



МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 14, номер 5, 2024

- Модификация ультрафильтрационных мембран на основе полиакрилонитрила
*Е. С. Бурть, М. В. Краснова, М. С. Макарова, А. Л. Яскевич, Т. В. Плиско, Е. А. Назаров,
А. В. Бильдюкевич* 345
- Избирательная проницаемость гомогенной бислойной мембраны МФ-4СК
с селективным слоем из катионного полиэлектролита в смешанном растворе
хлорида кальция и хлорида натрия
А. Р. Ачох, Д. А. Бондарев, С. С. Мельников, В. И. Заболоцкий 358
- Константы скорости лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды
в гетерогенных биполярных мембранах, содержащих частицы катализатора
Н. В. Ковалев, И. П. Аверьянов, Т. В. Карпенко, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий 368
- Энтальпия взаимодействия литированной мембраны Nafion
с водными растворами спиртов и полярными апротонными растворителями
С. Д. Чернюк, А. П. Сафронов, О. В. Бушкова 378
- Исследование стабильности гидрофобных свойств текстурированных
полимерных покрытий, осажденных на поверхности трековых мембран
*Л. И. Кравец, М. А. Ярмоленко, А. В. Рогачев, Р. В. Гайнутдинов, М. А. Кувайцева,
В. А. Алтынов, Н. Е. Лизунов* 387
- Проявления фаулинга гетерогенных мембран компонентами виноматериалов
в процессе их тартратной стабилизации методом электродиализа
*Е. Л. Пасечная, М. А. Пономарь, А. В. Клевцова, К. А. Кириченко, К. В. Солонченко,
Н. Д. Письменская* 407
- Ультрафильтрационное разделение нефти и отработанных масел
А. П. Небесская, А. В. Балынин, А. А. Юшкин, А. В. Маркелов, В. В. Волков 422
- Влияние повышенных требований к степени извлечения гелия из природного газа
на капитальные и эксплуатационные характеристики двухступенчатых
мембранных установок
В. И. Соломахин 431
-
-

Contents

Vol. 14, No. 5, 2024

Modification of Ultrafiltration Membranes Based on Polyacrylonitrile <i>K. S. Burts', M. V. Krasnova, M. S. Makarova, A. L. Yaskevich, T. V. Plisko, E. A. Nazarov, A. V. Bilyukevich</i>	345
Selective Permeability of a Homogeneous Bilayer Membrane MF-4SK with Selective Layer of Cationic Polyelectrolyte in Mixed Solution of Calcium Chloride and Sodium Chloride <i>A. R. Achoh, D. A. Bondarev, S. S. Melnikov, V. I. Zabolotsky</i>	358
Rate Constants of Limiting Stages of Water Molecules Dissociation Reaction in Heterogeneous Bipolar Membranes Containing Catalyst Particles <i>N. V. Kovalev, I. P. Averyanov, T. V. Karpenko, N. V. Sheldeshov, V. I. Zabolotsky</i>	368
Enthalpy of Interaction of Lithiated Nafion Membrane with Aqueous Solutions of Alcohols and Polar Aprotic Solvents <i>S. D. Chernyuk, A. P. Safronov, O.V. Bushkova</i>	378
Investigation of the Hydrophobic Properties Stability of Textured Polymer Coatings Deposited on the Track-Etched Membrane Surface <i>L. I. Kravets, M. A. Yarmolenko, A. V. Rogachev, R. V. Gainutdinov, M. A. Kuvaitseva, V. A. Altynov, N. E. Lizunov</i>	387
Manifestations of Fouling of Heterogeneous Membranes by Wine Components in the Process of their Tartrate Stabilization by Electrodialysis Method <i>E. L. Pasechnaya, M. A. Ponomar', A. V. Klevtsova, K. A. Kirichenko, K. V. Solonchenko, N. D. Pis'menskaya</i>	407
Ultrafiltration Separation of Crude Oil and Waste Oil <i>A. P. Nebesskaya, A. V. Balyinin, A. A. Yushkin, A. V. Markelov, V. V. Volkov</i>	422
Impact of Increased Helium Recovery Requirements from Natural Gas on Capital and Operational Performance of Two-Stage Membrane Equipment <i>V. I. Solomakhin</i>	431

УДК 544.72.05

МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2024 г. Е. С. Буртъ*, М. В. Краснова, М. С. Макарова, А. Л. Яскевич, Т. В. Плиско,
Е. А. Назаров, А. В. Бильдюкевич

Государственное научное учреждение “Институт физико-органической химии Национальной Академии наук
Беларуси”, г. Минск, ул. Сурганова, 13, 220072

*e-mail: katyaburt@gmail.com

Поступила в редакцию 16.09.24

После доработки 07.10.24

Принята к публикации 28.10.24

Рассмотрены три способа модификации ультрафильтрационных мембран на основе полиакрилонитрила (ПАН) полиэлектролитами: (1) объемная модификация при введении полиакриловой кислоты (ПАК) в формовочный раствор, (2) поверхностная модификация при использовании в качестве осадительной ванны водных растворов полиэтиленimina (ПЭИ) и (3) комбинация методов (1) и (2). Во всех трех случаях модификация мембран полиэлектролитами приводит к эффективной гидрофилизации поверхности ультрафильтрационных мембран (угол смачивания снижается с 41 до 15–25°). Установлено, что объемная модификация ПАН мембран при введении в формовочный раствор 0.05–0.2 мас. % ПАК приводит к снижению удельной производительности по воде со 110 до 96 л/м² ч. Максимальный коэффициент задерживания поливинилпирролидона К30 – 96% зафиксирован при концентрации ПАК 0.05 мас. %, при последующем увеличении содержания ПАК коэффициент задерживания уменьшается до 70–73%. Поверхностная модификация ПАН мембран полиэтиленимином приводит к увеличению их удельной производительности более чем в 2 раза (до 233–294 л/м² ч), при этом коэффициент задерживания по поливинилпирролидону К30 составил 82–96% в зависимости от концентрации ПЭИ в осадительной ванне. Показано, что совместный способ модификации снижает удельную производительность до 44 л/м² ч, что связано с формированием полиэлектролитного комплекса и уплотнением структуры мембран. Установлено, что совместный способ модификации позволяет получить ультрафильтрационные ПАН мембраны с высокой степенью восстановления потока после фильтрации модельных растворов поливинилпирролидона (73–100% в сравнении с 65% для исходной мембраны) и гуминовых кислот (80% по сравнению с 73% для исходной мембраны).

Ключевые слова: ультрафильтрация, полиакрилонитрил, осадительная ванна, формовочный раствор, полиакриловая кислота, полиэтиленимин

DOI: 10.31857/S2218117224050018, **EDN:** MYTWLT

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия развитие промышленности и рост населения привел к повышению потребности в чистой воде, а также к необходимости очистки сточных вод от растворенных соединений и взвешенных частиц [1]. Вследствие этого поиск новых эффективных методов и технологий для водоочистки является весьма актуальным и перспективным направлением исследований [2]. Мембранные технологии, в частности ультрафильтрация, являются одним из энергоэффективных и малозатратных (экономичных) подходов, используемых для водоочистки, водоподготовки, концентрирования и выделения ценных веществ из водных

растворов в пищевой, фармацевтической, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности [3–5]. Разработка и производство эффективных мембран является основной задачей в области мембранного материаловедения [6].

Загрязнение мембран в процессе эксплуатации, приводящее к снижению их удельной производительности и, как следствие, повышению эксплуатационных затрат на регенерацию мембран, представляет собой одну из основных проблем в области мембранных технологий [7]. Загрязнение мембран является, как правило, результатом адсорбции в порах и на поверхности мембран взвешенных и растворенных частиц из питающего

раствора, например, белков, полисахаридов, гуминовых кислот [8]. Помимо этого, на загрязнение мембран значительное влияние оказывает также природа мембранного материала и структура мембраны (гидрофильно-гидрофобный баланс, степень пористости и размер пор селективного слоя, степень шероховатости и заряд поверхности) [9].

Для снижения загрязнения мембран существует ряд подходов к их модификации, к которым относятся (1) синтез новых мембранообразующих полимеров или их модификация (например, прививка); (2) введение в формовочный раствор (ФР) гидрофильных олиго- или полимеров, а также наночастиц; (3) формирование селективного слоя на основе полиамида на поверхности мембраны методом межфазной полимеризации; (4) адсорбция на поверхности готовых мембран, в том числе послойное нанесение (*layer-by-layer technique*); (5) введение гидрофильных полимеров в осадительную ванну (ОВ) при получении мембран методом инверсии фаз способом мокрого формования [2, 5, 10–14]. Гидрофилизированная поверхность мембран предотвращает адсорбцию коллоидных и твердых частиц, растворенных белков, гуминовых кислот и других взвешенных частиц, находящихся в питающем растворе [9].

Перспективными с точки зрения авторов являются методы введения модифицирующих агентов в ФР или в ОВ. Введение добавок в ФР является широко распространенным и достаточно простым в реализации методом гидрофизации мембран. В данном подходе чаще всего используют водорастворимые олигомеры и полимеры (полиэтиленгликоль (ПЭГ) различной молекулярной массы [2, 15], поливинилпирролидон (ПВП) [16, 17], амфифильные блок-сополимеры этилендиамин тетраакис(этоксилат-блок-пропоксилат) тетролы [18], полиэтиленгликоль-блок-полипропиленгликоль-блок-полиэтиленгликоль [12]), смеси ПЭГ и глицерина [19, 20], а также различные наночастицы (TiO_2 [16, 21], SiO_2 [22, 23], Al_2O_3 [24], углеродные материалы [25, 26] и др.). Как было показано [2, 12, 15–26], введение данных добавок в ФР приводит к значительной гидрофизации поверхности мембран, что проявляется в снижении угла смачивания поверхности по воде, а также к улучшению транспортных характеристик и повышению устойчивости мембран к загрязнению при фильтрации различных сред.

Введение в ОВ различных соединений при получении ультрафильтрационных мембран способом мокрого формования является эффективным и перспективным методом модификации их поверхности. Данный метод позволяет в широких пределах варьировать структуру и транспортные свойства мембран, их устойчивость к загрязнению за счет гидрофизации поверхности и изменения

степени шероховатости [13]. В качестве модифицирующих добавок в ОВ в ряде работ использовали неорганические соли (NaCl , KCl , NH_4Cl , MgCl_2 , CaCl_2) [5, 12]; поливиниловый спирт [13]; полиэтиленмин (ПЭИ) [27, 28]; поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (ПДАДМАХ) [3, 28]; поли(4-стиролсульфонат натрия); смесь ПЭИ, ПДАДМАХ или поли(4-стиролсульфоната натрия) с красителями [28]; полиакриловую кислоту (ПАК) [29–31]; промышленные флокулянты на основе акриламида (Praestol 859, Praestol 2540) [32, 33].

