

ФАУЛИНГ И ДЕГРАДАЦИЯ МЕМБРАН В МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

© 2022 г. П. Ю. Апель^a, С. Велизаров^b, А. В. Волков^c, Т. В. Елисеева^d, В. В. Никоненко^{e, *}, А. В. Паршина^d, Н. Д. Письменская^e, К. И. Попов^f, А. Б. Ярославцев^{c, g, **}

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

^bУниверситет Нова Лиссабона, Лиссабон, 2829-516 Португалия

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

^dВоронежский государственный университет, Воронеж, 394018 Россия

^eКубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

^fНаучный центр Малотннажная химия, Москва, 107564 Россия

^gИнститут 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 30.11.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 07.12.2021 г.

В настоящей работе приведен обзор процессов фаулинга — осаждения веществ на поверхности или в порах мембраны, приводящих к изменению ее технологических параметров. Рассмотрены явления деградации и фаулинга в различных мембранных материалах, а также механизмы этих процессов. Показано, что, несмотря на различие химического состава, морфологии мембран, ионитов и процессов, в которых они используются, явления, приводящие к засорению их поверхности и локализованных в объеме мембран пор, во многом оказываются сходными. Среди основных веществ, загрязняющих мембраны можно выделить органические молекулы, полиэлектролиты, кристаллы неорганических веществ, формирующихся из содержащихся в растворе ионов, коллоидные частицы, и биологические организмы. Прочность связывания фаулантов существенным образом зависит от их природы и от химического состава мембран. В то же время многим процессам присущи свои особенности. Так, например, в процессах генерации электроэнергии в топливных элементах или получения водорода в электролизерах, наблюдается формирование в порах мембран оксидов или металлических частиц с неоднородным распределением, образующихся за счет электролиза. Рассмотрены также последствия процессов фаулинга и методов борьбы с ними. Следует заметить, что основным способом борьбы с фаулингом до сих пор является промывка мембран. В то же время в последние годы интенсивно развиваются исследования в области ингибирования процессов коррозии, а также создания комплексных подходов, интегрирующих различные процессы переработки, включая как мембранные, так и другие технологии.

Ключевые слова: фаулинг, деградация мембран, механизмы фаулинга, предотвращение фаулинга, фауланты, трековые мембраны, баромембранные процессы, перапорация, электромембранные технологии, электродиализ, сенсоры, топливные элементы

DOI: 10.1134/S2218117222020031

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии получили широкое распространение в различных областях применения, таких как всевозможные процессы разделения и очистки, в технологиях альтернативной энергетики, в мембранном катализе, сенсорике и других [1–3]. В последние годы активно развиваются и технологии, направленные на улучшение экологической ситуации, включая водородную энергетику [4, 5], обратный электродиализ [6–8] и декарбонизацию экономики [9–11]. При этом среды, с которыми контактируют мембраны ча-

сто содержат широкий спектр различных компонентов, которые либо сами по себе могут их загрязнять, либо создают условия для протекания в них нежелательных процессов [12]. В научной литературе эти процессы называют несколькими терминами, каждый из которых отражает определенный вид этого явления и смысл, вкладываемый в него авторами. Так под засорением поверхности мембраны (формированием отложений на мембранах) чаще понимают обратимый процесс, когда образовавшиеся отложения можно удалить; отравление ионообменного материала означает

скорее необратимый процесс накопления отложений внутри мембраны; говорят также об осадкообразовании, (био)обрастании, деградации или и других видах этого явления. В англоязычной литературе для всех этих видов изменений используется термин “фаулинг” (fouling), под которым понимается любое нежелательное явление осаждения веществ на поверхности или в порах мембраны, приводящее к изменению технологических параметров мембран.

В связи с очевидной сложностью выбора удобного краткого названия для характеристики протекающих процессов, мы также будем использовать термин “фаулинг”. Именно такие процессы приводят к ухудшению технологических параметров мембранных установок, понижению сроков их эксплуатации и в ряде случаев ограничивают их более широкое распространение [13]. При этом стоимость конечных продуктов растёт, а их качество снижается. Так можно отметить, например, что фаулинг создает проблемы при очистке сточных вод с помощью нанофильтрации и электродиализа [14–16], в процессах разделения и очистки в целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, при биопереработке [17–21].

Разумеется, что в различного рода мембранах и в разных мембранных процессах движущие силы фаулинга и его механизмы могут существенно различаться. В то же время между ними крайне много общего. Это и интенсивные отложения на поверхности мембран и в объеме пор мембранного материала, а также механизмы их формирования [22, 23]. Вещества или соединения, вызывающие фаулинг при попадании в мембрану или на ее поверхность, называют фаулянтами (англ. foulant). Выделяют различные виды фаулянтов: минеральные, являющиеся причиной осадкообразования; органические (крупные органические молекулы, полиэлектролиты); и биологические (бактерии, грибки). Разумеется, что прочность связывания фаулянтов существенным образом зависит от их природы и от химического состава мембран [24]. Интенсивность процессов фаулинга определяется взаимодействием фаулянта как с мембраной, так и между его молекулами. Первое из этих явлений оказывает существенное влияние на скорость осаждения фаулянта на поверхности и на стенках пор мембраны на начальных этапах [25]. В то же время скорость дальнейшего осаждения и агрегации фаулянта определяет взаимодействие между его молекулами [26]. Органические продукты, содержащиеся в перерабатываемых растворах, являются основной группой фаулянтов как в баромембранных, так и в электромембранных процессах [27–30], но важную роль играет и загрязнение мембран кристаллами неорганических фаулянтов [24, 31]. Среди множества характеристик мембран, влияющих на кинетику фаулинга, отмечают также размер частиц фаулан-

та, размер пор и микроструктуру мембран, а также шероховатость их поверхности.

Для предотвращения фаулинга мембран используют различные подходы, включая подготовку рабочих растворов, оптимизацию условий мембранного разделения (например, использования реверса в электродиализе), регулярную очистку мембран, введение в раствор ингибиторов этого процесса (анти-фаулянтов), в частности, антискалантов (ингибиторов осадкообразования) [32, 33] и придания специфических свойств поверхности мембран, предотвращающих формирование на ней фазы отложений [34–37].

В данном обзоре рассмотрены явления деградации и фаулинга в различных мембранных материалах, включая механизмы этих процессов и возможность борьбы с ними. Описаны как общие закономерности этих явлений, так и особенности, присущие конкретным процессам разделения веществ или генерации электроэнергии. Разделы подготовлены следующими авторами: П.Ю. Апель (1), К.И. Попов (2), А.В. Волков (3), Н.Д. Письменская и Т.В. Елисеева (4), С. Велizarов (5), Н.Д. Письменская и В.В. Никоненко (6), А.В. Паршина (7), А.Б. Ярославцев (8). Мы постарались сделать изложение доступным для широкого круга читателей и в то же время представить последние достижения в понимании явления фаулинга и тенденции в разработке способов борьбы с этим нежелательным явлением.

1. ФАУЛИНГ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Главная особенность трековых мембран (ТМ) – это однородность пор по размерам и форме [25, 38]. Традиционные области применения ТМ – ультрафильтрация и микрофильтрация. Имеющиеся в литературе сведения о загрязнении ТМ при их эксплуатации посвящены в основном этим двум процессам. Для понимания механизмов фаулинга мембран и разработки способов очистки необходимо знание свойств поверхности, что было предметом ранних исследований ТМ из поликарбоната и полиэтилентерефталата. При контакте с водными растворами с $\text{pH} \sim 7$ поверхность ТМ из полиэтилентерефталата и поликарбоната имеет отрицательный заряд, обусловленный диссоциацией карбоксильных групп [39–41]. При понижении pH заряд поверхности меняет знак вследствие протонирования. Изоэлектрическая точка в случае ПЭТФ ТМ лежит в области $\text{pH} 3.5\text{--}4$ [41]. Наличие электрического заряда на поверхности оказывает сильное, а иногда и определяющее влияние на адсорбционные свойства ТМ, а также на их производительность и загрязнение в процессе разделения дисперсных сред. Наличие в фильтруемой жидкости поливалентных ионов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) может приводить к изменению плотности и знака элект-

трического заряда поверхности мембраны. Так, сорбция анионного ПАВ увеличивает отрицательный заряд поликарбонатной мембраны, а катионного – изменяет знак заряда на противоположный [39]. Аналогичным образом ведет себя полиэтилентерефталатная мембрана [40]. Важно отметить, что эти изменения лабильны, и при длительной фильтрации модифицирующие слои адсорбированных веществ могут удаляться из пор [40]. Перезарядка поверхности также наблюдается в растворах, содержащих ионы алюминия [42] и железа [43], которые эффективно связываются карбоксильными кислотными группами.

Фаулинг ТМ в процессе ультрафильтрации белковых растворов являлся предметом многих исследований. Вследствие малой толщины ТМ в сравнении с другими видами мембран адсорбционные потери белков, как правило, невелики. Более важными вопросами являются связанные с сорбцией белков падение производительности и изменение селективности. Исследована адсорбция многих видов белков из водных растворов на поликарбонатных и полиэтилентерефталатных мембранах в зависимости от размера пор, концентрации белка, модификации поверхности ТМ. Показано, что адсорбция сильно зависит от природы белка и определяется сочетанием кулоновских и гидрофобных взаимодействий [44, 45]. В ряде работ отмечено, что сорбция белков на ТМ из ПЭТФ с более высокой плотностью отрицательного заряда выше, чем на поликарбонатных. Механизм, определяющим падение производительности и изменение селективности в процессе фильтрации содержащих белки растворов, посвящено большое число работ, относящихся к временному периоду от начала 90-х годов прошлого века до настоящего времени. В публикациях [46–51] авторы рассматривали ТМ в качестве модельной системы, удобной как для теоретического описания, так и для проведения эксперимента. В большинстве работ исследовали поведение ПК ТМ с диаметром пор 0.2 мкм при микрофильтрации растворов, содержащих бычий сывороточный альбумин (БСА), а также и другие белки (лизоцим, овальбумин). Для выяснения причин падения производительности проводили сравнение с мембранами другой структуры и состава (ацетата целлюлозы, поливинилиденфторида, полисульфона). Основным результатом этих работ можно считать вывод о том, что производительность падает за счет загрязнения мембраны агрегатами белковых молекул, которое происходит специфично в отношении материала мембраны. Наблюдается как сужение пор за счет сорбции на стенках, так и накопление слоя агрегатов на поверхности мембраны. Работа [51] посвящена влиянию морфологии мембран на кинетику закупоривания пор, для чего исследовали в одинаковых условиях ТМ из ПЭТФ и ПК, мем-

браны, полученные фазоинверсным формованием (симметричные и асимметричные) и мембраны из оксида алюминия (Anopore). Испытывали также сэндвичи, сложенные из мембран разной структуры. Блокировка каналов в мембранах, имеющих разветвленную архитектуру пор, происходит медленнее благодаря наличию множества взаимосвязанных каналов для транспорта жидкости. В работе [52] предложена комбинированная математическая модель блокировки пор и накопления слоя осадка, толщина которого неоднородна по поверхности мембраны. Однако авторы не учли, что каналы пор в коммерческих ТМ образуют единую трехмерную структуру благодаря взаимным пересечениям [53]. Модель была проверена на нескольких белках, различающихся молекулярной массой и изоэлектрической точкой (лизоцим, пепсин, гамма-глобулин, БСА, миоглобин) [54]. Она получила развитие в работе [55], где для описания падения производительности мембраны во времени привлечены три механизма – заращивание пор за счет сорбции на стенках, закупорка пор на входе и образование слоя осадка на поверхности. Каждый из механизмов характеризуется своей постоянной времени. Аналогичные процессы были рассмотрены и экспериментально проверены на ТМ с разным диаметром пор в режиме тупиковой фильтрации [47]. В [55] предложен способ предупреждения заращивания пор внесением в разделяемую смесь суспензии жестких латексных частиц, слой которых на поверхности мембраны задерживает белковые агрегаты.

Более глубокие исследования закономерностей загрязнения ТМ стали доступными благодаря развитию новых экспериментальных методов. Многофотонная микроскопия была использована для восстановления трехмерной картины распределения белков с флуоресцентными метками – БСА и овальбумина – на поверхности и в объеме мембраны [56]. Авторы пришли к выводу о том, что фаулинг в объеме ТМ предшествует поверхностному; переход от первого ко второму происходит быстро для овальбумина и намного медленнее в случае БСА. Сочетание растровой электронной микроскопии с оптической когерентной томографией выявило неожиданные закономерности, связанные с различной толщиной слоя белка на мембране ПК ТМ [57].

В работе [58] полиэтилентерефталатную мембрану модифицировали, окисляя ее поверхность и проводя прививочную полимеризацию гидрофильных мономеров – акриловой кислоты и N-винилимидазола. Окисленная гидрофилизованная поверхность показала улучшение свойств мембраны относительно фаулинга белками БСА и лизоцим, а прививка указанных мономеров привела к негативному эффекту. Предпринимались и попытки модификации ТМ покрытиями из неорганических соединений с целью сделать поверхность

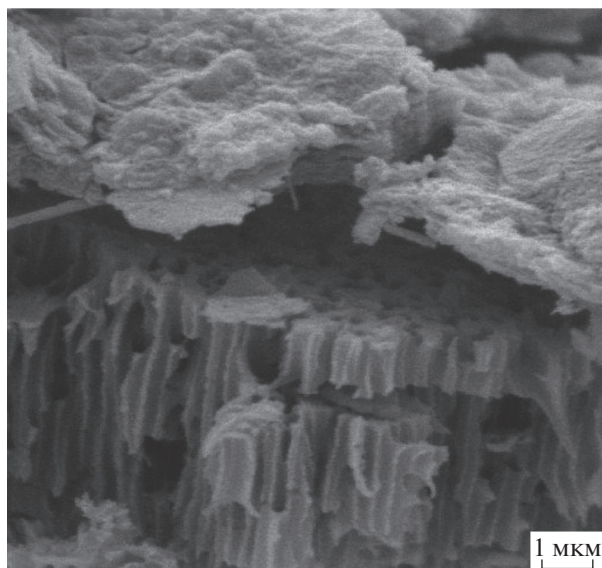


Рис. 1. Скол ТМ, загрязненной в процессе фильтрации суспензии каолина [66].

гидрофильной. Покрытие может обладать фотокаталитическими свойствами, что может быть использовано для удаления фауланта. Так, в [59] были изготовлены ПЭТФ ТМ с покрытием из диоксида титана, и продемонстрировано фотокаталитическое разложение сорбирующегося на мембране модельного вещества (родамина Ж) под действием ультрафиолетового излучения.

Близкая к идеальной структура пор в поликарбонатной ТМ использована в работе [60] для моделирования и экспериментальной проверки процесса блокировки пор жесткими сферическими частицами латекса. Установлено, что падение производительности происходит быстрее при подаче суспензии с гладкой стороны, тогда как шероховатый рельеф (присущий поликарбонатным мембранам вследствие особенностей исходной пленки) с другой стороны мембраны предупреждает полное закупоривание пор оседающими частицами. Влияние асимметрии ТМ на процесс фильтрации был также рассмотрен в работах [61, 62], где применяли мембраны с различными видами асимметрии. Установлено, что фильтрацию воды предпочтительно вести со стороны большей пористости. Нужно также подчеркнуть, что пересечение пор в ТМ играют положительную роль, увеличивая их ресурс. При этом блокировка входных отверстий части пор не исключает транспорта жидкости через их каналы [63]. С учетом данных факторов, для работающих в режиме тупиковой фильтрации бытовых фильтров Neqo была выбрана мембрана толщиной 23 мкм и диаметром пор 0,3 мкм при их плотности $2,7 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Фильтры эксплуатируются в условиях малого перепада давления, могут использоваться месяцами и

периодически регенерироваться смывом или механическим удалением слоя осадка с мембраны [64].

Подробные сведения о влиянии присутствующих в воде компонентов органической и неорганической природы на производительность ТМ при длительной эксплуатации в составе регенерируемых рулонных фильтроэлементов приведены в монографии [65]. Гладкая поверхность ТМ дает возможность эффективно регенерировать мембрану тангенциальным или обратным потоком, поддерживая среднюю производительность практически на постоянном уровне. Исследованы закономерности забивания пор при очистке вод из природных водоемов. Показано, что выход фильтрата уменьшается с увеличением концентрации и уменьшением размера глинистых частиц, ростом концентрации гуминовых веществ, ростом содержания коллоидных частиц и при высоких концентрациях ионов кальция [66]. Отмечается, что поскольку большинство природных фаулантов несет отрицательный заряд, мембраны с одноименным зарядом поверхности меньше загрязняются и поддаются регенерации. Большая часть отделяемых веществ собирается на поверхности (см. рис. 1), в то время как каналы пор сохраняются свободными в течение долгого времени.

