода ПЭМ получены микрофотографии НЧ-Ag (рис. 2), на основании которых были оценены размеры частиц. НЧ-Ag имеют отклонения от сферической формы, средний диаметр частиц 24 нм со значительным среднеквадратичным разбросом, составляющим 10 нм. Такая





**Рис. 2.** Микрофотографии, полученные методом ПЭМ отдельных скоплений наночастиц коллоидного серебра НЧ-Ag.



**Рис. 3.** Спектры поглощения растворов НЧ-Ag в УФ и видимой области до и после иммобилизации на ТМ, модифицированной АПТЭС и МПТЭС без использования якорных групп алюминия (слева) и с использованием якорных групп алюминия (справа).

полидисперсность НЧ-Ag связана с особенностями применяемой методики синтеза.

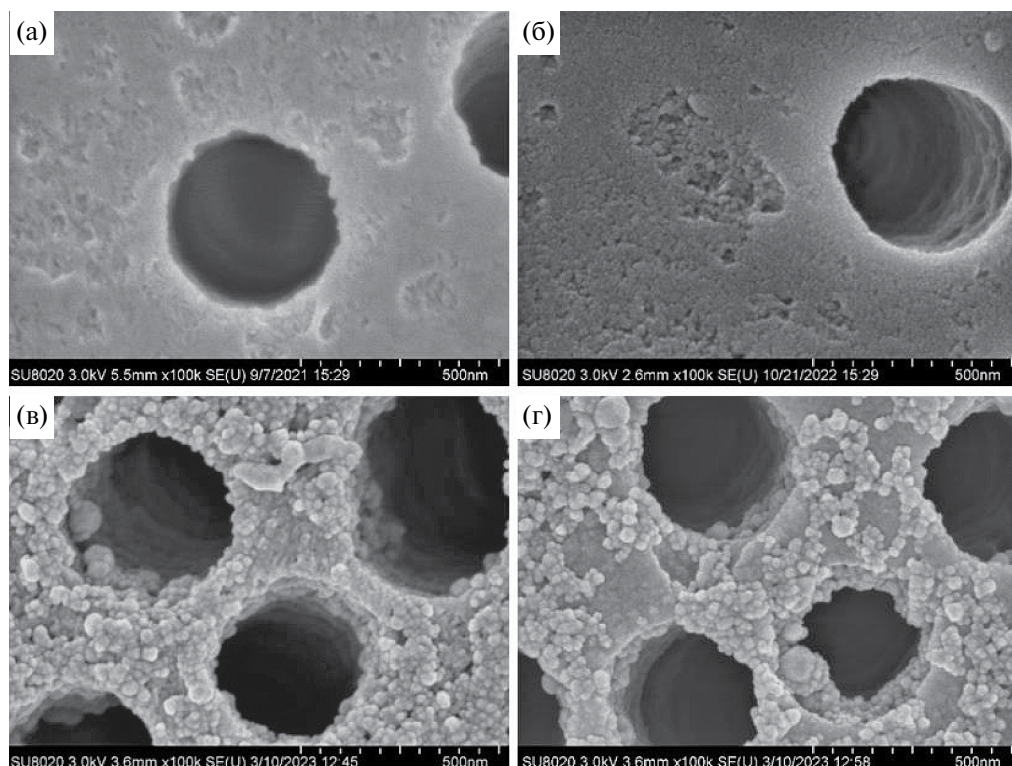
Применение фильтрации НЧ-Ag позволило осадить НЧ на ТМ в количестве, достаточном для дальнейших исследований. Контроль осаждения осуществляли путем анализа спектров поглощения в УФ и видимой области исходных и пропущенных через ТМ коллоидных растворов НЧ-Ag. Наличие в растворе НЧ-Ag можно определить по присутствию характерного пика плазмонного резонанса (ППР) в области 400 нм. Результаты анализа представлены на рис. 3.

На представленных спектрах можно наблюдать уменьшение интенсивности ППР НЧ-Ag после фильтрации через ТМ-Al-АПТЭС на 86,6%,

а через ТМ-Al-МПТЭС на 98,6%, что свидетельствует об их существенной адсорбции на поверхности, чего не наблюдается на образцах ТМ-АПТЭС и ТМ-МПТЭС. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что иммобилизация НЧ-Ag лучше проходит на МПТЭС, что может быть объяснено более селективным взаимодействием тиогрупп с серебром, по сравнению с аминогруппами.