ПАН является широко распространенным полимером, который используется для получения мембран для ультра- и нанофильтрации, перпарации, газоразделения [34–43]. В литературных источниках описан ряд методов модификации ультрафильтрационных мембран на основе ПАН. Основным методом модификации данных мембран является гидрофизация полимера вследствие гидролиза щелочными растворами едкого натра [44–49]. В работах [44, 50] также использован подход к объемной модификации ПАН путем введения в ФР порообразователей и гидрофилизирующих добавок ПВП с молекулярной массой 25 000 [44] и 40 000 [50] г/моль. Данный метод модификации позволил получить мембрану с достаточно гидрофильной поверхностью, а также умеренной устойчивостью к загрязнению поверхности при фильтрации модельного раствора молока (степень восстановления потока 76%) [44]. Описан метод модификации ПАН мембран для повышения их устойчивости к загрязнению посредством введения микро- и наночастиц TiO_2 в ФР или формированием слоя микро- и наночастиц на поверхности мембраны в режиме ультрафильтрации [35]. Данный подход привел к значительному улучшению устойчивости мембран ПАН- TiO_2 к загрязнению, что проявлялось в повышении степени восстановления потока мембран после фильтрации человеческого сывороточного альбумина до 99.99%. В работе [47] представлено исследование по модификации ПАН мембран с помощью катализаторов $\text{LaCoO}_3/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, легированных Fe, с последующей гидрофизацией поверхности посредством щелочного гидролиза. Гидролиз ПАН позволил повысить гидрофильность поверхности (угол смачивания по воде снизился до 46°), а наличие каталитической активности благодаря инкорпорированным частицам катализатора в структуре мембраны и его активации пероксимоносульфатом калия привело к улучшению устойчивости к загрязнению [47]. V. Poliseti и P. Ray [51] предложили метод модификации ПАН и ПВДФ мембран с помощью наночастиц SiO_2 и TiO_2 . Показано, что данные наночастицы способствуют как повышению удельной производительности по воде, так и увеличению степени восстановления потока после фильтрации модельных растворов человеческого

сывороточного альбумина. Частицы оксида графена, модифицированные наночастицами серебра, были введены в состав ФР для придания антибактериальных свойств, что также сопровождалось значительным повышением степени гидрофильности поверхности (угол смачивания снизился до 21°) [52].

В результате анализа ряда литературных источников не было выявлено работ, где изучены объемная модификация ультрафильтрационных ПАН мембран путем введения добавки ПАК в ФР и влияние концентрации ПАК на свойства ФР, структуру и транспортные свойства мембран. Также не было опубликовано исследований, изучающих совместный подход к модификации мембран при введении ПАК в ФР и использовании водных растворов ПЭИ в качестве ОВ. Исходя из этого, цель данной работы заключалась в сравнении влияния способа модификации ультрафильтрационных ПАН мембран (объемная модификация посредством введения ПАК в ФР; модификация путем использования водных растворов ПЭИ в качестве ОВ; совместная модификация с помощью ПАК и ПЭИ, сопровождающаяся формированием полиэлектролитного комплекса (ПЭК)) на их структуру и транспортные свойства. Выбор ПАК и ПЭИ в качестве модифицирующих агентов обусловлен тем, что они являются широко используемыми, недорогими, доступными и промышленно производимыми полиэлектролитами. ПАК и ПЭИ являются слабыми полиэлектролитами, что более предпочтительно для модификации мембран, поскольку степень ионизации данных соединений хорошо регулируется посредством варьирования величины рН. Кроме того (что немаловажно в процессе эксплуатации мембран), в случае использования сильных полиэлектролитов, обладающих чрезвычайно высокой плотностью заряда в широких диапазонах рН, довольно сложно произвести очистку данных мембран после фильтрации водных растворов белков и гуминовых кислот. Данное обстоятельство объясняется образованием интерполимерных комплексов между молекулой белка и полиэлектролитом. В случае слабых полиэлектролитов, даже если и образуются интерполимерные комплексы между полиэлектролитом и молекулами белка, соответствующая регулировка рН и ионной силы промывающего раствора приводит к распаду данных комплексов. Выбор ПАК в качестве модифицирующего агента был также обусловлен ее растворимостью в ДМСО, что позволило ввести ПАК в формовочный раствор. Кроме того, ПАК характеризуется наличием значительного количества карбоксильных групп, которые впоследствии могут взаимодействовать с аминными группами полиоснования с формированием в результате ПЭК, что способствует улучшению устойчивости мембран к загрязнению. Предполагалось,

что использование сильноразветвленного ПЭИ в качестве модифицирующего агента не вызовет значительного уплотнения структуры мембраны и снижения ее проницаемости. Использование полиэлектролитов, которые значительно различаются по своим молекулярным массам, имело своей целью получение рыхлого и нестехиометрического ПЭК, что не приведет к значительному снижению транспортных свойств мембран.

Главная идея исследования состояла в том, что данные способы модификации позволят значительно повысить степень гидрофильности поверхности, а также варьировать структуру и, соответственно, транспортные свойства ультрафильтрационных ПАН мембран. Предполагается, что разработанный совместный способ модификации приведет к значительному улучшению устойчивости мембран к загрязнению поверхности при фильтрации модельных растворов природных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ультрафильтрационных мембран использовали сополимер акрилонитрила и метилметакрилата (соотношение звеньев 94 : 6, ПАН, Dolan), ПАК с молекулярной массой 450 000 г/моль (Sigma Aldrich), диметилсульфоксид (ДМСО, "Белрехим"), сильно разветвленный ПЭИ с молекулярной массой 25 000 г/моль (Sigma Aldrich).

ФР на основе 15 мас. % ПАН получали путем смешения компонентов в ДМСО при помощи верхнеприводной мешалки при 800–1000 об/мин при температуре 100–120°C в течение 5–6 ч. После получения гомогенного раствора его оставляли при температуре 50°C для удаления пузырьков воздуха. Концентрация ПАК в ФР составляла 0–0.2 мас. %.

Вязкость ФР измеряли с использованием ротационного вискозиметра Brookfield DV-III Ultra (Brookfield АМЕТЕК). Для определения мутности растворов полимеров применяли лабораторный мутномер 2100AN (НАСН). Кинематическую вязкость водных растворов ПЭИ изучали методом вискозиметрии при помощи стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (Россия) при температуре 25°C (диаметр капилляра 0.56 мм).

Ультрафильтрационные ПАН мембраны получали методом инверсии фаз способом мокрого формования. Для этого формировали слой полимерного раствора методом нанесения на нетканую подложку с помощью шелевой фильеры с последующим погружением в ОВ. В качестве ОВ были использованы вода и водные растворы ПЭИ с концентрациями 0.1, 0.3 и 0.5 мас. %. После получения ультрафильтрационные мембраны выдерживали в дистиллированной воде в течение 24 ч для удаления остаточных реагентов. Обозначения

полученных ультрафильтрационных ПАН мембран представлены в табл. 1.

Таблица 1. Обозначения ультрафильтрационных ПАН мембран

Обозначение мембраны	Концентрация ПАК в ФР, мас. %	Концентрация ПЭИ в ОВ, мас. %
ПАН-0-0	0	0
ПАН-0.05-0	0.05	
ПАН-0.1-0	0.1	
ПАН-0.2-0	0.2	
ПАН-0-0.1	0	0.1
ПАН-0.05-0.1	0.05	
ПАН-0.1-0.1	0.1	
ПАН-0.2-0.1	0.2	
ПАН-0-0.3	0	0.3
ПАН-0.05-0.3	0.05	
ПАН-0.1-0.3	0.1	
ПАН-0.2-0.3	0.2	
ПАН-0-0.5	0	0.5
ПАН-0.05-0.5	0.05	
ПАН-0.1-0.5	0.1	
ПАН-0.2-0.5	0.2	

Транспортные свойства ультрафильтрационных мембран на основе ПАН изучали при фильтрации дистиллированной воды, растворов ПВП с молекулярной массой 40 000 г/моль (ПВП К30, Fluka) и гуминовых кислот (ГК) с использованием ультрафильтрационной ячейки с мешалкой типа Amicon с эффективной площадью мембраны 24.6 см² при комнатной температуре и трансмембранном давлении $\Delta P = 0.1$ МПа при скорости перемешивания 350–400 об/мин. Селективность мембран определяли при фильтрации модельного раствора ПВП К30 с концентрацией 0.3 мас. % в дистиллированной воде, устойчивость мембран к загрязнению – раствора ГК (препарат гуминовый “Гидрогумин”, 50% раствор гуминовых кислот в воде, Беларусь) с концентрацией 0.05 мас. % в водопроводной воде. Коэффициент задерживания по ПВП К30 определяли с использованием интерферометра ЛИР-2 (ОАО “Загорский оптико-механический завод”, Россия), коэффициент задерживания по ГК – с помощью спектрофотометра Metertech SP-8001 (Metertech Inc.) в оптическом диапазоне при длине волны $\lambda = 400$ нм.

Значения степени восстановления потока (fouling recovery ratio, FRR) после фильтрации растворов калибраторов вычисляли по уравнению:

$$FRR = \left(\frac{JWF}{PWF} \right) \cdot 100\%,$$

где JWF – удельная производительность мембран по воде после фильтрации раствора калибратора, л/м² ч, PWF – удельная производительность мембран по воде перед фильтрацией раствора калибратора, л/м² ч.

Структуру поперечных сколов ультрафильтрационных мембран изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Phenom Pro (Thermo Fisher Scientific). Поперечные сколы высушенных после импрегнирования в водном растворе глицерина ультрафильтрационных мембран получали путем криогенного скола в среде жидкого азота с последующим напылением слоя золота с помощью установки магнетронного напыления DSR (Vacoat).