В заключение отметим, что свойства ТМ (малая толщина, оптическая прозрачность, регулируемые пористость, форма, размеры и ориентация пор) предоставляют особые возможности для наблюдения и изучения процесса сорбции частиц на поверхности и в порах в микро- и наномасштабе. Так, например, при получении асимметричных мембран методом одностороннего травления наличие малых примесей в исходных реагентах может приводить к образованию наночастиц осадка (см. рис. 2). Зарождение и развитие нанокристаллов в устьях пор можно наблюдать при помощи растровой электронной микроскопии высокого разрешения [67].

Методом флуоресцентной наноскопии измерено распределение числа наночастиц по длине каналов пор в полипропиленовой ТМ [68]. Чувствительность метода позволяет распознавать отдельные наночастицы размером $\sim 10 \text{ нм}$ и определить число прилипших к стенкам пор частиц на всей глубине мембраны (10 мкм), без ее разрушения. Такая техника может быть полезна при изучении задержки частиц по конкурирующим механизмам, когда стоит вопрос об оценке роли конвекции и диффузии частиц, загрязняющих поверхность мембраны [69, 70]. Применение ТМ в этих исследованиях позволяет лучше понять причинно-следственные связи между фаулингом на микро- и макроуровне и динамикой фильтрации.

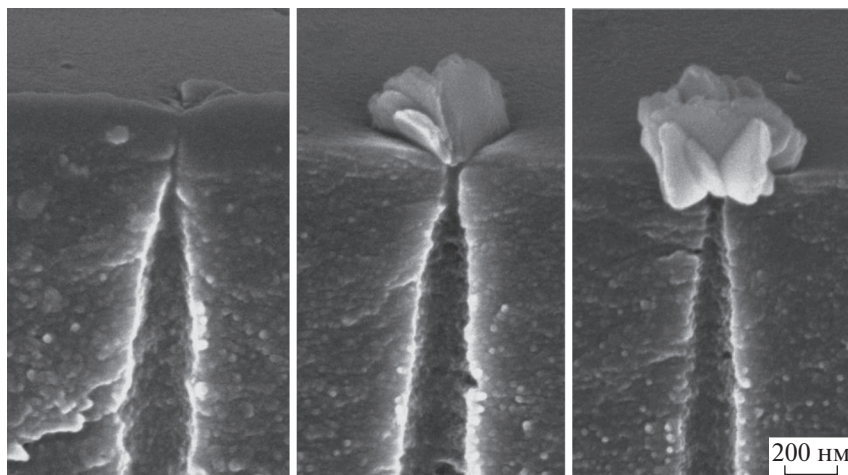


Рис. 2. Зарождение и развитие наночастиц осадка гидроксида магния при асимметричном травлении треков в ПЭТФ пленке [67].

2. ФАУЛИНГ В ПРОЦЕССАХ ОБРАТНОГО ОСМОСА

Отложения минеральных солей на поверхностях технологического оборудования и биообращание представляют серьезную инженерную проблему при обессоливании морской воды и обработке производственных сточных вод с применением обратного осмоса [71–73]. Ежегодные затраты на устранение отложений только в опреснительных установках в настоящее время составляют 9 млрд долларов в США, 3 млрд в Японии и 0.8 млрд в Великобритании [74]. По месту локализации отложения можно подразделить на внешние (отложения на поверхности мембраны со стороны питающей воды) и внутренние (отложения в порах мембран) [75]. Первый вид отложений как правило обратим и поддается удалению в процессе химической очистки, тогда, как второй вид рассматривается как необратимый [76]. Он менее изучен, но природа этих явлений близка. Понятие внутренних отложений включает в себя не только закупорку пор, но также всевозможные изменения самой мембраны, в первую очередь уменьшения объема пор [75].

Составы внешних отложений весьма разнообразны, и зависят от состава питающей воды. Их классифицируют, выделяя следующие четыре категории: твердые коллоидные частицы (изначально присутствуют в питающей воде и накапливаются на поверхности мембраны); органические макромолекулы, например — гуминовые кислоты (изначально присутствуют в питающей воде); малорастворимые неорганические соли, кристаллизующиеся в результате превышения порога растворимости; и биологические отложения, представленные микроорганизмами, водорослями и т.д. [75, 77].

Коллоидные, органические и биологические компоненты отложений могут быть устранены на

стадии предварительной обработки питающего раствора [78–81]. Наиболее серьезную проблему представляют отложения неорганических солей. Они обычно образуются в установках высокого давления в результате перехода изначально ненасыщенных водных растворов (исходный питающий раствор) в пересыщенное состояние, поскольку в процессе обратного осмоса объем питающего раствора уменьшается в зависимости от производительности установки в 5–10 раз. При этом для многих неорганических солей, предел растворимости может оказаться превышенным, и в результате они выделяются в виде кристаллического осадка, как в объеме раствора, так и на поверхности мембран. К таким фаулантам относятся главным образом карбонаты, сульфаты, фосфаты и силикаты кальция, бария и магния [73–75].

Механизм фаулинга неорганическими отложениями предполагает два альтернативных пути: формирование зародышей фазы малорастворимой соли в объеме раствора по достижении состояния пересыщения; и образование зародышей непосредственно на поверхности мембраны. В первом случае возможен как гомогенный механизм спонтанного формирования зародышей, так и образование их на примесях твердых частиц (кварц, силикаты, гидроксо/оксиды железа и т.д.), обычно присутствующих в морской, артезианской и даже питьевой воде (гетерогенный механизм) [82]. Далее следует фаза роста кристаллов, их агрегация и осаждение на поверхности мембраны в виде рыхлого, постепенно уплотняющегося осадка. При изначальном образовании фауланта на неоднородностях поверхности мембран он образует плотное покрытие, что приводит к закупорке пор мембраны [75]. При этом большинство авторов не исключают смешанный характер формирования неорганических отложений: взаимное наложение

процессов образования наростов малорастворимых солей непосредственно на поверхности мембраны, и осаждения на поверхность крупных частиц этой же фазы, сформировавшихся в объеме ретентата [72, 75]. Возможность достоверного отнесения механизма формирования к тому или иному типу является предметом дискуссий [71–75].

Наиболее распространенными методами снижения негативных последствий солеотложений являются: обработка питающей воды; изменение условий фильтрации и самих фильтрующих элементов; и введение ингибиторов солеотложений (антискалантов) [76]. Первый подход предполагает предварительную обработку питающей воды, направленную на максимальное снижение содержания и содержания взвешенных твердых микропримесей [75, 80, 83]. Он предполагает коагуляцию коллоидов (уменьшается содержание железа, кремния и микроорганизмов), ионный обмен (снижает щелочность, но весьма дорог) и подкисление рабочих растворов до pH 5–7 (повышается растворимость карбоната кальция). Второй подход предусматривает оптимизацию режима работы установок обратного осмоса [75, 83]. В частности, самый простой способ связан с уменьшением степени концентрирования ретентата до уровня, не превышающих растворимость осадкообразующих солей. Однако, эта мера далеко не всегда оказывается экономически оправданной. Возможна также смена направления фильтрации с периодом меньшим, чем время индукции формирования осадка. Также полезной является деминерализация ретентата на промежуточных стадиях обессоливания при двухстадийной схеме работы установки обратного осмоса [75]. Наконец, значительные усилия предпринимаются по поиску оптимальных способов модификации поверхности мембран с целью снижения вероятности зародышеобразования осадков на их поверхности [84, 85].

Однако, наиболее распространенным подходом является применение ингибиторов солеотложений (антискалантов, антيناкипинов) [86–88]. Этим термином обозначают широкий круг веществ, задерживающих течение физико-химических процессов фаулинга. Применительно к солеотложениям это понятие подразумевает реагенты субстехиометрического воздействия. Они эффективны при мольных соотношениях ингибитор/малорастворимая соль от 1 : 100 до 1 : 1000 и более. Антискаланты этого типа не подавляют осадкообразования, а лишь смещают момент выделения фауланта, что позволяет существенно увеличить межпромывочные периоды технологического оборудования [87].

Разработан и промышленно выпускается широкий ассортимент этих реагентов. В настоящее время его основу составляют производные фос-

фовых кислот (нитрилотрис(метиленфосфоновая кислота), АТМР; 2-Фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, РВТС) и различные модификации поликарбоксилатов (полиакрилаты, ПА; поликарбокисульффонаты). Объем мирового рынка антискалантов в стоимостном отношении составляет 4–5 млрд долларов США, а в натуральном выражении – сотни тысяч тонн/год [89]. Однако, накопление фосфонатов в ретентате порождает проблемы их выделения из концентратов установок обратного осмоса и последующей утилизации [90–92], поскольку они не подвержены биodeградации. Полиакрилаты и поликарбокисульффонаты также плохо поддаются биоразложению в окружающей среде. В связи с этим активно разрабатываются биоразлагаемые антискаланты (полиаспартаты, полисукцинаты, полималеаты) [74, 93, 94]. Они дороже, и зачастую несколько уступают фосфонатам по эффективности, но зато получается экономия на утилизации.

Механизмы действия ингибиторов в водооборотных системах и системах обратного осмоса весьма разнообразны, и остаются, несмотря на многолетний успешный опыт применения, до настоящего времени предметом дискуссий [72, 74, 75, 87, 95–97]. Для процессов в объеме питающего раствора большинство авторов предполагает гомогенный механизм [32, 73, 75, 76], согласно которому молекула ингибитора присоединяется либо к первичному кластеру ионов, образующих осадок, либо к зародышу кристалла, тормозя их рост. В первом случае должен наблюдаться так называемый “пороговый эффект”. Согласно классической теории зародышеобразования, кластеры, не достигшие “критического” размера (от 1 до 40 нм), термодинамически неустойчивы и должны довольно быстро распадаться. По мнению ряда авторов молекула ингибитора, присоединяясь к такому кластеру, предотвращает его рост и не дает достичь критических размеров [87]. Такой кластер распадается, а молекула ингибитора высвобождается для присоединения к следующему. Переходя от одного кластера к другому, молекулы ингибитора тормозят весь процесс на субстехиометрическом уровне. Следует отметить, что экспериментально существование короткоживущих ассоциатов кластер-ингибитор пока никем не доказано, механизм препятствования ингибитора росту кластера непонятен, но данная гипотеза приобрела большую популярность.

Второй механизм предполагает присоединение ингибитора к зародышу кристалла, превысившему критические размеры. Он имеет косвенные экспериментальные подтверждения. Согласно этой гипотезе, молекулы ингибитора необратимо сорбируются отдельными центрами роста зародыша, превысившего критические размеры (ребра, грани, дефекты и т.д.) и блокируют его рост [87, 93, 94]. В этом случае небольшое количество ин-

гибитора также вызывает задержку роста на субстехиометрическом уровне, но в отличие от предыдущего варианта, ингибитор расходуется. Этот эффект подтвержден многочисленными наблюдениями искажения формы кристаллической решетки кристаллов кальцита и гипса (изменение морфологии кристалла), выделенных в присутствии ингибитора, по сравнению с холостыми опытами, а также сорбцией ингибитора на поверхности кальцита и гипса [87]. В ряде случаев, присутствие ингибитора приводило к изменению кристаллической формы осадка. Например, вместо кальцита начинал выделяться ватерит.

Понимание места и роли антискаланта существенно изменилось с появлением флюоресцентных ингибиторов [32, 96, 97]. Это позволило выяснить места локализации ингибитора в процессе формирования отложений, и существенно уточнить теорию действия антискалантов [32, 95–97]. Оказалось, что ингибитор может формировать собственную твердую фазу, не взаимодействуя с кристаллами малорастворимой соли, формирующей осадок. Показано, что помимо классического гомогенного следует рассматривать также неклассический вариант гетерогенного зародышеобразования в водной фазе на гетерогенных твердых примесях, которые становятся центрами зародышеобразования (“затравкой”). Согласно этим данным, ингибитор на первой стадии блокирует частицы нано/микропримесей, на которых формируются зародыши частиц фауланта.

3. ФАУЛИНГ МЕМБРАН В ТЕРМОГРАДИЕНТНЫХ ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ

Термоградиентные мембранные методы применяются для процессов обессоливания, выделения органических соединений из водных сред и разделения органических смесей [98–102]. Суть данного метода заключается в испарении легко-

летучих компонентов из исходного, горячего раствора через газовый зазор с последующей конденсацией на холодной поверхности (твердая поверхность или жидкая фаза). Движущая сила процесса определяется, в первую очередь, температурным градиентом между поверхностью испарения и конденсации. Применение мембран в качестве границы раздела фаз позволяет осуществлять процесс конденсации в непосредственной близости от испаряющей поверхности (несколько миллиметров и менее) и, таким образом, достигать высоких массообменных характеристик при использовании бросового тепла (50–80°C). В зависимости от типа используемых мембран существует два типа термоградиентных методов разделения – мембранная дистилляция (пористые мембраны) и термопервапорация (непористые мембраны). В случае мембранной дистилляции (рис. 3а–3в), пористая мембрана выступает в качестве неселективной границы раздела фаз, обеспечивая развитую поверхность испарения и независимость потоков горячего и холодного растворов. В термопервапорации (рис. 3г), где используются непористые мембраны, селективность разделения, например, водно-органических смесей, определяется, в том числе, селективностью сорбции и диффузии компонентов через мембрану. В сравнении с термопервапорацией (ТПВ), процесс мембранной дистилляции (МД) получил наибольшее распространение и промышленную реализацию.

Важным преимуществом МД в сравнении с наномембранами процессами опреснения воды (нанофильтрация, обратный осмос) является менее выраженное влияние солености воды на транспорт воды, что позволяет концентрировать солевые растворы вплоть до их насыщения и выпадения соли в осадок (т. н. мембранная кристаллизация). В то же самое время, смачивание пор, фаулинг мембран в ходе длительной эксплуатации МД ограничивает ее широкое применение [103]. Как правило, в

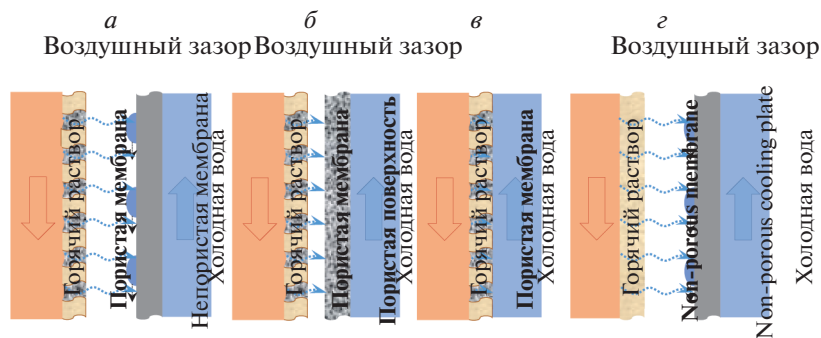


Рис. 3. Термоградиентные мембранные процессы разделения: а) мембранная дистилляция с воздушным зазором (air-gap membrane distillation), б) мембранная дистилляция с воздушным зазором и мембранной конденсирующей поверхностью (air-gap membrane distillation with membrane condenser), в) мембранная дистилляция прямого контакта (direct contact membrane distillation), г) термопервапорация (thermopervaporation).

большинстве сточных вод содержатся вещества, приводящие к засорению пор мембраны, такие как гуминовая кислота, биомасса, маслянистые вещества, кислоты и поверхностно-активные вещества [104, 105]. Например, при обессоливании с использованием мембраны на основе поливинилденфторида (ПВДФ) добавление к раствору хлорида натрия додецилбензолсульфоната натрия (10 г/кг) приводит к снижению потока пермеата и резкому увеличению электропроводности пермеата (с 5 до 1400 мкС/см) [106]. Введение в солевой раствора сырой нефти на уровне 0.05% приводит к загрязнению мембран и десятикратному снижению потока в течение первых двух часов работы [104].