После иммобилизации НЧ-Ag поверхность ТМ была изучена при помощи РЭМ, микрофотографии представлены на рис. 4.

На рис. 4 отсутствуют существенные отличия в морфологии поверхности между исходной ТМ (а) и ТМ-Al (б), что связано с небольшой толщиной



**Рис. 4.** Микрофотографии ТМ, полученные методом РЭМ: а) ТМ); б) ТМ–Al; в) ТМ–Al–АПТЭС–НЧ–Ag; г) ТМ–Al–МПТЭС–НЧ–Ag.

**Таблица 2.** Данные EDS ТМ с НЧ–Ag

| Образец           | Элемент | Атом. %         |
|-------------------|---------|-----------------|
| ТМ–АПТЭС–НЧ–Ag    | Si      | $0.05 \pm 0.02$ |
|                   | Ag      | $0.09 \pm 0.02$ |
| ТМ–МПТЭС–НЧ–Ag    | Si      | $0.04 \pm 0.02$ |
|                   | Ag      | $0.08 \pm 0.04$ |
| ТМ–Al–АПТЭС–НЧ–Ag | Si      | $0.14 \pm 0.02$ |
|                   | Ag      | $0.54 \pm 0.03$ |
| ТМ–Al–МПТЭС–НЧ–Ag | Si      | $0.14 \pm 0.02$ |
|                   | Ag      | $0.65 \pm 0.07$ |

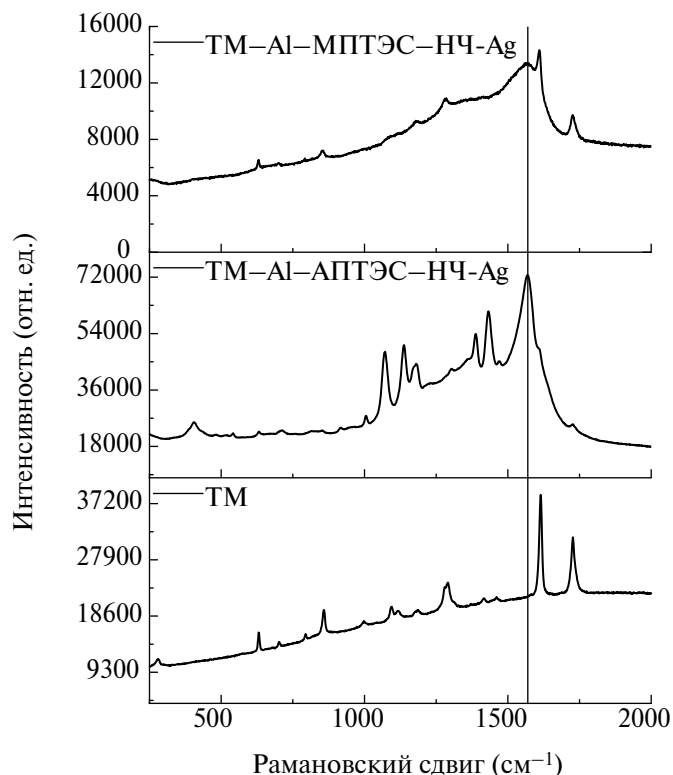
слоя гидроксида алюминия. На микрофотографиях (в) и (г) наблюдали характерные плотно сформированные агломераты НЧ–Ag, неравномерно распределенные по поверхности, имеющие наибольшие скопления вблизи пор.

При осаждении НЧ–Ag на поверхности ТМ, модифицированных АПТЭС, происходит их коагуляция, частицы расположены неравномерно, образуя скопления и крупные коагуляты. При использовании модификатора МПТЭС на поверхности ТМ, также, как и в предыдущем случае, происходила коагуляция НЧ–Ag.

Полученные образцы были исследованы методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS) для подтверждения наличия на ТМ кремния, свидетельствующего о закреплении на поверхности модификаторов, и серебра, наличие которого указывает об успешной иммобилизации НЧ. Анализ проводили на серии из трех образцов, на каждом образце в трех точках. Среднее содержание ключевых элементов с указанием стандартного отклонения представлены в табл. 2.