Измерение угла смачивания мембран по воде осуществляли методом прикрепленного пузырька в трехфазной системе “вода–мембрана–воздух” с использованием гониометра LK-1 (ООО “Открытая наука”, Россия). Измерения проводили через 5 с после формирования пузырька воздуха на поверхности мембраны. Погрешность измерения не превышала $\pm 2^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследовали метод модификации ПАН мембран путем введения в ФР анионного полиэлектролита ПАК. Введение ПАК в растворы ПАН/ДМСО приводит к повышению их вязкости и мутности по сравнению с бикомпонентной системой ПАН/ДМСО (рис. 1), что обусловлено

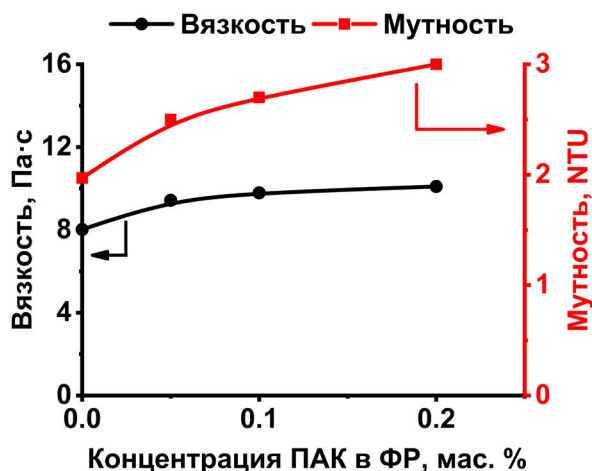


Рис. 1. Зависимость вязкости и мутности ФР от концентрации ПАК.

микрофазовым разделением растворов, содержащих добавку полимера с высокой молекулярной массой, несовместимого с ПАН.

СЭМ-микрофотографии поперечного сечения полученных мембран представлены на рис. 2. Толщину селективного слоя композиционных мембран определяли из анализа микрофотографий. Из микрофотографий поперечных сколов ультрафильтрационных мембран следует, что введение ПАК в ФР приводит к уплотнению структуры, формированию меньшего количества макропустот и их смещению от поверхности селективного слоя вглубь структуры. Так, минимальное расстояние от поверхности до макропустот для мембраны ПАН-0-0 составляет 0.4–0.5 мкм, при введении в ФР 0.1% ПАК – 1.5 мкм, а при добавке 0.2% ПАК – не менее 3.0 мкм. Как известно, изменение вязкостных характеристик ФР вызвало изменение кинетики формирования мембран методом инверсии фаз – при повышении вязкости раствора происходит

замедление взаимной диффузии растворителя и осадителя, что приводит к формированию мембраны в более равновесных условиях [15].

Установлено, что введение ПАК в ФР приводит к снижению угла смачивания поверхности ПАН мембран по воде с 41 до 35–36°, что свидетельствует о гидрофилизации поверхности селективного слоя за счет иммобилизации макромолекул ПАК.

При введении ПАК в ФР удельная производительность мембран незначительно снижается со 110 до 98 л/м² ч из-за повышения вязкости формовочных растворов и, как следствие, увеличения толщины селективного слоя структуры мембран (рис. 2, 3). При этом наблюдается экстремальная зависимость коэффициента задерживания мембран от концентрации ПАК в ФР (рис. 3). Максимальный коэффициент задерживания 96% зафиксирован при концентрации ПАК 0.05%, а при последующем увеличении содержания ПАК в ФР коэффициент задерживания уменьшается до

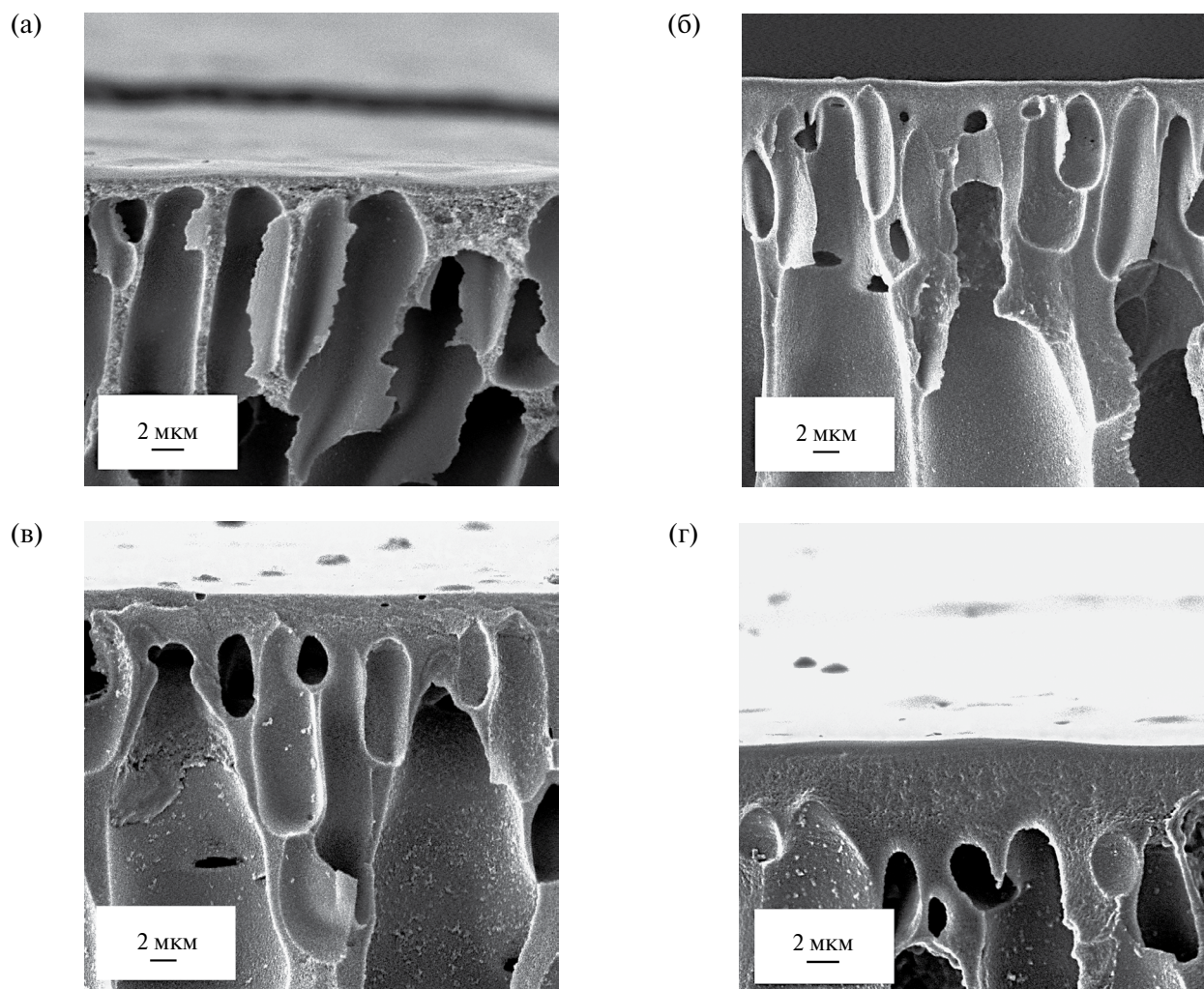


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии фрагментов поперечных сечений ПАН мембран в зависимости от концентрации ПАК в ФР: а – ПАН-0-0, б – ПАН-0.05-0, в – ПАН-0.1-0, г – ПАН-0.2-0.

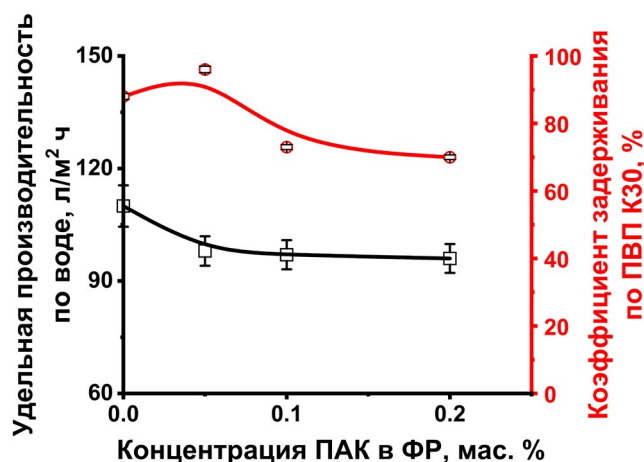


Рис. 3. Транспортные свойства ультрафильтрационных ПАН мембран в зависимости от концентрации ПАК в ФР.

70–73% (рис. 3). Данное явление, вероятно, можно объяснить микрогетерогенностью ФР, что вызывает формирование селективного слоя с большим размером пор и с большей толщиной, что и приводит к снижению как удельной производительности, так и задерживающей способности мембран по ПВП К30 (рис. 3). Помимо этого, сравнение коэффициентов задерживания позволяет также сделать вывод, что средний размер пор селективного слоя увеличивается.

На втором этапе изучали влияние добавки катионного полиэлектролита ПЭИ в ОВ на структуру и транспортные свойства ультрафильтрационных ПАН мембран. На рис. 4 представлены СЭМ-микротографии фрагментов поперечных сечений полученных ПАН/ПЭИ мембран.

Использование водных растворов ПЭИ в качестве ОВ при получении ультрафильтрационных мембран также приводит к смещению макропустот от поверхности селективного слоя к нижней