В настоящее время рассматривается несколько направлений решения проблемы фаулинга мембран в МД за счет модификации их поверхности [107–109], включая создание супергидрофобных [110–112], гидрофильно-гидрофобных мембран (т. н. “Янус” структура) [104, 109, 113, 114] и омнифобных мембран [115, 116]. Например, обработка коммерческой ПВДФ мембраны плазмой CF_4 позволила увеличить угол контакта с водой до 162.4° , что привело к увеличению потока воды на 30% и задерживанию солей на 99.98% [110]. Другие подходы, включая структурирование поверхности мембраны [112, 117–119], нанесение покрытия из наночастиц [120, 121], выращивание наноигол из оксида титана [122], продемонстрировали, что супергидрофобные и омнифобные поверхности действительно способны обеспечить стабилизацию характеристики процесса МД во времени. Для объяснения снижения засорения и снижения осадкообразования при эксплуатации таких мембран была недавно разработана модель скольжения по поверхности мембраны [112]. Согласно данному подходу, предполагается, что рельеф и гидрофобные свойства поверхности мембраны обеспечивают такой профиль скоростей, когда скорость движения жидкости на поверхности мембраны отлична от нуля. Таким образом, загрязняющие вещества и зародыши кристаллов будут уноситься потоком жидкости, препятствуя их отложению на поверхности мембраны. Стоит отметить, что мембраны с различной гидрофильностью поверхностей (“Янус” структура) могут превосходить супергидрофобные и омнифобные мембраны как по устойчивости к смачиванию, так и к загрязнению маслом [104, 109, 113, 114].

Несмотря на достижения по разработке высокостабильных мембран для МД, долговременная работа мембраны все еще является сложной задачей для процессов очистки воды с высокой соленостью и/или в присутствии органических фаулантов и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Так, пилотные испытания показали эффективность очистки мембран на работу МД установки, но это не препятствовало повторному фаулингу

мембран [123]. Моделирование процесса концентрирования и выделения лития из геотермальных вод (комбинация мембранной дистилляции и экстракции) показало, что ухудшение характеристик мембран из-за фаулинга играют решающую роль в производительности всей системы. Так, снижение показателя восстановления потока испаряемой в МД воды после промывки мембран с 99 до 95% увеличивает частоту замены мембранных модулей в 5 раз [124]. Основные проблемы процесса мембранной дистилляции (смачивание пор мембраны, засорение, осадкообразование и скрытые потери тепла) могут быть решены с помощью нового способа организации термогradientного мембранного процесса разделения, когда пористая мембрана используется в качестве конденсирующей поверхности, а горячий исходный раствор подается на непористую испаряющую поверхность [125].

Процесс термопервапорации чаще всего применяли для выделения летучих органических соединений из сточных вод и ферментационных смесей. Ферментационный раствор обычно представляет собой сложную смесь, где помимо целевых продуктов может содержаться широкий спектр ингибирующих соединений [126]. Важно отметить, что такие химические вещества, как органические кислоты, фураны, фенольные и нелетучие соединения, ингибируют процесс ферментации, а также могут значительно повлиять на разделительные свойства мембран [127]. Так, например, сорбция органических кислот (уксусная, масляная, янтарная кислоты и др.) приводит к гидрофилизации и снижению транспортных характеристик мембран [127–129]. Можно наблюдать более сильный блокирующий эффект, вызывающий резкое снижение потока при первапорации в присутствии низколетучих соединений, таких как глицерин или длинноцепочечные жирные кислоты (например, стеариновая кислота, пальмитиновая кислота) [128, 130].

Показано, что мембраны, применяемые для вакуумной первапорации, могут быть успешно регенерированы путем их периодической промывки водным раствором бутанола [131]. Недостатком этого подхода является необходимость в периодической замене ферментационной смеси фазой, обогащенной органическими веществами. Таким образом, некоторые органические соединения, которые остались после регенерации, возвращаются обратно в ферментационную смесь. Недавно была предложена новая концепция разделения ферментационных смесей с помощью термопервапорации, совмещенной с сорбцией органических компонентов, когда мембрана выполняет двойную функцию — разделительной мембраны и сорбента [132]. Летучие соединения непрерывно испаряются через мембрану, в то время как низколетучие соединения накаплива-

ются мембраной во время ТПВ разделения и периодически удаляются путем экстракции *in situ* фазой пермеата, богатой органическими веществами.

4. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЯВЛЕНИЯ ФАУЛИНГА В СИСТЕМАХ С ИО МАТЕРИАЛАМИ: ХАРАКТЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МЕХАНИЗМЫ

Ионообменные смолы, волокна, мембраны отличаются от мембран, применяющихся в баромембранных процессах (МФ, УФ, НФ и ОО) существенно более высокой концентрацией фиксированных групп. Последние могут иметь положительный (аниониты) или отрицательный (катиониты) электрический заряд. Высокая концентрация фиксированных групп обуславливает сильные электростатические взаимодействия компонентов перерабатываемых растворов с фиксированными группами ионообменных материалов. Эти взаимодействия в большинстве случаев оказывают решающее влияние на фаулинг в ионообменных и сорбционных процессах очистки и разделения веществ, в том числе в мембранных био-реакторах, процессах диализа и обратного электродиализа. Явления фаулинга, характерные для ионного обмена, имеют место и в других процессах с участием ионообменных материалов и мембран (мембранные сенсоры, электродиализ, емкостная деионизация, топливные элементы). Однако в каждом из случаев имеется своя специфика, в частности, наличие внешнего электрического поля вносит существенные особенности в механизм и кинетику протекания фаулинга.

Ниже рассмотрены характерные взаимодействия ионообменных материалов с фаулянтами, которые присущи всем видам такого рода материалов – смолам, гранулятам, мембранам.

Электростатические взаимодействия определяются величиной обменной емкости ионообменных материалов и электрическим зарядом, который фаулянт имеет в растворе или приобретает при проникновении во внутренний раствор смолы или мембраны. От знака и величины этого заряда зависит, соответственно, отравление поверхности или объема ионообменного материала. Подавляющее большинство фаулянтов (аминокислоты, многоосновные карбоновые и неорганические кислоты, белки, антоцианы и др.) являются амфолитами, то есть веществами, которые вступают в реакции протонирования-депротонирования с водой. Поэтому электрический заряд этих соединений зависит от их констант кислотной диссоциации, K_a , и от pH среды. Белки и пептиды, которые являются компонентами молока, сыворотки, крови животных, демонстрируют еще более сложное поведение, потому что в состав

каждого из них входит несколько аминокислот со своими собственными константами диссоциации аминокислотных групп и карбоксильных групп. Базинэ с сотрудниками [133] установили, что пептиды, которые характеризуются высоким молекулярным весом, в основном накапливаются на поверхности ионообменных материалов. Они не проникают в поровое пространство мембраны в силу ситового эффекта. Характер электростатических взаимодействий с ионообменным материалом определяется значением pH раствора, граничащего с ионообменным материалом. Например, адсорбция поверхностью катионообменной мембраны или смолы монослоя белков (пептидов) наиболее вероятна в кислых растворах [134] ($\text{pH} < 2$) благодаря протонированию аминокислотных групп ($\text{p}K_a \approx 4$) и приобретению поверхностью белка положительного заряда. В щелочном растворе (pH 10) белок приобретает отрицательный заряд вследствие диссоциации карбоксильных групп ($\text{p}K_a \approx 10$) и отталкивается от одноименно заряженной поверхности катионита.

Активными фаулянтами являются анионы гуминовых кислот и поверхностно-активные вещества, имеющие отрицательный заряд. Так, в работах [135, 136] показано, что додецилбензолсульфонат натрия, отравляет анионообменные мембраны, но не взаимодействует с катионообменными мембранами. Гуматы могут осаждаться на поверхности анионообменных мембран [135, 137] и смол [138]. Отмечено [137], что высокоосновные аниониты при поглощении фульвокислот, содержащих карбоксильные группы, приобретают амфотерные свойства.

Ряд исследователей [139, 140] также отмечает, что pH внешнего раствора в значительной мере влияет на сорбцию полифенолов ионообменными смолами благодаря усилению или подавлению электростатических взаимодействий между фаулянтами и ионообменными материалами. Следует заметить, что аминокислоты, анионы многоосновных органических кислот, антоцианы и другие низкомолекулярные фаулянты, электрический заряд которых зависит от pH среды, могут не только накапливаться на поверхности, но и проникать внутрь ионообменных материалов [141, 142], меняя при этом свой электрический заряд. Изменение заряда вызвано тем, что pH внутреннего раствора катионитов и анионитов сдвинут, соответственно, в кислую и щелочную область по сравнению с внешним раствором [143, 144]. Причиной этого сдвига является доннановское исключение коионов [145, 146]: ионов гидроксила (катионит) или протонов (анионит), которые являются продуктами реакций протонирования-депротонирования молекул воды и других амфолитов. Например, во внешнем растворе с pH 6 антоцианы не имеют электрического заряда [144].

При pH 4, которое устанавливается внутри катионообменной смолы КУ-2-8, они, в основном остаются нейтральными молекулами и не участвуют в электростатических взаимодействиях с отрицательно заряженными сульфатными группами. Внутри анионообменных смол антоцианы становятся однозарядными (АВ-17-8) анионами [144] и вступают в электростатические взаимодействия с положительно заряженными фиксированными группами. Результатом такого взаимодействия является двукратное увеличение сорбции антоцианов смолой АВ-17-8 по сравнению с КУ-2-8 [144]. Аналогичные явления приводят к фаулингу не только катионообменных [142], но и анионообменных мембран [147, 148] при электродиализной переработке соков и вин.

Кроме электростатических взаимодействий, явление фаулинга в системах с ионообменными материалами определяется также ион-дипольными, диполь-дипольными и гидрофобно-гидрофобными π - π (стэкинг) взаимодействиями. Такие взаимодействия материала с фаулантами присущи также и слабозаряженным (ОО, НФ, трековые мембраны) или незаряженным (УФ, МФ) мембранам.

π - π взаимодействия в основном имеют место, если и фаулант и ионообменный материал относятся к ароматическим соединениям [139, 141]. Наличие таких взаимодействий, приводящих к отравлению ионообменных материалов в растворах ароматических аминокислот и альдегидов, подтверждено методом ИК-спектроскопии как для катионообменных, так и для анионообменных материалов [149]. Гидрофобные π - π взаимодействия дают существенный вклад в фаулинг, когда фаулантами являются полифенолы (антоцианы, ванилин, проантоцианины, катехины и др.), составляющие важную часть многих пищевых жидких сред (соки, вина, чай и др.) [142, 148]. Значимость π - π взаимодействий иллюстрирует тот факт, что концентрация антоцианов в ароматической смоле КУ-2-8 в 10 раз выше их концентрации в растворе [144], хотя как в растворе, так и в смоле антоцианы присутствуют в незаряженной форме при выбранном pH раствора (pH 6). Аналогичные результаты получены в работах [139, 150], где авторы отмечают рост сорбции антоцианов и других полифенолов при переходе от алифатической к ароматической полимерной матрице ионообменных смол и мембран.

Наличие двух плато на кинетических и равновесных изотермах сорбции [144, 151] и результаты обработки этих изотерм с использованием модели, обзор которых сделан в работе [152], позволяют говорить о полимолекулярной адсорбции этих веществ, вызванной π - π взаимодействиями ароматических фаулантов с материалом смолы или друг с другом [139, 142, 151]. Димеры, триме-

ры и полимеры проантоцианидинов могут формироваться непосредственно в порах катионообменных мембран, находившихся в контакте с вином или клюквенным соком [30, 142]. Чем тоньше ионообменная мембрана, и чем больше мезо- и макропор она содержит, тем быстрее идет процесс отравления ее объема [142]. Высокомолекулярные полифенолы в основном проникают вглубь ионообменной мембраны через макропоры между гранулами ионообменной смолы и инертным связующим, а также через протяженные макропоры между ионообменным материалом и армирующей тканью (если таковая имеется). Мембраны, имеющие более низкую обменную емкость, быстрее теряют ее в результате экранирования фиксированных групп фаулантами [142].

Ион-дипольные (водородные связи) и диполь-дипольные (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия характерны для фаулантов и ионообменных материалов, которые имеют кислород-содержащие полярные (гидроксильные, карбоксильные, фосфоновые, сульфоновые и др.) группы и водород в составе фиксированных групп (первичные и вторичные амины) или алифатических цепей (материалы типа PA, PVC, nylon, etc.) [139, 150, 153]. Так, алифатическая анионообменная смола ЭДЭ-10П сорбирует на 30% полифенолов больше, чем ароматическая катионообменная смола КУ-2-8 при pH 3 внешнего раствора [144]. Согласно [133], именно водородные связи и диполь-дипольные взаимодействия являются основной причиной образования многослойных белковых структур на поверхности катионообменных мембран, если перерабатываемые растворы имеют pH близкий к 6, т.е. в условиях, когда электростатические взаимодействия между белками и фиксированными группами мембраны отсутствуют.

Образование коллоидных частиц и биофаулинг. Способность аминокислот, ПАВ, гуминовых кислот, белков и полифенолов к участию практически во всех перечисленных видах взаимодействий друг с другом и с матрицей ионообменных материалов предопределяет образование коллоидных частиц в порах мембран и на их поверхности [28]. Например, полифенолы образуют высокомолекулярные коллоидные системы с карбоновыми кислотами, аминокислотами, полисахаридами, а также с неорганическими катионами Ca^{2+} и Fe^{3+} [154]. Причем катиониты, которые могут содержать достаточно высокие концентрации Ca^{2+} и Fe^{3+} , имеют более благоприятные условия для формирования коллоидных частиц по сравнению с анионитами, для которых эти катионы являются коионами. Необратимый фаулинг коллоидами силикатов [155] и комплексами боратов с органическими веществами [156] имеет место при pH 6–8 и pH > 9 соответственно, вследствие приобрете-

ния ими отрицательного заряда и взаимодействия с положительно заряженными фиксированными группами анионообменных мембран. Обзор, посвященный фаулингу ионообменных мембран различными коллоидами, дан в [157].

Биофаулинг начинается с прикрепления микробных клеток к поверхности мембран благодаря гидрофобным и электростатическим взаимодействиям. Росту и размножению микроорганизмов способствует наличие аммониевых и фосфоновых фиксированных групп мембран, которые являются питательной средой для микроорганизмов. Этому способствуют также наличие питательных веществ в перерабатываемых растворах и/или в органических фаулантах, уже присутствующих на поверхности мембран [158]. Высокая шероховатость поверхности ионообменных материалов способствует закреплению на ней микроорганизмов и высокомолекулярных органических веществ [28].

Растяжение полимерной ионообменной матрицы. Появление в порах ионообменных материалов сильно гидратированных анионов органических и неорганических многоосновных кислот [159] и/или коллоидных частиц [30, 148] приводит к увеличению в них доли связанной воды и, соответственно, к росту осмотического давления [145]. Этот рост является причиной растяжения эластичной полимерной матрицы и увеличения размера пор мембран [159]. В случае использования случайно сшитых полимеров растяжение эластичной полимерной матрицы нередко сопровождается не только увеличением толщины ионообменных мембран, но и их разрушением [148, 160].

Длительный контакт с гидрофобными фаулантами, напротив, может привести к уплотнению ионообменной матрицы. Например, Васильева с соавторами [161] наблюдали сокращение размеров пор, уменьшение толщины и уплощение поверхности профилированных катионообменных мембран, использовавшихся для диализной и электродиализной переработки растворов, содержащих аминокислоты – фенилаланин.

5. ФАУЛИНГ В ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

В ряде процессов с ионообменными мембранами внешняя разность потенциалов не прикладывается, но градиент диффузионного потенциала может возникать вследствие переноса заряда ионами. Такая ситуация возникает при диффузионном разделении ионов в процессах доннановского диализа [162], диффузионного диализа [163], а также при получении энергии при смешении соленой и пресной воды (обратный электро-

диализ (ОЭД) [164]). Из-за отсутствия внешней разности потенциалов фаулинг в диффузионных процессах обычно слабее и с ним легче справиться по сравнению с таковым при электродиализе, где для удаления отложившихся на мембранах неорганических или органических заряженных веществ часто применяется смена полярности тока или частые циклы химической очистки (см. раздел 6). Ниже приводится краткий обзор недавних работ, в которых описаны основные причины, приводящие к фаулингу. Дополнительную информацию можно найти в обзорах [6, 165–167].

5.1. Обратный электродиализ

Мембранный пакет ОЭД, по сути, представляет собой проточную батарею, функционирующую благодаря градиенту концентрации соли, в которой катионы и анионы диффундируют в противоположных направлениях, из более соленой (например, морская вода) в пресную (например, речную) воду. Проходя через мембраны, катионы и анионы попадают в камеру с пресной водой [6]. При этом на каждой ионообменной мембране генерируется разность потенциалов, суммируясь в напряжение пакета.