На всех рассмотренных образцах обнаруживаются целевые элементы – кремний, входивший в состав модификаторов, и серебро, иммобилизованное на поверхности в виде наночастиц. При сравнении образцов, содержащих якорные группы алюминия и без них, заметна существенная разница в количестве обнаруженных атомов кремния и серебра. Таким образом, использование этапа обработки ТМ коллоидным раствором, содержащим гидратированный алюминий, способствует закреплению АПТЭС и МПТЭС и улучшает иммобилизацию НЧ–Ag. Для образцов с АПТЭС и МПТЭС содержание элементов, представленное в виде атомных процентов, сопоставимое.

Еще одним подтверждением иммобилизации НЧ–Ag на поверхности ТМ является обнаружение эффекта ГКР света. На образцах ТМ–АПТЭС–НЧ–Ag и ТМ–МПТЭС–НЧ–Ag не содержащих



**Рис. 5.** Спектры КР исходной ТМ, ТМ–АI–АПТЭС–НЧ–Ag, ТМ–АI–МПТЭС–НЧ–Ag с тестовым веществом 4-АТФ ( $10^{-7}$  М).

алюминий, обнаружить эффект ГКР света не удалось.

На рис. 5 представлены спектры КР тестового вещества 4-АТФ ( $10^{-7}$  М) на поверхности ТМ–АI–АПТЭС–НЧ–Ag и ТМ–АI–МПТЭС–НЧ–Ag.

На представленных спектрах можно наблюдать гашение полос ТМ и появление характеристических полос 4-АТФ. Наличие НЧ–Ag, проявляющих эффект ГКР света, позволяет усилить сигнал КР тестового вещества и определить его наличие даже в очень низких концентрациях. Для полученных образцов определены относительные коэффициенты усиления (КУ) комбинационного рассеяния. Для ТМ–АI–АПТЭС–НЧ–Ag КУ равен  $5.34 \times 10^6$ , для ТМ–АI–МПТЭС–НЧ–Ag КУ составил  $1.51 \times 10^6$ .

Наибольшая плотность заполнения НЧ–Ag, что видно по микрофотографиям и спектрам поглощения, а также наибольший коэффициент усиления наблюдается для образца, модифицированного АПТЭС с иммобилизованными НЧ–Ag.

Следует отметить, что количества НЧ–Ag, иммобилизованного на поверхности ТМ, достаточно для обнаружения эффекта ГКР света при концентрации тестового вещества  $10^{-7}$  М.

Данная методика модификации позволяет получить функциональные ТМ, которые можно применять для детектирования аналитов,

сорбированных из водных и воздушных сред. В работе для демонстрации возможностей подготовленной подложки использовали тестовое вещество 4-АТФ, однако возможности функциональной ТМ намного больше: детектирование белков, вирусов, фрагментов ДНК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена модификация ПЭТФ ТМ АПТЭС и МПТЭС с использованием коллоидного раствора, содержащего гидратированные формы алюминия. На модифицированные ТМ были иммобилизованы НЧ–Ag, полученные электроискровым методом. На каждом этапе модификации проводилось определение величины  $\zeta$ -потенциала. Заметна общая тенденция к снижению отрицательного заряда поверхности ТМ после введения якорных групп на основе алюминия и посадки АПТЭС и МПТЭС. С помощью методов РЭМ и спектроскопии поглощения в УФ и видимой области было показано, что иммобилизация НЧ–Ag происходит на модифицированной как АПТЭС, так и МПТЭС поверхности ТМ, однако, на ТМ–АI–МПТЭС сорбировалось на 12% больше. Методом EDS для образцов с иммобилизованными НЧ–Ag подтверждено наличие на ТМ атомов кремния и серебра, что может свидетельствовать об успешной модификации функциональными силанами и осаждении НЧ. Для