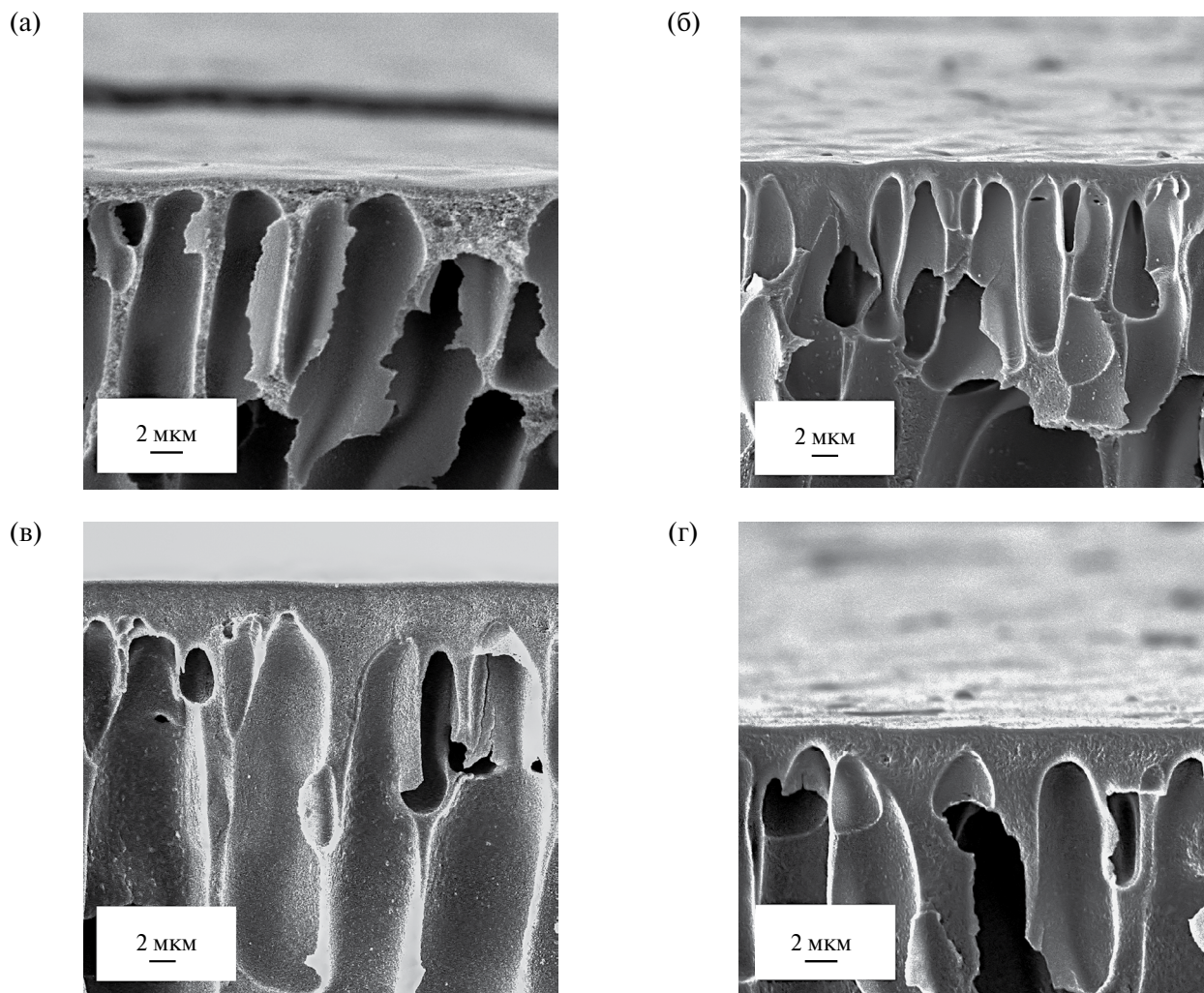


Рис. 4. СЭМ-микротографии фрагментов поперечных сечений ПАН мембран, полученных с использованием различных ОВ: а – ПАН-0-0, б – ПАН-0-0.1, в – ПАН-0-0.3, г – ПАН-0-0.5.

стороне мембраны (рис. 4). Так, при концентрации ПЭИ в ОВ 0.5% толщина селективного слоя возрастает в три раза и составляет 1,4 мкм. Такое уплотнение структуры мембран также связано с замедлением кинетики осаждения вследствие повышения вязкости ОВ: при 25°C кинематическая вязкость воды составляет 0.90 мм²/с, а 0.5 мас. % водного раствора ПЭИ – 0.985 мм²/с. Замедление кинетики фазового разделения приводит к формированию мембраны в более равновесных условиях, при этом формируется более пористый селективный слой.

Показано, что поверхностная модификация ПАН мембран с помощью ПЭИ привела к повышению гидрофильности поверхности мембран в большей степени по сравнению с объемной модификацией путем введения ПАК: угол смачивания поверхности по воде снизился с 41 до 25° для ПАН-0-0 и ПАН-0-0.5 мембран соответственно (табл. 2). Более эффективная гидрофилизация ПАН мембран в случае их получения при использовании в качестве ОВ водных растворов ПЭИ обусловлена иммобилизацией макромолекул полиэлектролита преимущественно в селективном слое мембран [29, 31].

Установлено, что использование водных растворов ПЭИ в качестве ОВ приводит к значительному повышению гидравлической проницаемости ПАН мембран (таблица 2). Так, мембрана ПАН-0-0.1 характеризуется удельной производительностью 233 л/м² ч, что более чем в 2 раза превышает производительность немодифицированной мембраны ПАН-0-0. Дальнейшее повышение концентрации полиэлектролита в ОВ также приводит к увеличению удельной производительности до 256 и 294 л/м² ч для мембран ПАН-0-0.3 и ПАН-0-0.5 соответственно. При этом для мембран ПАН-0-0.3 и ПАН-0-0.5 наблюдается снижение коэффициента задерживания по ПВП К30 до 91 и 82% соответственно, по сравнению с 88% для мембраны ПАН-0-0 и 96% для мембраны ПАН-0-0.1 (таб. 2). Данные зависимости транспортных свойств мембран отличаются от описанных в литературе ранее. Так, при использовании в качестве ОВ ванны водных растворов ПВС, ПВП К90, ПАК с различной молекулярной массой и других полиэлектролитов

в работах [13, 29–33] наблюдали обратную зависимость изменения транспортных свойств мембран на основе полисульфона или полиэфирсульфона: с увеличением концентрации водорастворимого полимера в ОВ производительность мембран по воде уменьшалась, а коэффициент задерживания возрастал. Это является результатом формирования более плотного селективного слоя и уменьшения размера пор и пористости селективного слоя за счет иммобилизации полимерного компонента ОВ на поверхности селективного слоя. Причиной выявленных в данной работе закономерностей является то, что используемый ПЭИ является сильно разветвленным полимером, локализация которого на поверхности образующегося при фазовом разделении селективного слоя приводит к его разрыхлению и, как следствие, к увеличению гидравлической проницаемости мембран.

На следующем этапе исследовали влияние совместной модификации ПАН мембран посредством введения ПАК в ФР и использования водных растворов ПЭИ в качестве ОВ. В данном случае при взаимодействии слабой кислоты (ПАК) и слабого основания (ПЭИ) возможно образование ПЭК на поверхности селективного слоя.

На рис. 5 представлены СЭМ-микрофотографии фрагментов поперечных сколов ультрафильтрационных ПАН мембран, полученных путем совместной модификации посредством введения ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ на примере серии ПАН-0.1. Установлено, что структура мембран, как и в предыдущих случаях, уплотняется. Это проявляется в переходе макропустот от селективного слоя вглубь структуры. При этом повышение концентрации ПАК и ПЭИ интенсифицирует обнаруженный эффект (рис. 5). Замедление кинетики осаждения приводит к формированию мембран методом инверсии фаз в более равновесных условиях.

Установлено, что введение ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ приводит к значительной гидрофилизации поверхности мембран. Как было упомянуто ранее, модификация ПАН мембран по отдельности с помощью ПАК приводит к снижению угла смачивания до 35–36°, а ПЭИ – до 25–35°. Совместная модификация ПАН мембран с помощью ПАК и ПЭИ

Таблица 2. Транспортные характеристики и углы смачивания ПАН мембран в зависимости от состава ОВ

Мембрана	Состав ОВ	Удельная производительность по воде, л/м ² ч	Коэффициент задерживания по ПВП К30, %	Угол смачивания по воде, °
ПАН-0-0	вода	110	88	41
ПАН-0-0.1	0.1 мас. % раствор ПЭИ	233	96	35
ПАН-0-0.3	0.3 мас. % раствор ПЭИ	256	91	29
ПАН-0-0.5	0.5 мас. % раствор ПЭИ	294	82	25

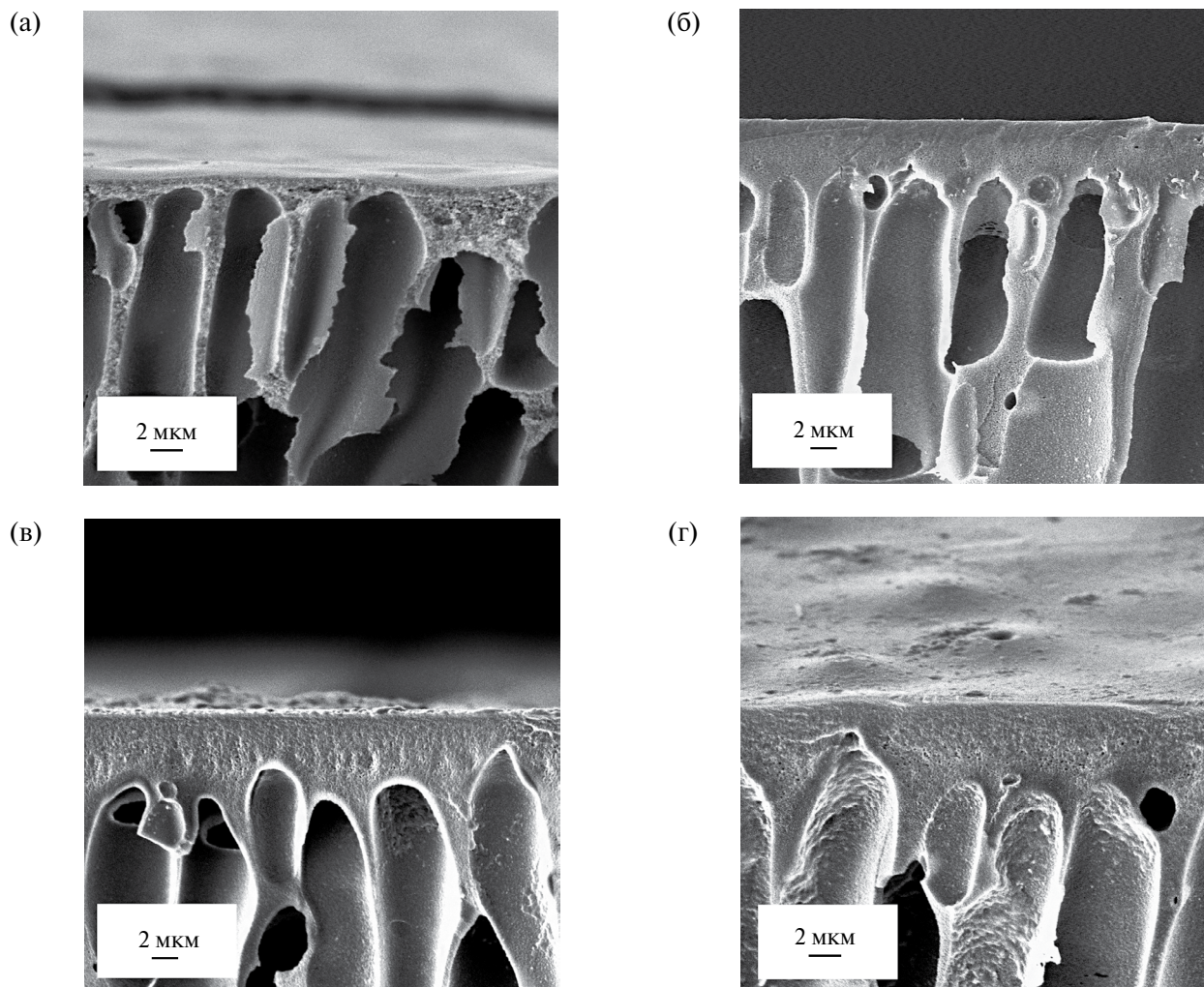


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии фрагментов поперечных сечений мембран на основе ПАН: а – ПАН-0-0, б – ПАН-0.1-0.1, в – ПАН-0.1-0.3, г – ПАН-0.1-0.5.