При исследовании работы диализатора Вермаас и др. [168] показали, что даже после предварительной фильтрации воды, на анионообменных мембранах формировались отложения, состоящие из остатков диатомовых водорослей и глинистых минералов, тогда как на катионообменных мембранах образовывался минеральный осадок. В результате этого мощность установки снизилась на 40% уже в первый день исследования. При работе ОЭД без предварительной обработки воды, Павловский и др. [169] наблюдали постепенное загрязнение анионообменных мембран, вызванное гуминоподобными веществами. Наиболее интенсивное развитие фаулинга наблюдается у входов в каналы мембранного пакета. Исследования установок ОЭД при длительной работе с природными солевыми растворами можно найти в публикациях [170–173].

Авторы [174] отметили, что влияние неорганических отложений на мощность установок ОЭД оказалось значительно меньше, чем для органических веществ. Интенсивность фаулинга сильно зависит не только от содержания органических фаулантов, но и от их свойств, таких как размер молекулы, гидрофобность, ароматичность и заряд. Авторами [172] продемонстрировано, что высокое влагосодержание анионообменных мембран облегчает сорбцию гуминовой кислоты за счет ее более легкого проникновения в полимерную матрицу. В недавнем исследовании [175] показано, что снижение мощности стэка ОЭД на 25% обусловлено отложением частиц со средним диаметром 10 мкм. Визуализация с помощью

конфокальной лазерной сканирующей микроскопии подтвердила, что роль биофаулинга менее значима по сравнению с воздействием взвешенных частиц.

Изучена возможность использования в ОЭД сточных вод в качестве разбавленного солевого раствора после предварительной фильтрации [174, 176, 177]. В катодной камере были обнаружены отложения солей магния и кальция. Отмечено, что сточные воды приводят к более сильному фаулингу, чем морская вода [177]. При этом отрицательно заряженные органические фауланты были менее подвижными в мембране, чем незаряженные и положительно заряженные.

В связи с фаулингом мембран удельная мощность установок ОЭД обычно оказывается ниже коммерчески привлекательных значений (не ниже 2.2 Вт/м^2) [178, 179, 180]. Это определяет важность исследования процессов фаулинга в этих установках.

5.2. Доннановский диализ (ДД)

Разделение при ДД основано на встречной диффузии двух или более ионов через ионообменную мембрану [162]. Процесс ДД подходит для смягчения воды, извлечения или концентрирования следовых количеств аналитов, ценных или опасных ионов [181, 182]. Потоки ионов при ДД оказываются ниже, чем при ЭД, но заметно ниже и его энергопотребление и селективность.

В [183] был разработан гибридный процесс ДД-коагуляции, направленный на удаление арсенатов из питьевой воды. Показано, что использование в качестве коагулянта ионов алюминия более эффективно предотвращает образование минерального осадка на анионообменных мембранах, чем в случае ионов железа. Образование гипса преобладало на поверхности гомогенной катионообменной мембраны CMV [184, 185], в то время как в случае МК-40, минеральный осадок был обнаружен в основном внутри мембраны. При этом влияние внутреннего отложения на характеристики мембраны оказалось более серьезным, чем отложения на поверхности. Вместе с тем было показано, что катионообменные мембраны менее подвержены минеральному осадкообразованию, чем анионообменные.

Авторы [186] исследовали формирование бактериальной биопленки при доннановском диализе. Они обнаружили, что биофаулинг снижает диффузионный транспорт противоионов в основном в случае гетерогенных анионообменных мембран из-за предпочтительной адсорбции отрицательно заряженных компонентов на функциональных группах, имеющих противоположный заряд. Из-за наличия четвертичных аммониевых групп, обладающих бактерицидным действием, на

поверхности этих мембран более интенсивно осаждались мертвые клетки *Pseudomonas aeruginosa*.

5.3. Диффузионный диализ

Диффузионный диализ обычно используется для очистки или извлечения неорганических кислот или оснований. Из-за высоких значений pH фаулинг органическими веществами и биофаулинг обычно не вызывают особых проблем. Однако в некоторых случаях образование минеральных осадков может быть значительным, поэтому желательно использовать предварительную обработку растворов. Известным примером является извлечение NaOH методом диффузионного диализа из растворов, применяемых для травления алюминия [163]. В этом случае образования отложений на мембране из-за осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно избежать, подключив к модулю диффузионного диализа кристаллизатор $\text{Al}(\text{OH})_3$. Эффективность прямой переработки отходов производства TiO_2 с помощью диффузионного диализа существенно снижается из-за фаулинга АОМ [187]. Однако очень эффективной оказалась предварительная обработка с применением микрофильтрации для удаления TiO_2 из отработанной кислоты.

Основная современная тенденция состоит в том, чтобы интегрировать диффузионный диализ с другими процессами с целью улучшения его производительности и минимизации проблем, связанных с минеральным осадкообразованием. Извлечение и кобальта и никеля из сточных вод металлургической промышленности достигается за счет интегрирования процессов диффузионного диализа, осаждения гидроксидов алюминия, железа или хрома и селективной экстракции $\text{Co}(\text{II})$ с образованием обогащенного электролита [188]. Непрерывная регенерация промышленных травильных растворов с помощью комплексной установки с включением диффузионного диализа, мембранной дистилляции и осаждения целевых металлов позволяет свести к минимуму образование отходов и реализовать замкнутый цикл, повышающий экологию гальванической промышленности [189].

6. ФАУЛИНГ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Электродиализ, электродеионизация и емкостная деионизация осуществляются в условиях протекания через ионообменные мембраны электрического тока. Наличие внешнего электрического поля приводит к нескольким усиливающим фаулинг эффектам, которые не имеют места в процессах ионного обмена. Таких основных эффектов два — это концентрационная поляризация и сдвиг pH растворов, находящихся в контакте с мембранами.

6.1. Причины усиления фаулинга при электродиализе

Концентрационная поляризация выражается в снижении концентрации электролита на отдающей стороне и значительном (до 2-х раз) увеличении этой концентрации на принимающей стороне анионо- и катионообменных мембран. Результатом этого увеличения часто является превышение произведения растворимости малорастворимых солей, которое вызывает осадкообразование в камерах концентрирования электродиализаторов [190]. Применение интенсивных токовых режимов во многих случаях сопровождается генерацией ионов H^+ , OH^- на границах мембрана/обедненный раствор [191, 192]. Это приводит к подщелачиванию раствора у поверхности катионообменной мембраны и его подкислению у поверхности анионообменной мембраны в каналах обессоливания электродиализаторов. Напротив, в камерах концентрирования раствор подкисляется у поверхности катионообменной мембраны и подщелачивается у поверхности анионообменной мембраны. Результатом повышения pH раствора является образование осадков гидроксидов щелочноземельных и переходных металлов. Осадки образуются не только в камере концентрирования (на поверхности анионообменной мембраны [190, 193]), но и в камере обессоливания (на поверхности катионообменной мембраны [191, 193, 194]). В последнем случае осадок формируется несмотря на низкую концентрацию иона металла, что компенсируется сравнительно высокой концентрацией ионов OH^- .

В случае водных сред, содержащих белки (молочная сыворотка), сдвиг pH приводит к изменению заряда молекул белка [133]. Например, протонирование белка казеина молочной сыворотки, находящегося в форме растворимого аниона, вызывает образование нерастворимой незаряженной формы этого белка. Такой процесс приводит к появлению слоя белка на поверхности анионообменной мембраны, являющейся источником H^+ ионов в интенсивных токовых режимах [195]. Возможно также, что в результате протонирования поверхность молекул белка приобретает положительный заряд. В этом случае может наблюдаться снижение фаулинга и даже растворение уже образовавшейся пленки белка на поверхности мембраны [191].

Растворение уже сформировавшегося осадка возможно также при кратковременном выключении электрического тока. Такой эффект возникает у поверхности катионообменной мембраны, на которой сформирован осадок карбоната кальция [196]. Это явление может быть вызвано выбросом (после выключения тока) из катионообменной мембраны протонов, которые сорбировались мембраной вследствие генерации H^+ , OH^- ионов в условиях протекания тока.

Известно [192, 197, 198], что гидроокиси щелочноземельных и переходных металлов участвуют в реакциях протонирования-депротонирования и интенсифицируют генерацию H^+ , OH^- ионов. Поэтому появление на поверхности мембран даже небольшого количества таких гидроокисей резко усиливает осадкообразование на границах катионообменной мембрана/обедненный раствор и анионообменная мембрана/обогащенный раствор [192, 198]. Авторы [199] обнаружили, что после осаждения на поверхности катионообменной мембраны смеси гидроксида магния и кальция генерация H^+ , OH^- ионов усиливается по сравнению с исходной мембраной. Однако появление поверх этой смеси плотной пленки карбоната кальция предотвращает контакт гидроокисей с молекулами воды. В результате генерация H^+ , OH^- ионов ослабевает, а электроконвекция, способная препятствовать формированию осадка, усиливается.

Еще одной причиной увеличения скорости генерации H^+ , OH^- ионов является формирование биполярных границ, образованных фиксированными группами мембраны и противоположно заряженными группами высокомолекулярного фаулинга. Такое увеличение было зарегистрировано, например, при появлении слоя альбумина сывороточной крови (с отрицательно заряженными полярными группами) [200] на поверхности анионообменной мембраны (с положительно заряженными фиксированными группами). Аналогичный эффект имел место при биофаулинге [201] анионообменных мембран или адсорбции на их поверхности РНК [202, 203]. Усиление генерации H^+ и OH^- ионов объясняется наличием в нативных мембранах и РНК фосфонатных групп, каталитическая активность которых по отношению к реакции диссоциации воды является очень высокой [197, 198].

Электроконвекция является специфическим для электромембранных систем явлением, которое может противостоять фаулингу. Это явление подробно описано в обзорах [204, 205]. Оно проявляется в возникновении вихревых структур в обедненном растворе у поверхности ионообменных мембран в интенсивных токовых режимах. Степень развития электроконвекции зависит от электрического заряда поверхности [206], а также от характера ее электрической [207] и геометрической [208] неоднородности. Электрическую неоднородность можно сформировать путем чередования проводящих и непроводящих электрический ток участков на поверхности мембраны, геометрическую неоднородность — создавая волнистую/шероховатую поверхность. Кроме того, развитию электроконвекции способствует рост гидрофобности поверхности, который облегчает

проскальзывание жидкости вдоль границы ионообменная мембрана/раствор [204].

Фаулинг сильно гидратированными органическими фаулантами, как правило, приводит к увеличению гидрофильности и снижению электрического заряда поверхности ионообменных мембран, что вызывает снижение электроконвекции [147, 203]. Несмотря на это, островное распределение фаулантов создает электрическую неоднородность на поверхности, что в некоторых случаях может способствовать развитию электроконвекции [147].

6.2. Влияние фаулинга на транспортные характеристики ионообменных мембран

Основным проявлением фаулинга является снижение электропроводности ионообменных мембран. Этот эффект наблюдался после электродиализа растворов, содержащих аминокислоты, а также анионы многоосновных неорганических или органических кислот. Снижение электропроводности не является драматическим [141, 160] и может быть обратимым, если только на поверхности ионообменных мембран не образуется плотный слой белка или минерального осадка [209, 210]. Причиной снижения электропроводности ионообменных мембран чаще всего является воздействие фаулантов на их фиксированные группы, приводящее к уменьшению обменной емкости. Кроме того, возможно образование агломератов коллоидных частиц в порах мембран [148].

Поровое пространство мембраны может увеличиваться в результате растяжения полимерной матрицы при внедрении в нее сильно гидратированных ионов или вследствие ее разрушения агрессивными веществами в ходе промывки [148, 160]. Имеет место также деградация полимерных материалов в интенсивных токовых режимах в результате атаки ионов H^+/OH^- , генерируемых на межфазных границах мембран [160]. Тем не менее, при корректной эксплуатации электродиализных аппаратов, ионообменные мембраны остаются работоспособными в течение нескольких лет даже при переработке пищевых растворов (соки, вина, молочная сыворотка). Например, электропроводность анионообменных мембран Neosepta уменьшилась всего на 30%, а диффузионная проницаемость выросла на 25% после нескольких тысяч часов эксплуатации мембран в процессе электродиализной деминерализации молочной сыворотки [160]. В случае обессоливания полифенол-содержащих жидких сред (соки, вина) электропроводность снижается существенно быстрее [142, 211]. Селективность ионообменных мембран в результате фаулинга, как правило, снижается (это является следствием уменьшения

электропроводности и роста диффузионной проницаемости), хотя имеются и исключения.

6.3. Способы противодействия фаулингу

Традиционные способы противодействия фаулингу в основном базируются на использовании допредельных токовых режимов, чтобы предотвратить генерацию H^+ и OH^- ионов [212], а также на использовании реверсивного электродиализа [29], при котором периодически меняется направления тока и гидравлических потоков. Изменение направления плотности тока приводит к тому, что камера обессоливания становится камерой концентрирования и наоборот. Те области раствора, в которых наблюдалось превышение величины произведения растворимости, становятся областями обедненного в отношении солей раствора. Там, где имело место повышение рН раствора, после смены направления тока происходит снижение рН. Такой режим является весьма эффективным в отношении обратимых проявлений фаулинга: образования минеральных осадков, чувствительных к рН, а также имеющих электрический заряд коллоидов и органических веществ [29]. Однако чередование направления тока и потоков растворов усложняет технологическую схему электродиализной установки и ее управление. Кроме того, неизбежными становятся потери питающего раствора и продукта, иногда весьма дорогостоящего (соки, вина).

Другим способом борьбы с фаулингом является периодическая промывка мембранных пакетов химическими реагентами (окислители, кислоты, щелочи или органические растворители) [29, 148]. Применение этих методов сопряжено с появлением вторичных выбросов агрессивных веществ в окружающую среду, снижением производительности установки, увеличением потерь ценных компонентов, а также деградацией мембран.

В последние годы наметились новые тренды в решении этой проблемы. Среди них применение более “мягких” чистящих агентов (солевых и спиртовых растворов или смеси нескольких органических растворителей) [30, 142], а также энзимов [213], которые вступают в специфические взаимодействия с белками, полисахаридами и фенольными соединениями. Обзор традиционных и перспективных методов очистки мембран дан в [167].

Использование метатезисного электродиализа, в котором многозарядные катионы и многозарядные анионы оказываются в разных трактах обессоливания и концентрирования [214, 215], исключает саму возможность осадкообразования, предотвращая превышение произведения растворимости солей, образуемых многозарядными катионами и анионами. При переработке соков, вин, сы-

воротки бычьей крови, молочных сывороток и подобных жидкостей, которые содержат смесь высокомолекулярных и низкомолекулярных компонентов, в камеры обессоливания электродиализаторов вводят ультрафильтрационные мембраны [191]. Эти мембраны препятствуют осаждению высокомолекулярных веществ и коллоидных частиц на поверхности ионообменных мембран.

Применение мембран с алифатической ионообменной матрицей снижает сорбцию антоцианов, проантоцианинов и других полифенолов [142]. Использование мембран с гидрофобной поверхностью стимулирует развитие электроконвекции [196, 206], которая перемешивает раствор у поверхности мембраны, обращенной в камеру обессоливания. В результате начало генерации H^+ и OH^- ионов сдвигается в область более высоких скачков потенциала, а зародыши кристаллов осадков смываются током жидкости с поверхности мембран, снижая осадкообразование, например, в процессе электродиализной деминерализации молочной сыворотки. Одним из основных современных трендов является модификация ионообменных мембран, чтобы предотвратить или ослабить любые типы взаимодействий фаулантов с поверхностью мембран, а также уменьшить ее шероховатость и увеличить гидрофильность [216]. Для модификации поверхности чаще всего используют органические полиэлектролиты, функционализированные углеродные нанотрубки, наночастицы оксидов титана, кремния, железа и др. [216, 217]. В частности, появление на поверхности анионообменных мембран тонкой пленки с отрицательно заряженными фиксированными группами препятствует сорбции отрицательно заряженных фаулантов [217]. Наночастицы серебра или меди наносят на поверхность или вводят в объем ионообменных мембран [216, 218, 219], чтобы снизить биофаулинг.

Еще одним весьма перспективным методом предотвращения фаулинга мембран аминокислотами, белками, гуматами, лигнином, природными органическими веществами и осадками минеральных солей представляется использование пульсирующих электрических полей [191, 220, 221]. Это направление достаточно интенсивно развивается в последние годы. Чередование импульсов постоянного тока (скачка потенциала) с паузами, в течение которых электрический ток (скачок потенциала) отсутствует, позволяет снизить концентрационную поляризацию и стимулировать электроконвекцию при тех же энергозатратах. Антифаулинговая эффективность этого метода и оптимальные длительность и амплитуда импульсов тока зависят от типа фаулантов и структуры мембран [191].