всех образцов обнаружен эффект ГКР света при использовании 4-АТФ с концентрацией до  $10^{-7}$  М. Таким образом, предложенная методика модификации трековых мембран с помощью коллоидного раствора, содержащего гидратированные формы алюминия, функциональных силанов (АПТЭС и МПТЭС) и иммобилизации НЧ-Ag позволяет создавать подложки, с возможностью селективного концентрирования пробы и дальнейшего детектирования методом спектроскопии ГКР света.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств Объединенного института ядерных исследований в рамках проекта “Радиационное материаловедение, нанотехнологические и биомедицинские исследования с пучками тяжелых ионов” (шифр 07-5-1131-2017).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б.* Перспективы развития мембранной науки // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 59–80. (англоязычная версия: Apel P.Yu. et al. Prospects of membrane science development // Membranes and Membrane Technologies. 2019. Т. 1. № 2. С. 45–63.)
2. *Fiodorov V.A., Vasiliev A.B., Bedin S.A., Berezkin V.V., Nazmov V.P., Goldenberg B.G.* Optical properties of regular track-etched poly(ethylene terephthalate) membranes // Membranes and Membrane Technologies. 2019. Т. 1. № 1. С. 27–30.
3. *Ma T., Janot J.-M., Balme S.* Track-Etched Nanopore/Membrane: From Fundamental to Applications. Small Methods. 2020. 4 (9). pp.2000366.
4. *Rossouw A., Kristavchuk O., Olejniczak A. et al.* Modification of polyethylene terephthalate track etched membranes by planar magnetron sputtered Ti/TiO<sub>2</sub> thin films // Thin Solid Films. Vol. 725. 2021, p. 138641
5. *Wigginton K. R.* Gold-coated polycarbonate membrane filter for pathogen concentration and SERS-based detection // Analyst. 2010. V. 135. P. 1320–1326.
6. *Taurozzi J. S., Tarabara V. V.* Silver nanoparticle arrays on track etch membrane support as flow-through optical sensors for water quality control // Environ. Eng. Sci. 2007. V. 24. № 1. — P. 122–137.
7. *Фурлетов А. А. и др.* Новый нанокompозитный материал на основе пенополиуретана и треугольных нанопластинок серебра в качестве твердофазного аналитического реагента для определения ртути (II) // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. С. 3–9.
8. *Morones-Ramírez J. R.* Bioinspired synthesis of optically and thermally responsive nanoporous membranes // NPG Asia Materials. 2013. Т. 5. №. 6. С. e52-e52.
9. *Orlova A. O. et al.* Formation of structures based on semiconductor quantum dots and organic molecules in track pore membranes // Journal of Applied Physics. 2013. Т. 113. №. 21: 214305-(1-6).
10. *Sypabekova M. et al.* 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications // Biosensors. 2022. V. 13. №. 1. P. 36.
11. *Majoul N., Aouida S., Bessaïs B.* Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations // Applied Surface Science. 2015. V. 331. P. 388–391.
12. *Ahmed J., Mushtaq S.* Effects of silane-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its hybrid filler on thermal stability and mechanical properties of ethylene–vinyl acetate copolymer/polyamide composites // Iranian Polymer Journal. 2022. V. 31. №. 12. P. 1571–1581.
13. *Березкин В. В., Нечаев А. Н., Митрофанова Н. В.* Влияние адсорбции поливалентных металлов на электроповерхностные и ион-селективные свойства трековых нанофильтров // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65, № 3. С. 311–315. (англоязычная версия: Berezkin V.V., Nechaev A.N., Mitrofanova N.V. Electrosurface and ion-selective properties of track-etched nanofilters: the effect of polyvalent metal adsorption // Colloid Journal. 2003. Т. 65. № 3. С. 279–283)
14. *Криставчук О. В., Никифоров И. В., Кукушкин В. И., Нечаев А. Н., Апель П. Ю.* Иммобилизация наночастиц серебра, полученных электроискровым методом, на поверхности трековых мембран // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 5. С.596–605. doi: 10.7868/s0023291217050093 (англоязычная версия: Kristavchuk O.V., Nikiforov I.V., Nechaev A.N., Apel P.Y., Kukushkin V.I. Immobilization of silver nanoparticles obtained by electric discharge method on a track membrane surface // Colloid J. 2017. V. 79. № 5. P. 637–646).
15. *Криставчук О.В., Сохацкий А.С., Козловский В.И. и др.* Структурные характеристики и ионный состав коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного методом электроискрового разряда в воде // Коллоидный журнал. 2021. Т 83. №4. С. 423–435. (англоязычная версия: Kristavchuk O.V. et al. Structural characteristics and ionic composition of a colloidal solution of silver nanoparticles obtained by electrical-spark discharge in water // Colloid Journal. 2021. Т. 83. № 4. С. 448–460)
16. *Zheng F. et al.* Plasmonic Au–Ag janus nanoparticle engineered ratiometric surface-enhanced raman