привела к существенно большей гидрофилизации поверхности модифицированных мембран. Так, для мембран ПАН-0.2-0.3 и ПАН-0.2-0.5 угол смачивания составил 17° и 15° соответственно (рис. 6). Более выраженная гидрофилизация поверхности при совместной модификации ПАН мембран с помощью ПАК и ПЭИ обусловлена, по-видимому, формированием ПЭК, что приводит к иммобилизации большего количества макромолекул ПЭИ в матрице мембраны, а также препятствует вымыванию ПАК из мембраны.

На рис. 7 представлена зависимость удельной производительности по воде и коэффициента задерживания по ПВП К30 ПАН мембран. Установлено, что удельная производительность по воде мембран, модифицированных ПАК, снижается вне зависимости от состава ОВ (рис. 7а). Выявлено изменение характера зависимости удельной производительности при увеличении концентрации ПЭИ в ОВ для мембран без добавок ПАК в ФР (серия

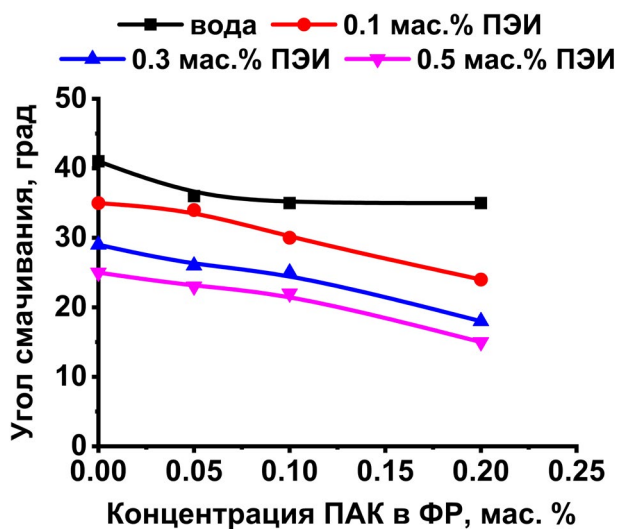


Рис. 6. Зависимость угла смачивания ПАН мембран по воде от концентраций ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ.

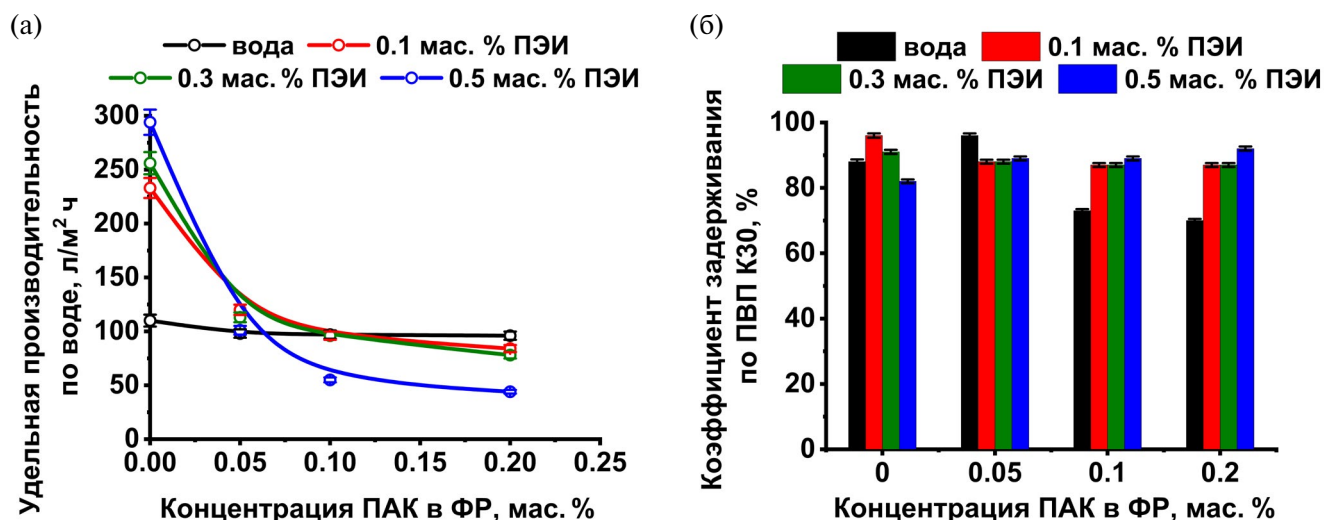


Рис. 7. Удельная производительность по воде (а) и коэффициент задерживания по ПВП К30 (б) ультрафильтрационных ПАН мембран в зависимости от концентраций ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ.

мембран ПАН-0-0, ПАН-0-0.1, ПАН-0-0.3, ПАН-0-0.5) и мембран с добавками ПАК в ФР (рис.7а). В первом случае при увеличении концентрации ПЭИ в ОВ удельная производительность мембран увеличивается, что, как было обсуждено ранее, обусловлено разрыхлением селективного слоя вследствие иммобилизации разветвленного ПЭИ. Во втором случае – удельная производительность ПАН/ПАК мембран уменьшается при увеличении концентрации ПЭИ в ОВ. При совместной модификации ПАН мембран с помощью и ПАК, и ПЭИ, по-видимому, наблюдается два конкурирующих эффекта – разрыхление структуры мембраны за счет использования разветвленного ПЭИ и ее уплотнение посредством повышения вязкости ФР. Из анализа данных следует, что в данном случае превалирует второй эффект, который также сопровождается формированием ПЭК (ПАК-ПЭИ).

При этом для мембран, полученных с использованием водных растворов ПЭИ в качестве ОВ, снижение удельной производительности по воде более выражено при увеличении концентрации полиэлектролита в ОВ.

Такая зависимость, по-видимому, обусловлена формированием селективного слоя с меньшим размером пор вследствие повышения вязкости как ФР (рис. 1), так и ОВ, а также образованием ПЭК в результате реакции между слабым полиоснованием ПЭИ и слабой поликислотой ПАК.

Как было показано ранее, коэффициенты задерживания мембран ПАН-0-0.1, ПАН-0-0.3 и ПАН-0-0.5 по ПВП К30 составили 96, 91 и 82% (см. табл. 2), соответственно, в сравнении с 88% для мембраны ПАН-0-0 (табл. 2, рис. 7б). Выше было показано, что модификация мембран посредством введения ПАК в ФР привела к снижению коэффициента задерживания по ПВП К30 ультрафильтрационных

мембран, сформированных в дистиллированную воду, от 88 до 70% с максимумом задерживающей способности 96% для мембраны ПАН-0.05-0 (рис. 3, 7б). Для ультрафильтрационных ПАН мембран серии ПАН-0.05 наблюдалось снижение задерживающей способности от 96 до 88–89% при введении ПЭИ в ОВ (рис. 7б). Снижение коэффициента задерживания мембран, вероятно, обусловлено увеличением размера пор селективного слоя при общем снижении их количества при введении высокомолекулярных добавок, что сказывается также на удельной производительности. Показано, что ультрафильтрационные ПАН мембраны серий ПАН-0.1 и ПАН-0.2 характеризуются повышением коэффициента задерживания по ПВП К30 от 73 до 87–89% и от 70 до 87–92% соответственно, при повышении концентрации ПЭИ в ОВ (рис. 7б). Повышение коэффициента задерживания по ПВП К30 наряду со снижением удельной производительности при повышении концентрации добавок ПАК и ПЭИ свидетельствуют об уплотнении структуры ПАН мембран (рис. 5, 7). Стоит отметить, что введение ПАК в ФР вызывает снижение коэффициента задерживания по ПВП К30 для мембран, которые получены методом инверсии фаз в ОВ из воды, водных растворов 0.1 и 0.3 мас.% ПЭИ (рис. 7б). Напротив, использование в качестве ОВ 0.5 мас. % водного раствора ПЭИ при введении ПАК в ФР привело к улучшению селективности мембран по ПВП К30: коэффициент задерживания вырос от 82 до 92% (рис. 7б), что связано, по-видимому, с формированием ПЭК.

На рис. 8 представлена зависимость степени восстановления потока мембран после фильтрации раствора ПВП К30 от составов формовочного раствора и осадительной ванны. Показано, что три подхода к модификации ПАН мембран, описанные

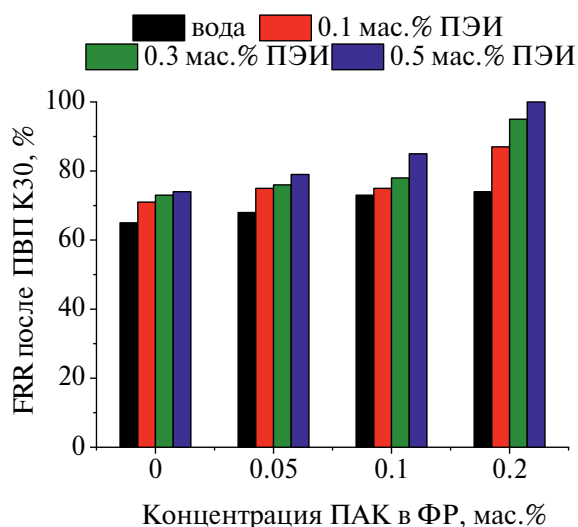


Рис. 8. Степень восстановления потока после фильтрации раствора ПВП К30 в зависимости от концентраций ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ.

в данной работе, приводят к значительному улучшению степени восстановления потока после фильтрации раствора калибранта от 65 до 68–100% (рис. 8). Это является результатом повышения гидрофильности поверхности ультрафильтрационных мембран (рис. 6, табл. 2).

Изучены также транспортные свойства ультрафильтрационных ПАН мембран ПАН-0-0 и ПАН-0.2-0.5 при фильтрации модельных растворов ГК в водопроводной воде, моделирующих состав природной воды (табл. 3).