7. ФАУЛИНГ В МЕМБРАННЫХ СЕНСОРАХ

Достижения последних лет в области разработки электрохимических мембранных сенсоров преимущественно связаны с возможностью снижения пределов обнаружения аналитов и увеличения чувствительности. Однако для создания сенсоров, которые удовлетворяли бы требованиям длительного внелабораторного анализа реальных объектов со сложной матрицей (объектов окружающей среды, технологических растворов, физиологических сред и т.д.), принципиально важным является устойчивость мембраны к ряду процессов, сопутствующих ее взаимодействию с ионами аналита [222, 223]. К таким процессам относятся поступление мешающих ионов и растворителя в мембрану, изменение pH, присутствие газов в растворе, воздействие света и температуры, а также фаулинг мембраны.

Фаулинг в вольтамперометрических [222] и потенциометрических [223] сенсорах имеет разную природу. Пассивация вольтамперометрического сенсора обусловлена формированием непроницаемого слоя, препятствующего контакту поверхности электронного проводника с аналитом [222]. В качестве фауланта могут выступать анионы, окислители, биологически активные молекулы (амины, аминокислоты, белки и т.д.), а также сам аналит или продукты его электрохимического превращения, в том числе продукты полимеризации. Покрытие поверхности электрода электропроводящими полимерами поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT) [224], полипиррол [225] и полианилин [226], как правило, не обеспечивает достаточной защиты, поскольку они также подвержены загрязнению. Одной из стратегий для уменьшения фаулинга вольтамперометрических сенсоров является модификация полимерных пленок, направленная на увеличение их гидрофильности. Например, использование композиционных ионообменных материалов на основе PEDOT и полипиррола, содержащих поли-4-стиролсульфонат натрия, стерически и электростатически ограничивает межмолекулярную циклизацию, снижает проницаемость для органических молекул и одновременно с этим обеспечивает доннановское исключение анионов окислителей [227]. Гидрофилизация поверхности электрода без создания фиксированного заряда может быть достигнута закреплением на ней комбинации нейтрально заряженных цепей полиэтиленгликоля и цвиттерийных полимеров на основе аминокислот поли-N4-(2-метакриламидоэтил) аспарагин, поли-N5-(2-метакриламидоэтил) глутамин, что препятствует адсорбции белков [228]. Доступ органических макромолекул к поверхности электрода также может быть нивелирован использованием непроводящих пористых мембран, например, на основе хитозана [229], целлюлозы

[230]. Некоторые области применения вольтамперометрических сенсоров, такие как цифровая микрофлюидика, предполагают использование датчиков с исключительно гидрофобными свойствами поверхности. В этом случае повышение эластичности и смазывающей способности мембраны, наносимой на электрод, препятствует его пассивации продуктами окисления аналита. Такими свойствами обладают высокопластифицированные поливинилхлоридные (ПВХ) мембраны [231] и сополимеры фторированного полиэтиленгликоля и перфторированного метакрилата [232], селективность которых определяется различием степени гидрофобности аналита и других компонентов объекта анализа.

Фаулинг ионообменных мембран в потенциометрических сенсорах обусловлен физической и химической адсорбцией компонентов анализируемых сред, механическим загрязнением, высоким содержанием органических макромолекул и активностью микроорганизмов [223]. Можно отметить различные подходы к снижению загрязнения мембран потенциометрических сенсоров: модификация мембраны, варьирование методики нанесения мембраны на электронный проводник, изменение методологии анализа.

Наиболее часто обсуждается модификация ионообменных мембран потенциометрических сенсоров, направленная на предотвращение биологического фаулинга в клиническом и экологическом анализе. Распространенным подходом к модификации является повышение гидрофильности поверхности мембраны и придания ей антибактериальных свойств (снижения адгезии и жизнеспособности бактерий) (рис. 4). Так в работах [233, 234] кальций- и калий-селективные мембраны на основе ПВХ были модифицированы полидофамином, в том числе с последующим *in situ* осаждением наночастиц серебра (рис. 4б). Введение для этих целей в ионоселективную мембрану органических веществ, обладающих противомикробными свойствами (например, 6-хлориндола [235]), представляется спорным, т.к. подавление фаулинга достигается десорбцией модификатора в анализируемый раствор (рис. 4в). Изменение олеофильных свойств поверхности классических ПВХ мембран с ионофорами на олеофобные аналогичным образом может способствовать повышению стабильности потенциометрических сенсоров, используемых в загрязненных нефтью водных средах. Для данных приложений в работе [236] предложена модификация кальций-селективной мембраны цвиттерионным полимером, полисульфобетаинметакрилатом. Противоположный подход к защите мембраны от биологического фаулинга — включение в полимерную матрицу гидрофобного политетрафторэтилена — продемонстрирован на примере определения нитрат-ионов в сточных водах [237]. Авторы полагают,

что уменьшение сродства к микроорганизмам обусловлено снижением шероховатости поверхности мембраны, а также, согласно оценке дзета-потенциала, увеличением концентрации нитрат-ионов, формирующих дебаевский слой у поверхности мембраны (рис. 4г). Реже модификация мембран потенциометрических сенсоров направлена на устранение механического загрязнения, посредством нанесения защитного полимерного покрытия, например, полиэтиленгликоля или кремнийорганического каучука. При этом в работе [238] обсуждается одновременное снижение адсорбции белка плазмы крови на калий-селективной ПВХ мембране, модифицированной кремнийорганическим каучуком, в то время как селективность мембраны не ухудшается поскольку пластификатор, ионофор и липофильный анион диффундируют в полимерный слой.

Для твердоконтактных потенциометрических сенсоров фаулинг ионоселективной мембраны может быть нивелирован подбором методики ее осаждения на электронный проводник. В работе [239] проблемы плохой стабильности отклика аммоний-селективного сенсора вследствие загрязнения мембраны и ее низкой адгезии к поверхности электрода были решены применением электрораспылительной печати ПВХ мембраны. По сравнению с известными сенсорами положительным результатом считалась стабильность характеристик сенсора в течение 10 дней в условиях непрерывного анализа сточных вод. По истечении этого времени погрешность анализа возрастала вследствие закрепления на поверхности мембраны клеток микроорганизмов. Недостатком предложенного подхода является ограниченный выбор полимеров, которые могут быть использованы для электрораспыления, вследствие необходимости выполнения ряда требований к их степени гидрофобности, вязкости и т.д.

В борьбе с фаулингом потенциометрических мембранных сенсоров важную роль играет методология процесса измерения. В условиях лабораторного анализа может быть эффективна регулярная отмывка мембран в растворах сравнения (для устранения последствий физической и химической адсорбции компонентов анализируемых сред) или растворах поверхностно-активных веществ (для удаления органических макромолекул и микроорганизмов). Механического загрязнения мембраны можно избежать, если анализируемый раствор доставляется к поверхности сенсора за счет капиллярных сил при использовании микрофлюидной подложки на основе бумаги [240], полиэфирного и полиамидного текстиля или полиуретановой губки [241]. При этом возможна модификация подложки, например, наночастицами золота, для защиты от биологического загрязнения [242]. Применение микрофлюидных подложек может быть полезным для анализа сред

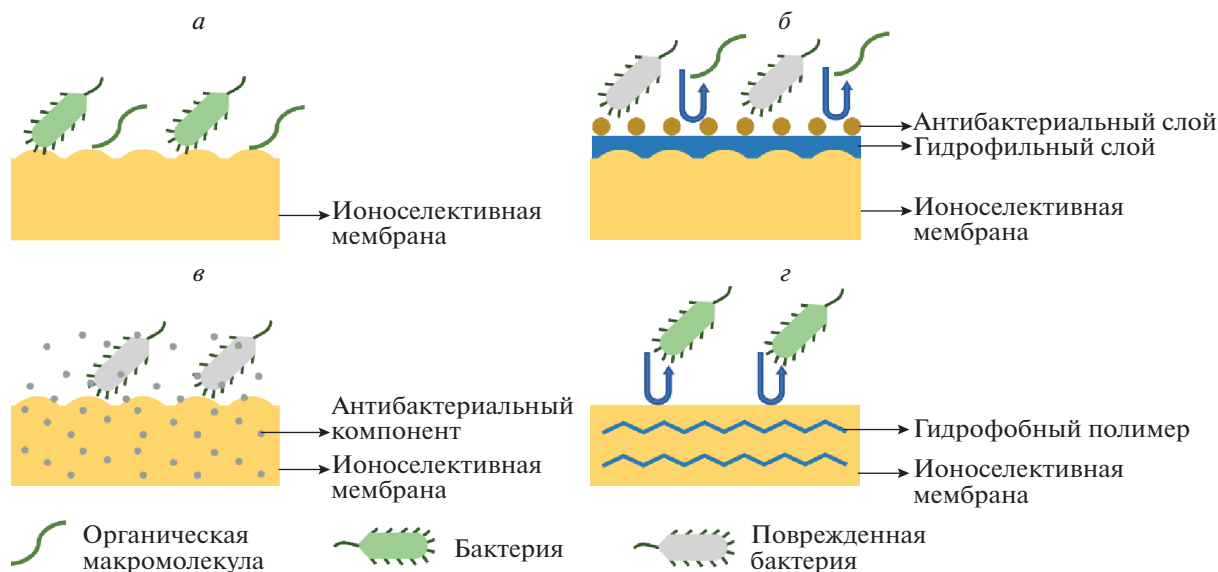


Рис. 4. Схемы защиты ионообменной мембраны потенциметрического сенсора от биологического фаулинга.

с высоким содержанием твердых примесей (осадки сточных вод), а также анализа малых объемов проб (потовая жидкость человека) [240–242]. Недостатком данного способа представляется необходимость насыщения подложки раствором соли определяемых ионов, вследствие чего влияние процессов диффузии на отклик сенсора требует отдельного обсуждения. Поскольку полностью устранить фаулинг мембраны невозможно, для увеличения срока ее использования в непрерывном *in situ* анализе (между этапами регенерации и повторной градуировки) перспективным подходом является стандартизация отклика во времени с помощью хеометрических инструментов. В этом случае градуировка сенсоров учитывает изменения характеристик мембран в процессе анализа. В работе [243] показано, что в мультисенсорном анализе образцов водопроводной воды математическая коррекция дрейфа позволяет увеличить время между повторными градуировками с одного до трех месяцев без существенной потери точности.

Особую роль в повышении стабильности вольт-амперометрических и потенциметрических сенсоров отводят перфторированным сульфокатионообменным мембранам (Nafion®, МФ-4СК, Aquivion). Их амфифильные свойства, высокая селективность по отношению к катионам и наноструктурированная матрица обуславливают более высокую устойчивость к фаулингу по сравнению с мембранами на основе ПВХ и электропроводящих полимеров. Вследствие этого мембраны типа Nafion и гибридные материалы на их основе могут быть использованы в качестве чувствительного элемента сенсора, не требующего дополнительной защиты от фаулинга [244], или как за-

щитное покрытие чувствительного элемента [245–247]. В работах [248–250] показана возможность применения мембран Nafion® и МФ-4СК в сенсорах с внутренним раствором сравнения, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД). Возможной причиной фаулинга ПД-сенсоров в процессе анализа технологических и фармацевтических растворов является накопление в порах мембран объемных органических ионов, влияющее на сорбционные и транспортные свойства образцов. В ПД-сенсорах используются мембраны в форме катионов калия, высокое сродство к которым обеспечивает быструю и полную регенерацию мембран посредством приведения в равновесие с 0.1 М раствором KCl. Кроме того, пространственное разделение границ мембраны с анализируемым раствором и раствором сравнения в таких ПД-сенсорах минимизирует диффузию компонентов анализируемых сред в объем мембраны. Градуировочные характеристики ПД-сенсоров сохраняются постоянными не менее 1 года при условии хранения мембраны в деионизированной воде и ее отмычки между сериями измерений (~100 измерений).

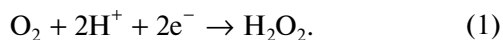
8. ДЕГРАДАЦИЯ МЕМБРАН В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

Одним из ярких трендов современности является повышенное внимание к проблемам экологии, которые во многом обусловлены процессами получения электроэнергии и выхлопом от транспортных средств [11, 251]. Следствием этого является быстрое распространение курса на ограничение выбросов оксидов углерода, энергосбережение и внедрение альтернативных источников

энергии [8, 10, 252]. Решение проблем стохастичности наиболее востребованных систем, таких как солнечные батареи и ветрогенераторы возлагается в первую очередь на металл-ионные аккумуляторы и водородный цикл [5, 253]. Кроме того, эти же подходы планируется использовать для масштабной замены двигателей внутреннего сгорания в транспортных средствах [254]. Основой водородной энергетики являются топливные элементы (ТЭ) и системы генерации водорода, в частности электролизеры воды или водяного пара (ЭВ), “сердцем” которых являются ионпроводящие мембраны. Подавляющая часть ТЭ, производимых в настоящее время базируется на протонпроводящих полимерных мембранах, в первую очередь перфторированных. Основными проблемами этих устройств является высокая стоимость и ограниченный жизненный цикл [255]. В связи с этим многие страны вводят целевые показатели по сроку работы ТЭ [256] и пристальное внимание уделяется проблемам деградации ТЭ и ЭВ [257, 258]. Наиболее значимыми процессами являются деградация катализатора и мембран [259], которые во многом взаимосвязаны.

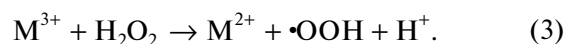
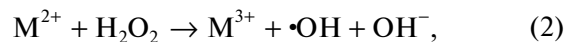
Деградация мембран, как в ТЭ, так и в ЭВ, обусловлена двумя основными процессами — деградацией полимера за счет механических или химических повреждений, а также образованием и миграцией ионов металлов, входящих в состав катализатора, биполярных пластин или контактов [260, 261]. Если говорить об основных процессах — химической деградации мембран и миграции катионов, то очевидно, что они во многом взаимосвязаны с потенциалом работы этих устройств. Несколько неожиданным кажется, что при низкой нагрузке или разомкнутой цепи, деградация ТЭ протекает более интенсивно [262]. Так при увеличении плотности тока от 20 до 120 мА · см⁻² спад разности потенциалов уменьшился в 6 раз при одновременном уменьшении выделения HF [262]. Еще большим рабочим потенциалом характеризуется ЭВ, потенциал работы которого должен превышать термодинамический за счет перенапряжения и вклада омического сопротивления.

Химическая деградация перфторированных мембран является результатом атаки свободных радикалов, формирование которых в ТЭ показано в работах [263]. Основными причинами их образования является формирование перокси водорода по двухэлектронной реакции восстановления кислорода (ур. (1)), проникающего в мембрану [263]:



Существенный рост скорости деградации при понижении толщины мембраны подчеркивает, что эти процессы происходят в объеме мембраны

и связаны с ее проницаемостью [264]. Генерация радикалов из перекиси водорода происходит при участии катионов переходных металлов, меняющих степень окисления (ур. (2), (3)) по аналогии с процессами, протекающими в реактиве Фентона [265]:



Радикалы $\cdot\text{OH}$ также могут образовываться непосредственно на поверхности анодного катализатора посредством прямого взаимодействия водорода с кислородом, переносимым за счет кроссовера (ур. (4)):



Наконец, при взаимодействии радикалов $\cdot\text{OH}$ с водородом могут генерироваться и радикалы водорода $\cdot\text{H}$.

По оценкам [266] повреждения перфторированных мембраны перечисленными радикалами растет в ряду $\cdot\text{OON} < \cdot\text{H} < \cdot\text{OH}$. Атаке радикалов подвергаются как основная цепь, так и боковые ответвления, содержащие функциональные группы. При этом основная цепь деградирует сравнительно медленно за счет отщепления концевых карбоксильных групп и формирования на их месте новых за счет атаки оставшихся $-\text{CF}_2 \cdot$ радикалов [263, 267]. Существенно быстрее происходит расщепление боковых цепей за счет атаки связей $-\text{OCF}_2$ и $\text{C}-\text{S}$ [265, 267]. Это приводит к потере функциональных групп и росту сопротивления мембраны.

Вместе с тем в процессе работы ТЭ в нем могут появляться и ионы металлов, которые могут формироваться из биполярных пластин (изготовленных из титана, нержавеющей стали и т.п.) или других его компонентов [268]. Но наибольшее внимание уделяется деградации платинового катализатора. Она происходит за счет укрупнения частиц в ходе процессов растворения-осаждения, которое приводит к понижению площади поверхности и электрохимической активности катализатора [269]. В то же время более важным представляется процесс растворения платины на катоде с ее миграцией к аноду [270].