- scattering aptasensor for Ochratoxin A detection // Analytical chemistry. – 2019. V. 91. №. 18. P. 11812–11820.
17. Wang Y. Q. *et al* Size-dependent SERS detection of R6G by silver nanoparticles immersion-plated on silicon nanoporous pillar array // Applied surface science. 2012. V. 258. №. 15. P. 5881–5885.
  18. 18. Apel P. Y., *Track-Etching* // Encycl. Membr. Sci. Technol, John Wiley & Sons. Inc. Hoboken. NJ. USA. 2013. pp. 1–25.
  19. Фадеекина И.Н., Андреев Е.В., Криставчук О.В. и др. Электроискровой синтез коллоидного раствора наночастиц серебра с использованием различных модификаторов для иммобилизации на поверхности трековых мембран // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 3. С. 349–360. (англоязычная версия: Fadeikina I. N., Andreev E. V., Kristavchuk O. V. *et al*. Electric Discharge Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticle Solutions Using Various Modifiers for Immobilization on the Surface of Track-Etched Membranes // Inorganic Materials. 2023. Vol. 59. No. 3. pp.1–11).
  20. Lee P. C. Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 17. P. 3391–3395.
  21. Саббатовский К. Г., Виленский А. И., В. Д. Соболев и др. Электроповерхностные и структурные свойства трековых мембран на основе полиэтилентерефталата // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. № 3. С. 353–358. (англоязычная версия: K.G. *at all*. Electrosurface and structural properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes // Colloid Journal. 2012. Т. 74. № 3. С. 328–333).
  22. Elkins K. M., Nelson D. J. Spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminum with humic substances // Coordination Chemistry Reviews. 2002. V. 228. №. 2. P. 205–225.
  23. Song J. *et al*. Preferential binding properties of carboxyl and hydroxyl groups with aluminium salts for humic acid removal // Chemosphere. 2019. V. 234. P. 478–487.
  24. Sandrin L., Sacher E. X-ray photoelectron spectroscopy studies of the evaporated aluminum/corona-treated polyethylene terephthalate interface // Applied surface science. 1998. V. 135. №. 1–4. P. 339–349.
  25. Zhang Y. *et al*. Enhanced removal of polyethylene terephthalate microplastics through polyaluminum chloride coagulation with three typical coagulant aids // Science of the Total Environment. 2021. V. 800. P. 149589.
  26. Lei J. *et al*. A new interfacial polymerization method for forming metal/conductive polymer Schottky barriers // Synthetic metals. 1992. V. 47. №. 3. P. 351–359.
  27. Bou M. *et al*. Chemistry of the interface between aluminium and polyethyleneterephthalate by XPS // Applied surface science. 1991. V. 47. №. 2. P. 149–161
  28. Akhter S., Zhou X. L., White J. M. XPS study of polymer/organometallic interaction: Trimethyl aluminum on polyvinyl alcohol polymer // Applied surface science. 1989. V. 37. №.2. P. 201–216.

## Modification of Track-Etched Polyethylene Terephthalate Membranes with Functionalized Silanes for Immobilizing Silver Nanoparticles

I. N. Fadeikina<sup>1,2</sup>, E. V. Andreev<sup>1</sup>, K. N. Grin<sup>2</sup>, A. N. Nechaev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

<sup>2</sup>Dubna State University, Dubna, Moscow oblast, 141982 Russia

The present study is dedicated to obtain hybrid polyethylene terephthalate track membranes. For this purpose, the modification of track-etched membranes was performed with 3-aminopropyltriethoxysilane and 3-mercaptopropyltriethoxysilane using additional cross-linking groups based on hydrated forms of aluminum salts and silver nanoparticles were immobilised. The resulting track membranes were studied using energy-dispersive X-ray spectroscopy. Zeta-potential of samples' surface on each modification step was determined. The presence of silver nanoparticles on track membranes surface was confirmed by scanning and transmission electron microscopy, UV-Vis spectroscopy, and surface-enhanced Raman scattering using 4-aminothiophenol. The proposed approach allows to create surfaces to concentrate selectively compounds with further detection by surface-enhanced Raman scattering.

**Keywords:** hybrid track-etched membranes, surface-enhanced Raman scattering (SERS), functional silanes, silver nanoparticles