Таблица 3. Транспортные свойства ультрафильтрационных мембран ПАН-0-0 и ПАН-0.2-0.5 при фильтрации 0.05 мас. % раствора ГК

Мембрана	Удельная производительность, л/м ² ч	Коэффициент задерживания по ГК, %	FRR, %
ПАН-0-0	70	100	73
ПАН-0.2-0.5	40	100	80

Показано, что удельная производительность по ГК мембраны ПАН-0.2-0.5 снижается до 40 л/м² ч по сравнению с 70 л/м² ч для исходной ПАН-0-0 мембраны (табл. 3), вследствие уплотнения структуры. Коэффициенты задерживания по ГК для исследованных мембран ПАН-0-0 и ПАН-0.2-0.5 были высоки и составили 100%. Выявлено, что степень восстановления потока (FRR) мембраны ПАН-0.2-0.5 составляет 80%, что выше по сравнению с исходной ПАН-0-0 мембраной. Более низкие значения степени восстановления потока мембраны ПАН-0-0 после фильтрации ГК

обусловлены большим размером пор селективного слоя и, соответственно, более высокой удельной производительностью мембран, а также меньшей степенью гидрофильности поверхности. Таким образом, совместный метод модификации ультрафильтрационных ПАН мембран, заключающийся во введении ПАК в ФР и использовании водных растворов ПЭИ в качестве ОВ, позволил повысить гидрофильность поверхности, а также улучшить устойчивость поверхности мембран к загрязнению после фильтрации ГК.

В табл. 4 представлено сравнение транспортных свойств модифицированных ультрафильтрационных ПАН мембран, полученных в данном исследовании, и мембран, о которых сообщается в литературных источниках. Показано, что представленные в данной работе методы модификации приводят к гидрофилизации поверхности ПАН мембран в большей степени по сравнению с методами, представленными в литературе. При этом транспортные свойства разработанных в данной работе мембран близки либо превышают некоторые показатели мембран, опубликованных в литературе к настоящему времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены три подхода к модификации пористых ультрафильтрационных мембран на основе полиакрилонитрила, которые заключаются во введении ПАК с молекулярной массой 450 000 г/моль в ФР, в использовании 0.1–0.5 мас. % водных растворов ПЭИ с молекулярной массой 25 000 г/моль в качестве ОВ при получении мембран методом инверсии фаз, а также сочетания этих двух подходов, что сопровождалось формированием ПЭК. Рассмотренные подходы к модификации ПАН мембран позволили значительно снизить угол смачивания поверхности по воде с 41° (немодифицированная мембрана) до 15–36°.

Установлено, что модификация ПАН мембран с помощью ПАК привела к незначительному снижению удельной производительности по воде со 110 до 96 л/м² ч, в то время как использование водных растворов ПЭИ в качестве ОВ при получении ПАН мембран вызвало увеличение проницаемости более чем в 2 раза (до 294 л/м² ч) по сравнению с немодифицированной ПАН мембраной. Совместный метод модификации ПАН мембран посредством введения ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ обусловил снижение удельной производительности до 44 л/м² ч, что являлось следствием замедления кинетики фазового разделения и формирования более плотного селективного слоя. Установлено, что разработанные в рамках совместного метода модификации ультрафильтрационные мембраны обладают значительно более высокой степенью восстановления потока после фильтрации модельного

Таблица 4. Транспортные свойства ультрафильтрационных ПАН мембран, полученных в данной работе, в сравнении с литературными данными

Способ модификации	Угол смачивания, °	Удельная производительность по воде, л/м ² ч	Коэффициент задерживания, %	FRR, %	Источник
Введение ПАК 450 000 г/моль в ФР	35–36	96–98	70–96	68–74 (ПВП К30)	Данная работа
Введение ПЭИ 25 000 г/моль в ОВ	25–35	233–294	82–96	71–74 (ПВП К30)	
Введение ПАК 450 000 г/моль в ФР и ПЭИ в ОВ	14–34	44–120	87–92	75–100 (ПВП К30) 80–100 (гуминовые кислоты)	
Гидролиз поверхности с помощью NaOH в режиме тупиковой фильтрации	55–68	–	49–92 (ЧСА)*	–	[53]
Гидролиз поверхности с помощью NaOH в режиме тупиковой фильтрации с последующей обработкой HCl	54–66	–	59–85 (ЧСА)	–	
Добавка ПВДФ-ПВП К30-МУНТ в ФР	52–60	265–380	98–99 (ЧСА)	82–90 (ЧСА)	[54]
Внесение наночастиц TiO ₂ в ФР	32	679–977	~99 (ЧСА)	77 (ЧСА)	[3]
Внесение микрочастиц TiO ₂ в ФР	32	371–552		88 (ЧСА)	
Формирование селективного слоя на основе TiO ₂	33	807–892		74 (ЧСА)	
Введение частиц ZIF-8 @GO-ARTES в ФР	26	101	96 (метил-оранжевый)	94 (метил-оранжевый)	[4]
Вымачивание мембраны в этаноламе	–	77–100	–	83 (ЧСА)	[5]

* Человеческий сывороточный альбумин.

раствора ПВП К30, а также более высокими значениями FRR после фильтрации растворов ГК при коэффициенте задерживания 100%. Таким образом, ультрафильтрационные мембраны, полученные в рамках совместного метода модификации с помощью ПАК и ПЭИ, обладают значительно более высокой устойчивостью поверхности к загрязнению.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Х23КИ-024).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S., Yin L., Dai J., Chen P., Liu Z., Zhao X., Chen C., Zhou H. // J. Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11. № 6. P. 111464.
2. Yu H., Cao Y., Kang G., Liu Z., Kuang W., Liu J., Zhou M. // J. Applied Polymer Science. 2015. Vol. 132. P. 41870.
3. Zhao Y., Liao Y., Lai G. S., Yin Y., Wang R. // J. Membrane Science. 2023. Vol. 685. P. 121908.
4. Dmitrenko M., Liamin V., Kuzminova A., Mazur A., Lahderanta E., Ermakov S., Penkova A. // Polymers. 2020. Vol. 12. P. 864.
5. Ahmad T., Guria C., Mandal A. // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2020. Vol. 90. P. 58–75.
6. Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Ermakov S.S., Toikka A.M., Roizard D. // Environmental Science and Pollution Research. 2018. Vol. 25. P. 20354–20362.

7. *Wardani A.K., Ariono D., Subagio, Wenten, I.G.* // *Polymers for Advanced Technologies*. 2019. Vol. 30. P. 1148–1155.
8. *Gryta M., Woźniak P.* // *Desalination*. 2024. Vol. 574. P. 117254.
9. *Plisko T.V., Burts K.S., Bilydukevich A.V.* // *Membranes*. 2022. Vol. 12. P. 724.
10. *Otvagina K.V., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Kuzminova A.I., Sazanova T.S., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V.* // *Membranes*. 2019. Vol. 9. P. 38.
11. *Koh E., Cho N., Park H.M., Lee Y.T.* // *J. Water Process Engineering*. 2023. Vol. 55. P. 104094.
12. *Zhang Y., Tong X., Zhang B., Zhang C., Zhang H., Chen Y.* // *J. Membrane Science*. 2018. Vol. 548. P. 32–41.
13. *Lu Q., Li N.* // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. P. 106431.
14. *Wagner A., Ferraria A.M., Do Rego A.M., Mateus M., Azevedo A.M.* // *J. Chemical Technology & Biotechnology*. 2019. Vol. 94. P. 3548–3558.
15. *Plisko T.V., Penkova A.V., Burts K.S., Bilydukevich A.V., Dmitrenko M.E., Melnikova G.B., Atta R.R., Mazur A.S., Zolotarev A.A., Missyul A.B.* // *J. Membrane Science*. 2019. Vol. 580. P. 336–349.
16. *Gayatri R., Yuliwati E., Fizal A.N.S., Zailani M.Z., Jaafar J., Zulkifli M., Taweeprada W., Yahaya A.N.A.* // *Materials Today: Proceedings*. 2024. Vol 96. P. 1–5.
17. *Kim D. Y., Kim M., Jeon S., Lee J., Park H., Park Y. I., Park S.J., Lee J.H.* // *J. Membrane Science*. 2023. Vol. 688. P. 122114.
18. *Bubela H., Konovalova V., Kujawa J., Kolesnyk I., Burban A., Kujawski W.* // *Separation and Purification Technology*. 2023. Vol. 325. P. 124573.
19. *Bilydukevich A., Hliavitskaya T., Melnikova G.* // *J. Membrane Science and Research*. 2021. Vol. 7. P. 45–54.
20. *Bilydukevich A.V., Hliavitskaya T.A., Nevar T.N.* // *Membranes and Membrane Technologies* 2022. Vol. 4. P. 195–205.
21. *Younas H., Bai H., Shao J., Han Q., Ling Y., He Y.* // *J. Membrane Science*. 2017. Vol. 541. P. 529–540.
22. *Ahmad A.L., Majid M.A., Ooi B.S.* // *Desalination*. 2011. Vol. 268. P. 266–269.
23. *Zhu L.J., Zhu L.P., Jiang J.H., Yi Z., Zhao Y.F., Zhu B.K., Xu Y.Y.* // *J. Membrane Science*. 2014. Vol. 451. P. 157–168.
24. *Zhang L., Meng Z., Zang S.* // *J. Environmental Sciences*. 2015. Vol. 31. P. 194–202.
25. *Sharma M., Alves P., Gando-Ferreira L.M.* // *J. Water Process Engineering*. 2023. Vol. 52. P. 103487.
26. *Kuzminova A., Dmitrenko M., Dubovenko R., Puzikova M., Mikulan A., Korovina A., Koroleva A., Selyutin A., Semenov K., Su R., Penkova A.* // *Polymers*. 2024. Vol. 16. P. 1236.
27. *Liu N.J., Yu J.Y., Chen X.Y., Liu L.F.* // *J. Membrane Science*. 2024. Vol. 702. P. 122796.
28. *Emonds S., Kamp J., Viermann R., Kalde A., Roth H., Wessling M.* // *J. Membrane Science*. 2022. Vol. 644. P. 120100.
29. *Burts K.S., Plisko T.V., Bilydukevich A.V., Rodrigues G., Sjölin M., Lipnizki F., Ulbricht M.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 632. P. 127742.
30. *Burts K.S., Plisko T.V., Sjölin M., Rodrigues, G., Bilydukevich A.V., Lipnizki F., Ulbricht M.* // *Materials*. 2022. Vol. 15. P. 359.
31. *Plisko T., Burts K., Penkova A., Dmitrenko M., Kuzminova A., Ermakov S., Bilydukevich A.* // *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 1664.
32. *Plisko T.V., Bilydukevich A.V., Burts K.S., Ermakov S.S., Penkova A.V., Kuzminova A.I., Dmitrenko M.E., Hliavitskaya T.A., Ulbricht M.* // *Polymers*. 2020. Vol. 12. P. 1017.
33. *Plisko T.V., Bilydukevich A.V., Burts K.S., Hliavitskaya T.A., Penkova A.V., Ermakov S.S., Ulbricht M.* // *Membranes*. 2020. Vol. 10. P. 264.
34. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева А.Ю.* // *Мембраны и мембранные технологии*. 2023. Т. 13, № 4. С. 331–344.
35. *Dmitrenko M., Kuzminova A., Zolotarev A., Markelov D., Komolkin A., Loginova E., Plisko T., Burts K., Bilydukevich A., Penkova, A.* // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 286. P. 120500.
36. *Юшкин А.А., Ефимов М.Н., Васильев А.А., Иванов В.И., Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Волков А.В.* // *Высокомолек. Соед. А*. 2017. Т. 59, №6. С. 548–558.
37. *Zhang B., Wang D., Wu Y., Wang Z., Wang T., Qiu J.* // *Desalination*. 2015. Vol. 357. P. 208–214.
38. *Dmitrenko M., Zolotarev A., Plisko T., Burts K., Liamin V., Bilydukevich A., Ermakov S., Penkova A.* // *Membranes*. 2020. Vol. 10. P. 153.
39. *Бурть Е.С., Плиско Т.В., Прозорович В.Г., Мельникова Г.Б., Иванец А.И., Бильдюкевич А.В.* // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 126 № 2. С. 116–126.
40. *Burts K.S., Plisko T.V., Bilydukevich A.V., Li G., Kujawa J., Kujawski W.* // *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. Vol. 182 P. 544–557.
41. *Burts K.S., Plisko T.V., Prozorovich V.G., Melnikova G.B., Ivanets A.I., Bilydukevich A.V.* // *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23. P. 7215.
42. *Burts K., Plisko T., Dmitrenko M., Zolotarev A., Kuzminova A., Bilydukevich A., Ermakov S., Penkova A.* // *Membranes*. 2022. Vol. 12. P. 653.