Помимо понижения концентрации катодного катализатора этот процесс имеет и более серьезные последствия. Наиболее интенсивно он протекает в период разьема цепи или при работе на минимальных нагрузках за счет более высокого потенциала. При разьеме цепи миграция платины к аноду может протекать достаточно интенсивно за счет градиента концентрации ионов Pt^{2+} . Так авторы [271] сообщили, что за 200 ч выдерживания ТЭ в режиме разомкнутой цепи в мембрану мигрировало более 50% платины с катода. При этом важным оказывается и кроссовер водорода с

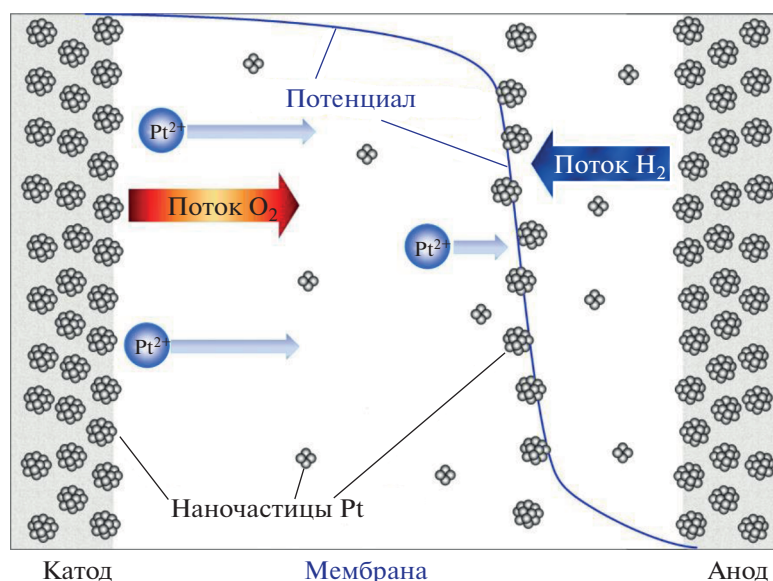


Рис. 5. Схема распределения платины и электрического потенциала при работе ТЭ.

анода ТЭ. Он мигрирует навстречу ионам платины и восстанавливает ее в мембране. При этом в прианодном пространстве ТЭ формируется "полоса" платины (рис. 5) [272]. Стоит отметить, что если первичные зародыши образуются в объеме мембраны, то "полосу" формируют более крупные частицы платины, причем с уменьшением парциального давления водорода или увеличением парциального давления кислорода в питающих газах полоса закономерно смещается к аноду [272, 273].

Стоит отметить, что именно на уровне этой "полосы" происходит наиболее резкое изменение потенциала в ТЭ и наблюдается смена от кинетической области к процессу, контролируемому электрохимической реакцией (рис. 5) [269]. В данной "полосе" сосредоточены более крупные частицы, в то время как более мелкие оказываются более равномерно распределенными по объему мембраны. Авторы [269] полагают, что формирование крупных частиц протекает в области, контролируемой диффузией. На ранних этапах процесс формирования мелких зародышей платины контролируется кинетикой процесса менее зависящих от потенциала и малые частицы распространены в мембране более равномерно.

Формирование частиц платины в мембране приводит к нескольким негативным последствиям. Их введение по данным [274] приводит к понижению протонной проводимости и осуществляет часть реакции электровосстановления кислорода в самой мембране. Поскольку у этой "полосы" отсутствует контакт с материалами с электронной проводимостью, используемых в электродах, процесс приводит к потере мощности

ТЭ. Наконец, платина катализирует процессы деградации мембраны и дезактивации перекиси водорода и свободных радикалов, которые, напротив, стимулируют процессы деградации [275]. При этом если вблизи "полосы", содержащей платину, деградация мембраны однозначно выражена более четко, то маленькие частицы в объеме мембраны тормозят выделение HF. Авторы обзора [269] приписывают этот эффект различной каталитической активности граней кристаллов платины, отличающихся по ориентации. В то же время, представляется, что в области платиновой "полосы" усиленная деградация обусловлена присутствием диффундирующего в мембране кислорода (рис. 5), тогда как в слоях более близких к катоду, его концентрация пренебрежимо мала.

Процессы деградации катализатора и мембран в ЭВ подобны протекающим в ТЭ, но им уделяется существенно меньше внимание, причем чаще авторы концентрируются на условиях работы ЭВ, обеспечивающих минимальную деградацию [276, 277]. Авторами [278] показано, что в ЭВ с пластинами из сплава титана с железом прикатодная область перфторированных мембран интенсивно загрязняется титаном. При ресурсных испытаниях такого ЭВ также происходит осаждение кластеров платины в прикатодной области мембраны. Авторы [279] полагают, что причиной этого является ее интенсивный выход из катодного каталитического слоя.

Значительное внимание в последнее время привлекают мембранные биореакторы, которые могут обеспечить эффективную очистку сточных вод, однако их недостатком является высокое по-

требление энергии при аэрации, необходимой для очистки мембран. Одним из выходов может являться их совместное использование с микробными ТЭ, которые могут вырабатывать электроэнергию из сточных вод [280]. Однако в этом случае и сами микробные ТЭ подвергаются интенсивному обрастанию, которое снижает выработку энергии. Значительное скопление бактерий и продуктов их жизнедеятельности приводит к образованию биопленки на поверхности мембран, которая резко понижает их проводимость [281, 282].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мембранные материалы все шире распространяются в современные технологии, охватывая обширный пласт процессов разделения и очистки, синтеза химических препаратов. Быстрыми темпами растет их использование в медицине, сенсорике, в альтернативной энергетике. Однако их распространение тормозится процессами фаулинга мембранных материалов, за счет отложения веществ различной природы, включая органические и неорганические отложения, коллоидные частицы, биологические организмы и даже частицы металлов. Перечисленные фауланты могут оседать или формироваться как на поверхности мембраны, так и в объеме пор, негативно влияя на рабочие характеристики мембран и мембранных процессов, включая их производительность, селективность и продолжительность рабочего цикла. В свою очередь это приводит к понижению качества и повышению стоимости продукции. В силу этого важно понимать механизмы протекания процессов фаулинга, чтобы бороться с этим негативным явлением.

Несмотря на то, что в настоящее время основным методом борьбы с фаулингом является промывка мембран, интенсивно разрабатываются и другие подходы. Среди них стоит отметить разработку ингибиторов отложений как органических, так и неорганических фаулантов. Причем последние исследования указывают на то, что существующие представления о механизмах предотвращения кристаллизации малорастворимых солей (кальция, магния и др.) еще далеки от совершенства. Можно отметить активную разработку методов подготовки растворов используемых в мембранных технологиях. Кроме того активно идет разработка гибридных процессов, позволяющих более полно осуществить переработку различного рода растворов, включая бытовые и технологические отходы и вернуть ценные компоненты в цикл производства, понижая воздействие фаулинга. Можно ожидать, что в ближайшей перспективе развитие этих подходов позволит заметно повысить продуктивность мембранных технологий и существенно расширить их использование.

БЛАГОДАРНОСТИ

Обзор подготовлен при финансовой поддержке РФФИ 18-58-80031 БРИКС_т (раздел 3), РФФИ 19-48-230024 p_a (раздел 4), project PTDC/EQU-EPQ/29579/2017 funded by “Programa Operacional Regional de Lisboa, na componente FEDER” and “Fundação para a Ciência e Tecnologia, I.P.” (раздел 5), РНФ 21-19-00087 (раздел 6), Грант Президента Российской Федерации, грант № МД-5732.2021.1.3 (раздел 7) и гранта РНФ 21-73-20229 (раздел 8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee A., Elam J.W., Darling S.B. // Environ. Sci. Water Res. Technol. 2016. V. 2. № 1. P. 17–42.
2. 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. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 59–80.
3. Obotey Ezugbe E., Rathilal S. // Membranes (Basel). 2020. V. 10. № 5. P. 89.
4. Kaur M., Pal K. // J. Energy Storage. 2019. V. 23. P. 234–249.
5. Dehghani-Sanij A.R., Tharumalingam E., Dusseault M.B., Fraser R. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2019. V. 104. P. 192–208.
6. Tufa R.A., Pawlowski S., Veerman J., Bouzek K., Fontananova E., di Profio G., Velizarov S., Goulão Crespo J., Nijmeijer K., Curcio E. // Appl. Energy. 2018. V. 225. P. 290–331.
7. Tristán C., Fallanza M., Ibáñez R., Ortiz I. // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 20. P. 7317.
8. Yaroslavitsev A.B., Stenina I.A. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 4. P. 423–432.
9. Kárászová M., Zach B., Petrusová Z., Červenka V., Bobák M., Šyc M., Izák P. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 238. P. 116448.
10. Wilberforce T., Olabi A.G., Sayed E.T., Elsaid K., Abdelkareem M.A. // Sci. Total Environ. 2021. V. 761. P. 143203.
11. Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынецов И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 283–303.
12. Bokhary A., Tikka A., Leitch M., Liao B. // J. Membr. Sci. Res. 2018. V. 4. P. 181–197.
13. Xiao K., Liang S., Wang X., Chen C., Huang X. // Bioresour. Technol. 2019. V. 271. P. 473–481.
14. Li K., Fang F., Liu Q., Luo R., Li J., Zhu Y., Wei Y., Addy M., Chen P., Ruan R. // Environ. Technol. 2021. V. 42. № 13. P. 1967–1978.
15. Zheng Y., Gao X., Wang X., Li Z., Wang Y., Gao C. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 26. P. 19807–19817.
16. Zhao Y., Tang K., Liu Q., Van der Bruggen B., Díaz A.S., Pan J., Gao C., Shen J. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 20. P. 16548–16554.
17. Mikhaylin S., Patouillard L., Margni M., Bazinet L. // Green Chem. 2018. V. 20. № 2. P. 449–456.
18. Du X., Shi Y., Jegatheesan V., Haq I.U. // Membranes (Basel). 2020. V. 10. № 2. P. 24.

19. Shang C., Pranantyo D., Zhang S. // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. № 8. P. 5288–5296.
20. Matin A., Laoui T., Falath W., Farooque M. // Sci. Total Environ. 2021. V. 765. P. 142721.
21. Dammak L., Fouilloux J., Bdiri M., Larchet C., Renard E., Baklouti L., Sarapulova V., Kozmai A., Pismenskaya N. // Membranes (Basel). 2021. V. 11. № 10. P. 789.
22. Krzeminski P., Leverette L., Malamis S., Katsou E. // J. Memb. Sci. 2017. V. 527. P. 207–227.
23. Virtanen T., Rudolph G., Lopatina A., Al-Rudainy B., Schagerlöf H., Puro L., Kallioinen M., Lipnizki F. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 3427.
24. Xia Q., Guo H., Ye Y., Yu S., Li L., Li Q., Zhang R. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 52. P. 29947–29957.
25. Sanaei P., Cummings L.J. // J. Fluid Mech. 2017. V. 818. P. 744–771.
26. Xiao K., Wang X., Huang X., Waite T.D., Wen X. // J. Memb. Sci. 2011. V. 373. № 1–2. P. 140–151.
27. Xu H., Xiao K., Wang X., Liang S., Wei C., Wen X., Huang X. // Front. Chem. 2020. V. 8.
28. Mikhaylin S., Bazinet L. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 229. P. 34–56.
29. Hansima M.A.C.K., Makehelwala M., Jinadasa K.B.S.N., Wei Y., Nanayakkara K.G.N., Herath A.C., Weerasooriya R. // Chemosphere. 2021. V. 263. P. 127951.
30. Bdiri M., Perreault V., Mikhaylin S., Larchet C., Hellal F., Bazinet L., Dammak L. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 233. P. 115995.
31. Asraf-Snir M., Gilron J., Oren Y. // J. Memb. Sci. 2016. V. 520. P. 176–186.
32. Oshchepkov M., Golovesov V., Ryabova A., Tkachenko S., Redchuk A., Rönkkömäki H., Rudakova G., Pervov A., Popov K. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 255. P. 117382.
33. AlSawafiah N., Abuwatfa W., Darwish N., Hussein G. // Water. 2021. V. 13. № 9. P. 1327.
34. Saqib J., Aljundi I.H. // J. Water Process Eng. 2016. V. 11. P. 68–87.
35. Li J., Wang D., Wang Y., Gao B., Wang Z. // ACS ES&T Water. 2021. V. 1. № 10. P. 2284–2292.
36. Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. // J. Memb. Sci. 2021. V. 635. P. 119466.
37. Jiang H., Zhao Q., Wang P., Chen M., Wang Z., Ma J. // J. Memb. Sci. 2021. V. 638. P. 119648.
38. Sanaei P., Cummings L.J. // Phys. Rev. Fluids. 2018. V. 3. № 9. P. 094305.
39. Keesom W., Zelenka R., Radke C. // J. Colloid Interface Sci. 1988. V. 125. № 2. P. 575–585.
40. Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Савина И.А., Мчедлишвили Б.В. // Коллоидный журн. 1990. Т. 52. С. 895–900.
41. Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Безрукова М.Е. // Коллоидный журн. 1998. Т. 60. С. 763–770.
42. Березкин В.В., Нечаев А.Н., Митрофанова Н.В. // Коллоидный журн. 2003. Т. 65. С. 311–315.
43. Забродский В.Н., Земскова Л.М., Житарюк Н.И., Штанько Н.И. // Коллоидный журн. 1992. Т. 54. С. 44–48.
44. Хохлова Т.Д., Мчедлишвили Б.В. // Коллоидный журн. 1996. Т. 58. № 6. С. 846–848.
45. Хохлова Т.Д., Виленский А.И., Мчедлишвили Б.В. // Коллоидный журн. 1998. Т. 60. № 4. С. 574–575.
46. Tracey E.M., Davis R.H. // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 167. № 1. P. 104–116.
47. Bowen W.R., Calvo J.I., Hernández A. // J. Memb. Sci. 1995. V. 101. № 1–2. P. 153–165.
48. Mueller J. // J. Memb. Sci. 1996. V. 116. № 1. P. 47–60.
49. Güell C., Davis R.H. // J. Memb. Sci. 1996. V. 119. № 2. P. 269–284.
50. Kim K. // J. Memb. Sci. 1997. V. 134. № 2. P. 199–208.
51. Ho C.-C., Zydney A.L. // J. Memb. Sci. 1999. V. 155. № 2. P. 261–275.
52. Ho C.-C., Zydney A.L. // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 232. № 2. P. 389–399.
53. Ярославцев А.Б. Научный мир, 2013. 612 с.
54. Palacio L., Ho C.-C., Zydney A.L. // Biotechnol. Bioeng. 2002. V. 79. № 3. P. 260–270.
55. Duclos-Orsello C., Li W., Ho C.-C. // J. Memb. Sci. 2006. V. 280. № 1–2. P. 856–866.
56. Hughes D.J., Cui Z., Field R.W., Tirlapur U.K. // Langmuir. 2006. V. 22. № 14. P. 6266–6272.
57. Lay H.T., Yeow R.J.E., Ma Y., Zydney A.L., Wang R., Chew J.W. // J. Memb. Sci. 2021. V. 637. P. 119589.
58. Korolkov I.V., Mashentseva A.A., Güven O., Gorin Y.G., Zdorovets M. V. // Radiat. Phys. Chem. 2018. V. 151. P. 141–148.
59. Артошина О.В., Россоу А., Семина В.К., Нечаев А.Н., Апель П.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т 5. № 4. С. 243–253.
60. Kosvintsev S., Holdich R.G., Cumming I.W., Starov V.M. // J. Memb. Sci. 2002. V. 208. № 1–2. P. 181–192.
61. Lück H.B., Gemende B., Heinrich B. // Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part D. Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1991. V. 19. № 1–4. P. 925–928.
62. Apel P.Y., Blonskaya I.V., Dmitriev S.N., Mamonova T.I., Orelovitch O.L., Sartowska B., Yamauchi Y. // Radiat. Meas. 2008. V. 43. P. 552–559.
63. Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Житарюк Н.И., Ларионова И.Е., Мамонова Т.И., Орелович О.Л., Самойлова Л.И., Янина И.В. // Научное приборостроение. 1995. Т. 5. С. 50–56.
64. Ensink J.H.J., Bastable A., Cairncross S. // J. Water Health. 2015. V. 13. № 2. P. 362–370.
65. Десятов А.В., Баранов А.Е., Баранов Е.А., Какуркин Н.П., Казанцева Н.Н., Асеев А.В. М.: Издательство Химия, 2008. 240 с.
66. Багров В.В., Десятов А.В., Казанцева Н.Н., Камруков А.С., Козлов Н.П., Корнилова А.А., Ксенофонов Б.С., Кубышкин А.П., Кужекин И.П., Кулешов Н.В., Нагель Ю.А., Черкасов С.Г. М.: Инженер, Оникo-М, 2010. 488 с.
67. Apel P.Y., Bashevoy V.V., Blonskaya I. V., Lizunov N.E., Orelovitch O.L., Trautmann C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 36. P. 25421–25433.
68. Кулик С.И., Еремчев И.Ю., Апель П.Ю., Загорский Д.Л., Наумов А.В. // Журн. прикладной спектроскопии. 2018. Т. 85. № 5. С. 814–821.
69. Lee H., Segets D., Süß S., Peukert W., Chen S.-C., Pui D.Y.H. // J. Memb. Sci. 2017. V. 524. P. 682–690.

70. Liu S.Y., Chen Z., Sanaei P. // *Fluids*. 2020. V. 5. № 3. P. 121.
71. Goh P.S., Lau W.J., Othman M.H.D., Ismail A.F. // *Desalination*. 2018. V. 425. P. 130–155.
72. Matin A., Rahman F., Shafi H.Z., Zubair S.M. // *Desalination*. 2019. V. 455. P. 135–157.
73. Qrenawi L.I., Abuhabib A.A. // *Desalin. WATER Treat.* 2020. V. 208. P. 43–69.
74. Chaussemier M., Pourmohtasham E., Gelus D., Pécoul N., Perrot H., Lédion J., Cheap-Charpentier H., Horner O. // *Desalination*. 2015. V. 356. P. 47–55.
75. Antony A., Low J.H., Gray S., Childress A.E., Le-Clech P., Leslie G. // *J. Memb. Sci.* 2011. V. 383. № 1–2. P. 1–16.
76. Hoek E.M.V., Allred J., Knoell T., Jeong B.-H. // *J. Memb. Sci.* 2008. V. 314. № 1–2. P. 33–49.
77. Tang C.Y., Chong T.H., Fane A.G. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 164. № 1–2. P. 126–143.
78. Guo Y., Liu C., Liu H., Zhang J., Li H., Zhang C. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 429. P. 132400.
79. Wu Y.-H., Chen Z., Li X., Wang Y.-H., Liu B., Chen G.-Q., Luo L.-W., Wang H.-B., Tong X., Bai Y., Xu Y.-Q., Ikuno N., Li C.-F. et al. // *Water Res.* 2021. V. 195. P. 116995.
80. Rukapan W., Chiemchaisri C., Chiemchaisri W. // *Desalin. WATER Treat.* 2020. V. 200. P. 14–22.
81. Song M., Im S.J., Jeong D., Jang A. // *Environ. Res.* 2020. V. 180. P. 108866.
82. Popov K., Oshchepkov M., Kovalenko A., Redchuk A., Dikareva J., Pochitalkina I. // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2020. V. 9. № 3.
83. Zhang B., Jiang Y., Fang F., Zhang K. // *Desalin. WATER Treat.* 2019. V. 159. P. 214–223.
84. Mankol V., Hao Z., Zhao S., Wu H., Qi Y., Wang Z., Wang J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 7. P. 3095–3104.
85. Ashfaq M.Y., Al-Ghouti M.A., Zouari N. // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 736. P. 139500.
86. Yu W., Song D., Chen W., Yang H. // *Water Res.* 2020. V. 183. P. 115985.
87. Ощепков М.С., Рудакова Г.Я., Ткаченко С.В., Ларченко В.Е., Попов К.И., Тушева М.А. // *Теплоэнергетика*. 2021. Т. 5. № 5. С. 43–55.
88. Mangal M.N., Salinas-Rodriguez S.G., Dusseldorp J., Kemperman A.J.B., Schippers J.C., Kennedy M.D., van der Meer W.G.J. // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 623. P. 119090.
89. URL: <https://www.transparencymarketresearch.com/scale-inhibitors-market.html> (accessed: 30.11.2021).
90. Ghafour E.E.A. // *Desalination*. 2003. V. 153. № 1–3. P. 149–153.
91. Li C., Yang Q., Lu S., Liu Y. // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 613. P. 126056.
92. Wang Z., Chen G., Patton S., Ren C., Liu J., Liu H. // *Water Res.* 2019. V. 159. P. 30–37.
93. Jafar Mazumder M.A. // *Coatings*. 2020. V. 10. № 10. P. 928.
94. Mady M.F., Rehman A., Kelland M.A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 23. P. 8331–8339.
95. Tkachenko S., Ryabova A., Oshchepkov M., Popov K. // *ChemNanoMat*. 2021.
96. Oshchepkov M., Kamagurov S., Tkachenko S., Ryabova A., Popov K. // *ChemNanoMat*. 2019. V. 5. № 5. P. 586–592.
97. Zhang Z., Lu M., Liu J., Chen H., Chen Q., Wang B. // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 25. P. 101359.
98. Drioli E., Ali A., Macedonio F. // *Desalination*. 2015. V. 356. P. 56–84.
99. Ravi J., Othman M.H.D., Matsuura T., Ro'il Bilad M., El-badawy T.H., Aziz F., Ismail A.F., Rahman M.A., Jaafar J. // *Desalination*. 2020. V. 490. P. 114530.
100. Elkina I.B., Gilman A.B., Ugrosov V.V., Volkov V.V. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 26. P. 8856–8863.
101. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л. // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 5. С. 571–590.
102. Калмыков Д.О., Макаев С.В., Голубев Г.С., Хоанг Т.Л., Нгуен Ч.З., Волков А.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. Т. 10. № 6. С. 436–446.
103. Rezaei M., Warsinger D.M., Lienhard V.J.H., Duke M.C., Matsuura T., Samhaber W.M. // *Water Res.* 2018. V. 139. P. 329–352.
104. Wang Z., Lin S. // *Water Res.* 2017. V. 112. P. 38–47.
105. Gryta M., Grzechulska-Damszel J., Markowska A., Karakulski K. // *J. Memb. Sci.* 2009. V. 326. № 2. P. 493–502.
106. Lu X., Peng Y., Ge L., Lin R., Zhu Z., Liu S. // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 505. P. 61–69.
107. Li L., Sirkar K.K. // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 513. P. 280–293.
108. Ali A., Tsai J.-H., Tung K.-L., Drioli E., Macedonio F. // *Desalination*. 2018. V. 426. P. 97–107.
109. Wang J., He H., Wang M., Xiao Z., Chen Y., Wang Y., Song J., Li X.-M., Zhang Y., He T. // *Desalination*. 2019. V. 455. P. 71–78.
110. Yang C., Li X.-M., Gilron J., Kong D., Yin Y., Oren Y., Linder C., He T. // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 456. P. 155–161.
111. Huang Y.-X., Wang Z., Hou D., Lin S. // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 531. P. 122–128.
112. Xiao Z., Zheng R., Liu Y., He H., Yuan X., Ji Y., Li D., Yin H., Zhang Y., Li X.-M., He T. // *Water Res.* 2019. V. 155. P. 152–161.
113. Zuo G., Wang R. // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 447. P. 26–35.
114. Wang Z., Hou D., Lin S. // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. № 7. P. 3866–3874.
115. Lin S., Nejati S., Boo C., Hu Y., Osuji C.O., Elimelech M. // *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2014. V. 1. № 11. P. 443–447.
116. Lee J., Boo C., Ryu W.-H., Taylor A.D., Elimelech M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. № 17. P. 11154–11161.
117. Xiao Z., Li Z., Guo H., Liu Y., Wang Y., Yin H., Li X., Song J., Nghiem L.D., He T. // *Desalination*. 2019. V. 466. P. 36–43.
118. Liu Y., Wang J., Xiao Z., Liu L., Li D., Li X., Yin H., He T. // *Desalination*. 2020. V. 481. P. 114363.
119. Liu Y., Li Z., Xiao Z., Yin H., Li X., He T. // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 603. P. 118035.
120. Razmjou A., Arifin E., Dong G., Mansouri J., Chen V. // *J. Memb. Sci.* 2012. V. 415–416. P. 850–863.

121. Wang Z., Wang Z., Lin S., Jin H., Gao S., Zhu Y., Jin J. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 1–9.
122. Li X., Qing W., Wu Y., Shao S., Peng L.E., Yang Y., Wang P., Liu F., Tang C.Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 51. P. 47963–47971.
123. Guillen-Burrieza E., Ruiz-Aguirre A., Zaragoza G., Arafat H.A. // J. Memb. Sci. 2014. V. 468. P. 360–372.
124. Kalmykov D., Makaev S., Golubev G., Ereemeev I., Vasilevsky V., Song J., He T., Volkov A. // Membranes (Basel). 2021. V. 11. № 3. P. 175.
125. Golubev G., Ereemeev I., Makaev S., Shalygin M., Vasilevsky V., He T., Drioli E., Volkov A. // Desalination. 2021. V. 503. P. 114956.
126. Huang H.-J., Ramaswamy S., Tschirner U.W., Ramarao B.V. // Sep. Purif. Technol. 2008. V. 62. № 1. P. 1–21.
127. Vane L.M. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005. V. 80. № 6. P. 603–629.
128. Fadeev A.G., Meagher M.M., Kelley S.S., Volkov V.V. // J. Memb. Sci. 2000. V. 173. № 1. P. 133–144.
129. Ikegami T., Yanagishita H., Kitamoto D., Negishi H., Haraya K., Sano T. // Desalination. 2002. V. 149. № 1–3. P. 49–54.
130. Dubreuil M.F.S., Vandezande P., Van Hecke W.H.S., Porto-Carrero W.J., Dotremont C.T.E. // J. Memb. Sci. 2013. V. 447. P. 134–143.
131. Fadeev A.G., Meagher M.M.: pat. US 6423119 B1 USA. 2002.
132. Volkov V., Borisov I., Golubev G., Vasilevsky V., Matveev D., Bondarenko G., Volkov A. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2020. V. 95. № 1. P. 40–51.
133. Persico M., Mikhaylin S., Doyen A., Firdaous L., Hammami R., Chevalier M., Flahaut C., Dhulster P., Bazinet L. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 508. P. 488–499.
134. Langevin M.-E., Bazinet L. // J. Memb. Sci. 2011. V. 369. № 1–2. P. 359–366.
135. Lee H.-J., Hong M.-K., Han S.-D., Cho S.-H., Moon S.-H. // Desalination. 2009. V. 238. № 1–3. P. 60–69.
136. Kononenko N., Berezina N., Loza N. // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2004. V. 239. № 1–3. P. 59–64.
137. Славинская Г.В., Куренкова О.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 3. С. 322–331.
138. Beril Gönder Z., Kaya Y., Vergili I., Barlas H. // Desalination. 2006. V. 189. № 1–3. P. 303–307.
139. Kammerer D.R., Kammerer J., Carle R. // Polyphenols in Plants. Elsevier, 2014. P. 219–230.
140. Hashim H., Wan Ahmad W.Y., Zubairi S.I., Maskat M.Y. // J. Teknol. 2018. V. 81. № 1.
141. Bukhovets A., Eliseeva T., Oren Y. // J. Memb. Sci. 2010. V. 364. № 1–2. P. 339–343.
142. Perreault V., Sarapulova V., Tsygurina K., Pismenskaya N., Bazinet L. // Membranes (Basel). 2021. V. 11. № 2. P. 1–24.
143. Franck-Lacaze L., Sstat P., Huguet P. // J. Memb. Sci. 2009. V. 326. № 2. P. 650–658.
144. Сарпулова В.В., Клевцова А.В., Письменская Н.Д. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 4. С. 281–292.
145. Helfferich F.G. // Science. Dover Publications, 1962. V. 138. № 3537. 624 p.
146. Ramírez P., Alcaraz A., Mafé S., Pellicer J. // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 253. № 1. P. 171–179.
147. Sarapulova V., Nevakshenova E., Nebavskaya X., Kozmai A., Aleshkina D., Pourcelly G., Nikonenko V., Pismenskaya N. // J. Memb. Sci. 2018. V. 559. P. 170–182.
148. Bdiri M., Dammak L., Larchet C., Hellal F., Porozhnyy M., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Nikonenko V. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 210. P. 636–650.
149. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. 2002. 156 с.
150. Shuang C., Wang J., Li H., Li A., Zhou Q. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 437. P. 163–169.
151. Sholokhova A.Y., Eliseeva T.V., Voronyuk I.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 10. P. 2048–2052.
152. Ebadi A., Soltan Mohammadzadeh J.S., Khudiev A. // Adsorption. 2009. V. 15. № 1. P. 65–73.
153. Liu S., Wang J., Huang W., Tan X., Dong H., Goodman B.A., Du H., Lei F., Diao K. // Chemosphere. 2019. V. 214. P. 821–829.
154. Andersen O.M., Markham K.R. / ed. Andersen O.M., Markham K.R. CRC Press, 2005. 1256 p.
155. Lee H.-J., Moon S.-H. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 270. № 2. P. 406–412.
156. Guolin J., Xiaoyu W., Chunjie H. // Desalination. 2008. V. 220. № 1–3. P. 386–393.
157. De Jaegher B., Larumbe E., De Schepper W., Verliefe A., Nopens I. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 249. P. 116939.
158. Vasselbehagh M., Karkhanechi H., Takagi R., Matsuyama H. // J. Memb. Sci. 2017. V. 530. P. 232–239.
159. Pismenskaya N., Sarapulova V., Nevakshenova E., Kononenko N., Fomenko M., Nikonenko V. // Membranes (Basel). 2019. V. 9. № 12. P. 170.
160. Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Pismenskaya N., Grande D. // J. Memb. Sci. 2013. V. 446. P. 255–265.
161. Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Selemenov V.F. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 10. P. 2035–2043.
162. Davis T.A. // Encyclopedia of Separation Science. Elsevier, 2000. P. 1701–1707.
163. Luo J., Wu C., Xu T., Wu Y. // J. Memb. Sci. 2011. V. 366. № 1–2. P. 1–16.
164. Veerman J., Vermaas D.A. // Sustainable Energy from Salinity Gradients. Elsevier, 2016. P. 77–133.
165. Yip N.Y., Brogioli D., Hamelers H.V.M., Nijmeijer K. // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50. № 22. P. 12072–12094.
166. Pawlowski S., Huertas R.M., Galinha C.F., Crespo J.G., Velizarov S. // Desalination. 2020. V. 476. P. 114183.
167. Merino-Garcia I., Velizarov S. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 277. P. 119445.
168. Vermaas D.A., Kunteng D., Saakes M., Nijmeijer K. // Water Res. 2013.
169. Pawlowski S., Galinha C.F., Crespo J.G., Velizarov S. // Water Res. 2016. V. 88. P. 184–198.