43. Putintseva M.N., Borisov I.L., Yushkin A.A., Kirk R., Budd P. M., Volkov A.V. // Key Engineering Materials. 2019. Vol. 816. P. 167–173.
44. Asadi A., Nazari S., Gholami F., Dolatshah M. // J. Water Process Engineering. 2023. Vol. 52. P. 103562.
45. Parashuram K., Maurya S.K., Rana H.H., Singh P.S., Ray P., Reddy A.V.R. // J. Membrane Science. 2013. Vol. 425. P. 251–261.
46. Modi A., Kasher R. // Water Research. 2024. Vol. 254. P. 121384.
47. Zhang L., Kong W., Lan X., Yang, N., Jiang B., Zhang L., Wang R. // J. Membrane Science. 2024. Vol. 706. P. 122958.
48. Li S. L., Guan Y., Qin Y., Chen Y., Cheng D., Gong G., Hu Y. // Desalination. 2023. Vol. 549. P. 116354.
49. Yang X., Bai R., Cao X., Song C., Xu D. // Separation and Purification Technology. 2023. Vol. 316. P. 123769.
50. Ghadiri M. A., Beyranvand A., Morsali S. // Advances in Polymer Technology. 2022. Vol. 2022. P. 8988568.
51. Poliseti V., Ray P. // J. Applied Polymer Science. 2021. Vol. 138. P. 49606.
52. Jang W., Yun J., Park Y., Park I. K., Byun H., Lee C. H. // Polymers. 2020. Vol. 12. P. 2441.
53. Lohokare H.R., Kumbharkar S.C., Bhole Y.S., Kharul U.K. // Journal of applied polymer science. 2006. Vol. 101. P. 4378–4385.
54. Ajibade T.F., Xu J., Tian H., Guan L., Zhang K. // Desalin. Water Treat. 2021. Vol. 224. P. 122–135.
55. Lekena N., Makhetha T.A., Moutloali R.M. // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11. P. 110883.
56. Qin Y., Yang H., Xu Z., Li F. // ACS omega. 2018. Vol. 3. P. 4231–4241.

Modification of Ultrafiltration Membranes Based on Polyacrylonitrile

K. S. Burts*, M. V. Krasnova, M. S. Makarava, A. L. Yaskevich, T. V. Plisko, E. A. Nazarov, A. V. Bilyukevich

State Scientific Institution “Institute of physical-organic chemistry of the National Academy of sciences of Belarus”, Minsk, Surganov st., 13, 220072

**e-mail: katyaburt@gmail.com*

The effect of three techniques of modification of polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes with polyelectrolytes was studied: (1) bulk modification by addition of polyacrylic acid (PAA) into the casting solution (CS), (2) surface modification by using aqueous solutions of polyethyleneimine (PEI) as a coagulation bath (CB), (3) combined modification by addition of PAA into the CS and using PEI solutions as CBs – on their structure and performance. In all three cases, modification with polyelectrolytes led to an effective hydrophilization of the surface of ultrafiltration membranes (the water contact angle decreased from 41 to 15–25°). It was found that bulk modification of PAN membranes with 0.2 wt. % PAA yielded the decrease of the water flux from 110 to 96 L/m² h. However, surface modification of PAN membranes using aqueous solutions of PEI as CBs resulted in the increase in water flux more than 2 times from 110 to 294 L/m² h. It was shown that the combined modification technique reduced the water flux of PAN membranes down to 44 L/m² h due to structure compaction, confirmed by scanning electron microscopy studies. It was revealed that the combined modification technique allowed to obtain ultrafiltration PAN membranes with a high degree of flux recovery ratio after filtration of model solutions of polyvinylpyrrolidone (73–100% compared to 65% for the reference PAN membrane) and humic acids (80% compared to 73% for the reference PAN membrane).

Keywords: ultrafiltration, polyacrylonitrile, coagulation bath, casting solution, polyacrylic acid, polyethyleneimine

УДК 544.6

ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ГОМОГЕННОЙ БИСЛОЙНОЙ МЕМБРАНЫ МФ-4СК С СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ ИЗ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА В СМЕШАННОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ И ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 2024 г. А. Р. Ачох*, Д. А. Бондарев, С. С. Мельников, В. И. Заболоцкий

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**e-mail: achoh-aslan@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.07.24

После доработки 09.10.24

Принята к публикации 28.10.24

Разработаны новые гомогенные бислойные мембраны с тонким анионообменным слоем на основе сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) и этилметакрилата (ЭМА) на поверхности мембраны-подложки из сульфированного политетрафторэтилена. Теоретически и экспериментально исследованы общие и парциальные вольтамперные характеристики, внешне- и внутридиффузионные предельные токи. Определены параметры удельной электропроводности, сорбции и диффузионной проницаемости отдельных слоев мембран, а также эффективные числа переноса и специфическая селективность бислойных гомогенных мембран в смешанных растворах хлорида кальция и хлорида натрия.

Установлено, что нанесение тонкого анионообменного слоя ДАДМАХ и ЭМА на гомогенную мембрану позволяет получить бислойную зарядселективную мембрану с повышенной селективностью к однозарядным катионам металлов. Специфическая селективность бислойной мембраны МК-2 к катионам натрия возрастает в более чем 6 раз (с 0.77 до 4.78) относительно исходной гомогенной мембраны-подложки МФ-4СК.

Проведена верификация полученных экспериментальных данных в рамках четырехслойной математической модели с квазиравновесными граничными условиями для системы диффузионный слой (I) / модифицирующий слой (II) / мембрана-подложка (III) / диффузионный слой (IV) в тернарных растворах NaCl+CaCl₂.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, вольтамперная характеристика, специфическая селективность, модификация, предельный ток, математическая модель

DOI: 10.31857/S2218117224050026, **EDN:** MYRLKI

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных задач при разработке электромембранных технологий разделения ионов является создание мембран с высокой специфической селективностью к одному или нескольким ионам, содержащимся в многоионных растворах. Мембраны с избирательной селективностью являются востребованными в таких электромембранных технологиях как: обратный и метатезисный электродиализ [1, 2], мембранно-емкостной деионизация [3–5], проточные redox батареи [6], микробиологические топливные элементы [7], при создании систем адресной доставки лекарственных препаратов [8]. Особенно востребованными являются электромембранные процессы разделения

ионов при создании бессточных и безотходных циклических производств в химической, биохимической и медицинской промышленности [9], агропищевой индустрии [10–12], гидрометаллургии [13, 14].

Основным подходом при создании таких мембран является их поверхностная модификация [15, 16]. При этом на поверхности исходных изотропных ионообменных мембран формируется тонкий селективный слой [17, 18] и мембрана становится анизотропной (двухслойной [19] или многослойной [20]).

Известно несколько физико-химических подходов для формирования селективных слоев на поверхности мембран [21]. Для разделения ионов с различной гидратируемостью и радиусом

используется ситовый эффект (sieving effect) и гидрофилизация или гидрофобизация поверхности мембран [21]. Для разделения ионов с различным зарядом поверхность мембраны модифицируется заряженными полиэлектролитами или ионполимерами с зарядом одноименным по отношению к разделяемым ионам (эффект электроселективности) [22, 23]. Существуют подходы по введению в селективный слой неорганических допантов или комплексонов, способных к координации или образованию ковалентных связей с одним из разделяемых ионов, при этом достигается снижение подвижности этого иона и/или увеличение его селективной сорбции [24]. Доминирование одного из этих эффектов приводит к снижению или увеличению специфической селективности мембран по отношению к координируемому иону.

Как правило, для поверхностной модификации используют коммерческие ионообменные мембраны, которые можно разделить на две основные группы: гомогенные и гетерогенные ионообменные мембраны. Гетерогенные мембраны обладают следующими преимуществами: низкой стоимостью, простотой изготовления, высокой механической прочностью и стабильностью. К недостаткам гетерогенных мембран можно отнести большую толщину мембран и относительно невысокие электропроводные свойства и, как правило, меньшую степень адгезии модифицирующего слоя вследствие большого количества инертного связующего. По сравнению с гетерогенными мембранами, гомогенные мембраны лишены этих недостатков и с успехом могут быть использованы для модификации с целью получения новых ионселективных мембран.

Ранее авторами была разработана новая гомогенная анионообменная мембрана на основе сополимера ДАДМАХ и ЭМА, проявляющая высокую

электрохимическую стабильность в условиях высокоинтенсивного электродиализа и концентрированных щелочных растворах [25].

Целью работы являлась разработка бислойных гомогенных мембран и исследование их электрохимических и транспортных характеристик в смешанном растворе хлорида кальция и хлорида натрия.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись экспериментальные гомогенные мембраны с тонким селективным слоем из сополимера ДАДМАХ и ЭМА на поверхности мембраны-подложки из сульфированного политетрафторэтилена (МФ-4СК) производства ОАО «Пластполимер», Россия. Жидкая мембрана МФ-4СК из сульфированного политетрафторэтилена является российским аналогом мембраны Nafion [26]. Химические структуры мембраны-подложки и модифицирующего слоя представлены на рис. 1.