170. Tedesco M., Scalici C., Vaccari D., Cipollina A., Tamburini A., Micale G. // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 500. P. 33–45.
171. Luque Di Salvo J., Cosenza A., Tamburini A., Micale G., Cipollina A. // *J. Environ. Manage.* 2018. V. 217. P. 871–887.
172. Rijnaarts T., Moreno J., Saakes M., de Vos W.M., Nijmeijer K. // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2019. V. 560. P. 198–204.
173. Vanoppen M., van Vooren T., Gutierrez L., Roman M., Croué L.J.-P., Verbeken K., Philips J., Verliefde A.R.D. // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 218. P. 25–42.
174. Kingsbury R.S., Liu F., Zhu S., Boggs C., Armstrong M.D., Call D.F., Coronell O. // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 541. P. 621–632.
175. Vital B., Torres E. V., Sleutels T., Gagliano M.C., Saakes M., Hamelers H.V.M. // *Desalination.* 2021. V. 518. P. 115277.
176. Nam J.-Y., Hwang K.-S., Kim H.-C., Jeong H., Kim H., Jwa E., Yang S., Choi J., Kim C.-S., Han J.-H., Jeong N. // *Water Res.* 2019. V. 148. P. 261–271.
177. Ma L., Gutierrez L., Van Vooren T., Vanoppen M., Kazemabad M., Verliefde A., Cornelissen E. // *Desalination.* 2021. V. 512. P. 115114.
178. Chon K., Jeong N., Rho H., Nam J.-Y., Jwa E., Cho J. // *Desalination.* 2020. V. 496. P. 114478.
179. Santoro S., Tufa R.A., Avci A.H., Fontananova E., Di Profio G., Curcio E. // *Energy.* 2021. V. 228. P. 120563.
180. Post J.W., Goeting C.H., Valk J., Goinga S., Veerman J., Hamelers H.V.M., Hack P.J.F.M. // *Desalin. Water Treat.* 2010. V. 16. № 1–3. P. 182–193.
181. Asante-Sackey D., Rathilal S., Kweiyor Tetteh E., Ezugbe E.O., Pillay L.V. // *Membranes (Basel).* 2021. V. 11. № 5. P. 358.
182. Lazarova Z., Beschkov V., Velizarov S. // *Phys. Sci. Rev.* 2020. V. 5. № 8.
183. Oehmen A., Valerio R., Llanos J., Fradinho J., Serra S., Reis M.A.M., Crespo J.G., Velizarov S. // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 83. P. 137–143.
184. Asraf-Snir M., Gilron J., Oren Y. // *J. Memb. Sci. Elsevier*, 2018. V. 567. P. 28–38.
185. Asraf-Snir M., Gilron J., Oren Y. // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 455. P. 384–391.
186. Herzberg M., Pandit S., Mauter M.S., Oren Y. // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 596. P. 117564.
187. Zhao Y., Zhang Y., Xing W., Xu N. // *Chem. Eng. J.* 2005. V. 111. № 1. P. 31–38.
188. Kadłubowicz A., Janiszewska M., Baraniak M., Lota G., Staszak K., Regel-Rosocka M. // *J. Water Process Eng.* 2021. V. 39. P. 101754.
189. Gueccia R., Winter D., Randazzo S., Cipollina A., Koschikowski J., Micale G.D.M. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2021. V. 168. P. 383–396.
190. Zhao D., Lee L.Y., Ong S.L., Chowdhury P., Siah K.B., Ng H.Y. // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 213. P. 339–347.
191. Bazinet L., Geoffroy T.R. // *Membranes (Basel).* 2020. V. 10. № 9. P. 221.
192. Tanaka Y. // *J. Memb. Sci.* 2010. V. 350. № 1–2. P. 347–360.
193. Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Scarazzato T., Bernardes A.M., Espinosa D.C.R., Pérez-Herranz V. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 293. P. 102439.
194. Kozaderova O.A., Kim K.B., Gadzhdiyeva C.S., Nif-taliev S.I. // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 604. P. 118081.
195. Ayala-Bribiesca E., Araya-Farias M., Pourcelly G., Bazinet L. // *J. Memb. Sci.* 2006. V. 280. № 1–2. P. 790–801.
196. Andreeva M.A., Gil V.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Kononenko N.A., Larchet C., Grande D., Nikonenko V.V. // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 549. P. 129–140.
197. Simons R. // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 1984. V. 29. № 2. P. 151–158.
198. Zabolotskii V.I., Shel'deshov N. V., Gnusin N.P. // *Russ. Chem. Rev.* 1988. V. 57. № 8. P. 801–808.
199. Belashova E., Mikhaylin S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L. // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 189. P. 441–448.
200. Park J.-S., Choi J.-H., Yeon K.-H., Moon S.-H. // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 294. № 1. P. 129–138.
201. Kozmai A., Sarapulova V., Sharafan M., Melkonian K., Rusinova T., Kozmai Y., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V. // *Membranes (Basel).* 2020. V. 11. № 1. P. 1–17.
202. Slouka Z., Senapati S., Yan Y., Chang H.-C. // *Langmuir.* 2013. V. 29. № 26. P. 8275–8283.
203. Belloň T., Slouka Z. // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 610. P. 118291.
204. Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Uzdanova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pourcelly G. // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. № 10. P. 1122–1144.
205. Mani A., Wang K.M. // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2020. V. 52. № 1. P. 509–529.
206. Mikhaylin S., Nikonenko V., Pismenskaya N., Pourcelly G., Choi S., Kwon H.J., Han J., Bazinet L. // *Desalination. Elsevier B.V.*, 2016. V. 393. P. 102–114.
207. Davidson S.M., Wessling M., Mani A. // *Sci. Rep. Nature Publishing Group*, 2016. V. 6. № 1. P. 22505.
208. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Phys. Rev. E.* 2000. V. 62. № 2. P. 2238–2251.
209. Shi L., Xie S., Hu Z., Wu G., Morrison L., Croot P., Hu H., Zhan X. // *J. Memb. Sci.* 2019. V. 573. P. 560–569.
210. Ge S., Zhang Z., Yan H., Irfan M., Xu Y., Li W., Wang H., Wang Y. // *Membranes (Basel).* 2020. V. 10. № 9. P. 245.
211. Labbé D., Bazinet L. // *J. Memb. Sci.* 2006. V. 275. № 1–2. P. 220–228.
212. Strathmann H. // *Desalination.* 2010. V. 264. № 3. P. 268–288.
213. Bdiri M., Bensghaier A., Chaabane L., Kozmai A., Baklouti L., Larchet C. // *Membranes (Basel).* 2019. V. 9. № 9. P. 114.
214. Rottiers T., Van der Brugge B., Pinoy L. // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 541. P. 550–557.
215. Zhang Y.-F., Liu L., Du J., Fu R., Van der Brugge B., Zhang Y. // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 523. P. 385–393.
216. Li X., Sotto A., Li J., Van der Brugge B. // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 524. P. 502–528.

217. *Han L.* // Membrane Technology Enhancement for Environmental Protection and Sustainable Industrial Growth. 2021. P. 13–25.
218. *Ben-Sasson M., Lu X., Nejati S., Jaramillo H., Elimelech M.* // Desalination. 2016. V. 388. P. 1–8.
219. *Шельдешов Н.В., Мельников С.С., Соловьева Т.Т., Беспалов А., Левченко В.Ф., Буиклуский В.Д., Заболотцкий В.И.* // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 2. С. 213–221.
220. *Merkel A., Ashrafi A.M.* // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. № 8.
221. *De Jaegher B., De Schepper W., Verliefde A., Nopens I.* // J. Memb. Sci. 2022. V. 642. P. 119975.
222. *Hanssen B.L., Siraj S., Wong D.K.Y.* // Rev. Anal. Chem. 2016. V. 35. № 1. P. 1–28.
223. *Lisak G.* // Environ. Pollut. 2021. V. 289. P. 117882.
224. *Karabozhikova V., Tsakova V., Lete C., Marin M., Lupu S.* // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 848. P. 113309.
225. *Domínguez-Renedo O., Navarro-Cuñado A.M., Arnáiz-Lozano V., Alonso-Lomillo M.A.* // Talanta. 2020. V. 207. P. 120351.
226. *Ponnaiah S.K., Periakaruppan P.* // Microchim. Acta. 2018. V. 185. № 11. P. 524.
227. *Rohtlaid K., Nguyen G.T.M., Soyer C., Cattani E., Vidal F., Plesse C.* // Adv. Electron. Mater. 2019. V. 5. № 4. P. 1800948.
228. *Kokab T., Shah A., Iftikhar F.J., Nisar J., Akhter M.S., Khan S.B.* // ACS Omega. 2019. V. 4. № 26. P. 22057–22068.
229. *Salvo-Comino C., Rassas I., Minot S., Bessueille F., Rodriguez-Mendez M.L., Errachid A., Jaffrezic-Renault N.* // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 110. P. 110667.
230. *Annu S.S., Nitin A., Jain R.* // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 105. P. 107788.
231. *Lindner E., Guzinski M., Pendley B., Chaum E.* // Membranes (Basel). 2020. V. 10. № 9. P. 202.
232. *Peng H.* // Polym. Rev. 2019. V. 59. № 4. P. 739–757.
233. *Qi L., Jiang T., Liang R., Qin W.* // Sensors Actuators B Chem. 2021. V. 328. P. 129014.
234. *Jiang X., Wang P., Liang R., Qin W.* // Anal. Chem. 2019. V. 91. № 10. P. 6424–6429.
235. *Jiang T., Qi L., Hou C., Fang S., Qin W.* // Anal. Chem. 2020. V. 92. № 18. P. 12132–12136.
236. *Qi L., Jiang T., Liang R., Qin W.* // Anal. Chem. 2021. V. 93. № 18. P. 6932–6937.
237. *Fan Y., Huang Y., Linthicum W., Liu F., Berings A.O., Dang Y., Xu Z., Chang S.-Y., Ling J., Huey B.D., Suib S.L., Ma A.W.K., Gao P.-X. et al.* // ACS Sensors. 2020. V. 5. № 10. P. 3182–3193.
238. *Joon N.K., He N., Ruzgas T., Bobacka J., Lisak G.* // Anal. Chem. 2019. V. 91. № 16. P. 10524–10531.
239. *Fan Y., Qian X., Wang X., Funk T., Herman B., McCutcheon J.R., Li B.* // J. Memb. Sci. 2022. V. 643. P. 119997.
240. *Krikstolaityte V., Ding R., Chua Hui Xia E., Lisak G.* // TrAC Trends Anal. Chem. 2020. V. 133. P. 116070.
241. *Ding R., Lisak G.* // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1091. P. 103–111.
242. *Ding R., Joon N.K., Ahamed A., Shafaat A., Guzinski M., Wagner M., Ruzgas T., Bobacka J., Lisak G.* // Sensors Actuators B Chem. 2021. V. 344. P. 130200.
243. *Panchuk V., Lvova L., Kirsanov D., Gonçalves C.G., Di Natale C., Paolesse R., Legin A.* // Sensors Actuators B Chem. 2016. V. 237. P. 962–968.
244. *Hoekstra R., Blondeau P., Andrade F.J.* // Electroanalysis. 2018. V. 30. № 7. P. 1536–1544.
245. *Liu J., Cao Y.* // Anal. Methods. 2021. V. 13. № 5. P. 685–694.
246. *Cánovas R., Blondeau P., Andrade F.J.* // Biosens. Bioelectron. 2020. V. 163. P. 112302.
247. *Parrilla M., Cánovas R., Andrade F.J.* // Electroanalysis. 2017. V. 29. № 1. P. 223–230.
248. *Parshina A., Kolganova T., Safronova E., Osipov A., Lapshina E., Yelnikova A., Bobreshova O., Yaroslavtsev A.* // Membranes (Basel). 2019. V. 9. № 11. P. 142.
249. *Safronova E., Parshina A., Kolganova T., Yelnikova A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.* // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 873. P. 114435.
250. *Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.* // Sensors Actuators B Chem. 2017. V. 240. P. 1016–1023.
251. *Pearre N., Adye K., Swan L.* // Appl. Energy. 2019. V. 242. P. 69–77.
252. *Williamson P.* // Nature. 2016. V. 530. № 7589. P. 153–155.
253. *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 627–643.
254. *Hames Y., Kaya K., Baltacioglu E., Turksoy A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 23. P. 10810–10821.
255. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V.* // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1147–1157.
256. *Wang J.* // Appl. Energy. 2017. V. 189. P. 460–479.
257. *Sharma R., Andersen S.M.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 4. P. 3424–3434.
258. *Chu T., Zhang R., Wang Y., Ou M., Xie M., Shao H., Yang D., Li B., Ming P., Zhang C.* // Energy. 2021. V. 219. P. 119623.
259. *Yang Y., Zhang X., Guo L., Liu H.* // J. Power Sources. 2020. V. 477. P. 229021.
260. *Zhao J., Li X.* // Energy Convers. Manag. 2019. V. 199. P. 112022.
261. *Xing Y., Li H., Avgouropoulos G.* // Materials (Basel). 2021. V. 14. № 10. P. 2591.
262. *Gaumont T., Maranzana G., Lottin O., Dillet J., Didierjean S., Pauchet J., Guétaz L.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 3. P. 1800–1812.
263. *Zatoń M., Rozière J., Jones D.J.* // Sustain. Energy Fuels. 2017. V. 1. № 3. P. 409–438.
264. *Zhao M., Shi W., Wu B., Liu W., Liu J., Xing D., Yao Y., Hou Z., Ming P., Zou Z.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 153. P. 254–262.
265. *Wong K.H., Kjeang E.* // ChemSusChem. 2015. V. 8. № 6. P. 1072–1082.
266. *Gubler L., Dockheer S.M., Koppenol W.H.* // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. № 7. P. B755.
267. *Karpenko-Jereb L., Sternig C., Fink C., Tatschl R.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 31. P. 13644–13656.

268. Wilberforce T., Ijaodola O., Ogungbemi E., Khatib F.N., Leslie T., El-Hassan Z., Thomposon J., Olabi A.G. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 113. P. 109286.
269. Ren P., Pei P., Li Y., Wu Z., Chen D., Huang S. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2020. V. 80. P. 100859.
270. Guilminot E., Corcella A., Chatenet M., Maillard F., Charlot F., Berthomé G., Iojoiu C., Sanchez J.-Y., Rossinot E., Claude E. // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. № 11. P. B1106.
271. Zhang J., Litteer B.A., Gu W., Liu H., Gasteiger H.A. // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. № 10. P. B1006.
272. Peron J., Nedellec Y., Jones D., Roziere J. // *J. Power Sources.* 2008. V. 185. № 2. P. 1209–1217.
273. Macauley N., Wong K.H., Watson M., Kjeang E. // *J. Power Sources.* 2015. V. 299. P. 139–148.
274. Ettingshausen F., Kleemann J., Michel M., Quintus M., Fuess H., Roth C. // *J. Power Sources.* 2009. V. 194. № 2. P. 899–907.
275. Helmly S., Eslamibidgoli M.J., Friedrich K.A., Eikerling M.H. // *Electrocatalysis.* 2017. V. 8. № 6. P. 501–508.
276. Papakonstantinou G., Algara-Siller G., Teschner D., Vidaković-Koch T., Schlögl R., Sundmacher K. // *Appl. Energy.* 2020. V. 280. P. 115911.
277. Li D., Motz A.R., Bae C., Fujimoto C., Yang G., Zhang F.-Y., Ayers K.E., Kim Y.S. // *Energy Environ. Sci.* 2021. V. 14. № 6. P. 3393–3419.
278. Григорьев С., Бессарабов Д. // *Электрохимия.* 2017. Т. 8. С. 908.
279. Григорьев С.А., Бессарабов Д.Г., Фатеев В.Н. // *Электрохимия.* 2017. Т. 3. С. 359–365.
280. Ibrahim R.S.B., Zainon Noor Z., Baharuddin N.H., Ahmad Mutamim N.S., Yuniarto A. // *Chem. Eng. Technol.* 2020. V. 43. № 10. P. 1908–1921.
281. Ishizaki S., Papry R.I., Miyake H., Narita Y., Okabe S. // *Front. Microbiol.* 2019. V. 9.
282. Flimban S.G.A., Hassan S.H.A., Rahman M.M., Oh S.-E. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. № 25. P. 13643–13651.

Fouling and Membrane Degradation in Electromembrane and Baromembrane Processes

P. Yu. Apel¹, S. Velizarov², A. V. Volkov³, T. V. Eliseeva⁴, V. V. Nikonenko^{5, *}, A. V. Parshina⁴, N. D. Pismenskaya⁵, K. I. Popov^{6, 7, **} and A. B. Yaroslavtsev^{3, 7, **}

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

²University of Nova Lisbon, Lisbon, 2829-516 Portugal

³Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, 119991 Russia

⁴Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia

⁵Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

⁶Scientific Center Small-Scale Chemistry, Moscow, 107564 Russia

⁷Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: v_nikonenko@mail.ru

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

This work provides an overview of the processes of fouling, the deposition of substances on the surface or in the pores of membranes, leading to deterioration of the membrane performance. Degradation and fouling phenomena in various membrane materials, as well as the mechanisms of these processes, are considered. It is shown that, despite the difference in the chemical composition, morphology of membranes, ion exchangers and the processes in which they are used, the phenomena leading to clogging of their surface and pores are largely similar. Among the main substances that contaminate membranes are organic molecules, polyelectrolytes, crystals of inorganic substances formed from ions contained in a solution, as well as colloidal particles, and biological organisms. The binding strength of foulants essentially depends on their nature and on the chemical composition of the membranes. At the same time, many fouling phenomena have their own characteristics. For example, in the processes of electricity generating in fuel cells or hydrogen production in electrolyzers, the formation of oxides or metal particles is observed in the membrane pores due to the electrolysis processes. The consequences of the processes of fouling and methods of their control are also considered. It should be noted that cleaning of membranes is still the main method of fighting fouling. At the same time, in recent years, research has been intensively developing in the field of inhibiting corrosion processes and creating new antifouling membranes. Integrated approaches are being developed that combine the improvement of membranes, membrane modules and optimization of their operating conditions. Hybrid technologies, including membrane and other processes, are being improved.

Keywords: fouling, membrane degradation, fouling mechanisms, prevention of fouling, foulants, track membranes, baromembrane processes, pervaporation, electromembrane technologies, electrodialysis, sensors, fuel cells