Модифицированные мембраны получали путем нанесения тонкого слоя жидкой мембраны на основе сополимера ДАДМАХ и ЭМА на поверхность мембраны-подложки. Мембраны МФ-4СК и модифицирующий слой были получены из 10%-ных растворов, приготовленных на изопропиловом спирте. Толщина селективного анионообменного слоя изменялась путем нанесения разного объема раствора сополимера. Испарение растворителя осуществлялось при температуре 25 °С и атмосферном давлении 760 мм рт. ст. Через 24 часа на поверхности МФ-4СК формировался плотный слой сополимера ДАДМАХ и ЭМА. Аналогичным образом была получена гомогенная анионообменная мембрана МА-1, только раствор сополимера ДАДМАХ и ЭМА наносили на поверхность стекла в количестве,

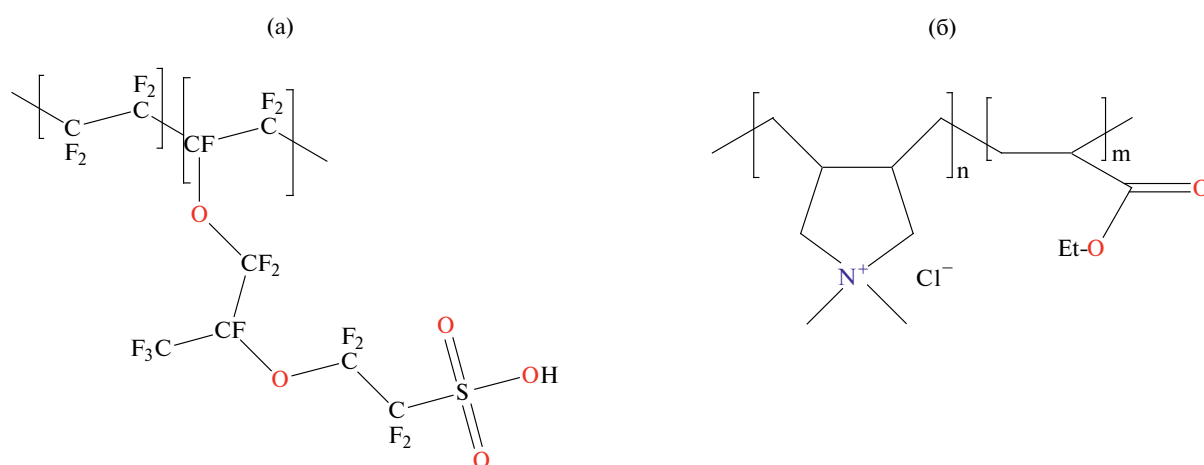


Рис. 1. Химическая структура катионообменной мембраны-подложки МФ-4СК (а) и анионообменного модифицирующего слоя МА-1 (б).

достаточном для получения мембраны толщиной 100 мкм.

Бислойные мембраны с толщиной селективного слоя 6 мкм и 24 мкм в дальнейшем обозначались соответственно МК-1 и МК-2. ИК-спектры МК-2 со стороны катионообменного и анионообменного слоев

Бислойные мембраны были исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 2), с использованием приставки МНПВО на приборе Vertex 70 (Bruker, Германия).

Из анализа ИК-спектров видно, что для слоя МФ-4СК наблюдаются характерные полосы поглощения (3500 и 1628 см^{-1}), соответствующие валентным и деформационным колебаниям H_2O , также имеется полоса, соответствующая валентным асимметричным колебаниям групп SO_3^- , $\text{CF}_3\text{-CF}_2$ - и C-O-C ($1310\text{--}1203$ см^{-1}). При 1146 см^{-1} наблюдаются колебания характерные для связей C-C , а две следующие полосы (1063 и 982 см^{-1}) соответствуют колебаниям связей S-O-N , C-O-C и симметричным колебаниям группы SO_3^- соответственно.

Со стороны анионообменного слоя в мембране наблюдаются полосы поглощения, характерные для сополимера ДАДМАХ и ЭМА. В области $3030\text{--}2800$ см^{-1} проявляются валентные колебания C-H связей метильных и метиленовых групп, валентные колебания карбонильной группы (C=O) сложноэфирного фрагмента этилметакрилата проявляются при 1720 см^{-1} , колебания углеродного скелета и деформационные колебания связей C-H , C-C , C-O-C находятся в области от 1500 до 400 см^{-1} . Полное описание ИК-спектра анионообменной мембраны было представлено в работе [25].

В независимых экспериментах были исследованы транспортные и электрохимические свойства монополярных пленок МФ-4СК и МА-1, полученные методом полива на стекло. При исследовании

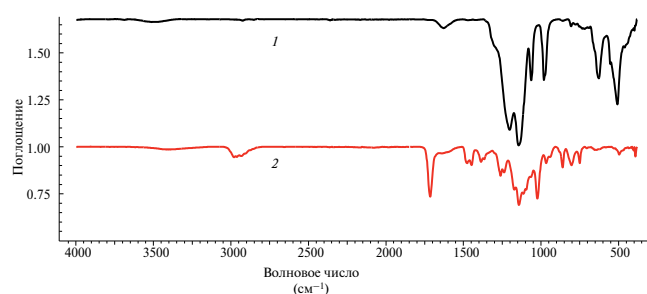


Рис. 2. ИК-спектр бислойной мембраны МК-2 со стороны катионообменного слоя (1) и со стороны анионообменного слоя (2).

мембран в качестве рабочих растворов были использованы индивидуальные и смешанные растворы хлоридов кальция и натрия.

Исследование вольтамперных характеристик и эффективных чисел переноса

Вольтамперные характеристики (ВАХ) мембран были получены методом вращающегося мембранного диска (ВМД), позволяющего задавать постоянную толщину диффузионного слоя и одновременно определять эффективные (гитторфовские) числа переноса [27]. Измерения ВАХ проводились в тернарных растворах CaCl_2 (0.015 моль-экв/л) + NaCl (0.015 моль-экв/л). Плотность тока изменялась ступенчато. Скорость подачи раствора в катодную камеру составляла 7.5 ± 0.1 мл/мин. Состав исходного раствора в анодной камере поддерживался постоянным.

Концентрации катионов Ca^{2+} и Na^+ в катодной и анодной камерах ВМД определялись с помощью жидкостного ионного хроматографа Аквилон Стайер, с использованием хроматографической колонки Shodex IC YS-50. Ошибка определения концентрации ионов не превышала 5%.

Числа переноса ионов определялись по формуле:

$$T_i = \frac{(c_i - c_i^0) v_i F}{I}, \quad (1)$$

где T_i – гитторфовские числа переноса; c_i – концентрация электролита после концентрирования, моль/л; c_i^0 – концентрация исходного раствора моль /л; v_i – объемная скорость, л/с; I – ток, А; F – постоянная Фарадея, Ас/моль.

Коэффициенты специфической селективности определялись по формуле:

$$P_{1,2} = \frac{T_1 c_2^0}{T_2 c_1^0}, \quad (2)$$

где T_1 и T_2 – гитторфовские числа переноса кальция и натрия соответственно; c_1^0 и c_2^0 – концентрация кальция и натрия соответственно в глубине раствора, моль/л.

Определение констант термодинамического равновесия ЭМС

Для определения констант термодинамического равновесия были получены изотермы ионного обмена для гомогенной пленки МФ-4СК, а также изотермы донанновской сорбции электролитов для модифицирующей анионообменной пленки МА-1 в смешанном растворе CaCl_2 и NaCl . Исследования проводились по методике без разделения фаз ионита и равновесного раствора [28].

Переведенные в Ca^{2+} и Na^+ формы и отмытые деионизованной водой мембраны помещались в растворы с различным соотношением концентраций ионов Ca^{2+} и Na^+ . При этом суммарная концентрация ионов была постоянной и составляла 0.03 моль-экв/л. После достижения равновесия определялся равновесный ионный состав раствора. По изменению концентраций ионов в растворе находились равновесные концентрации ионов Ca^{2+} и Na^+ в мембранах МФ-4СК и МА-1. Равновесные концентрации ионов в растворе нормировались на суммарную концентрацию ионов в растворе, а концентрации ионов в мембранах – на обменную емкость мембран.

Полученные зависимости эквивалентной доли ионов кальция в мембране $\bar{\Theta}_1$ и модифицирующей пленки $\tilde{\Theta}_1$ от доли ионов кальция в растворе Θ_1 использовались для построения изотерм ионного обмена (3) и донанновской сорбции (4):

$$\frac{\bar{\Theta}_1^{1/z_1}}{\bar{\Theta}_2^{1/z_2}} = \bar{k}_{1,2} \frac{\Theta_1^{1/z_1}}{\Theta_2^{1/z_2}}, \quad (3)$$

$$\frac{\tilde{\Theta}_1^{1/z_1}}{\tilde{\Theta}_2^{1/z_2}} = \tilde{k}_{1,2} \frac{\Theta_1^{1/z_1}}{\Theta_2^{1/z_2}}, \quad (4)$$

где $\tilde{\Theta}_j$ и $\bar{\Theta}_j$ – эквивалентные доли ионов в мембране-подложке и модифицирующем слое; Θ_j – эквивалентные доли ионов в фазе раствора; z_1 и z_2 – заряды ионов.

Толщины модифицирующих пленок и мембран определяли с помощью электронного микрометра Absolute Digimatic MDH Mitutoyo с погрешностью 0.5 мкм.

Определение обменной емкости и влагосодержания мембран проводили по стандартной методике [29].

Определение коэффициентов диффузии ионов в мембранах

Коэффициенты диффузии ионов Ca^{2+} и Na^+ в исследуемых мембранах вычислялись по значениям удельной электропроводности мембран в Ca^{2+} и Na^+ форме соответственно. Удельная электропроводность мембран $\bar{\kappa}_j$ и $\tilde{\kappa}_j$ ($j = \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$) определялась путем анализа спектров электрохимического импеданса в ртутно-контактной ячейке [29]. Сопротивление мембраны (R) находилось экстраполяцией измеренного комплексного сопротивления на бесконечно большую частоту. Частотные спектры электрохимического импеданса были получены с использованием

потенциостата-гальваностата-импедансметра “Parstat 4000” в диапазоне частот 1 Гц – 500 кГц.

На основании значений удельной электропроводности исследуемых мембран в моноионных формах и с использованием значения обменной емкости мембран Q были рассчитаны коэффициенты диффузии кальция и натрия в мембране-подложке (\bar{D}_j)

$$\bar{D}_j = \frac{\bar{\kappa}_j RT}{Q F^2 z_j}. \quad (5)$$

Для определения коэффициентов диффузии ионов Na^+ и Ca^{2+} в мембране МА-1 измерялись коэффициенты диффузионной проницаемости электролитов хлорида натрия и хлорида кальция. Коэффициенты диффузионной проницаемости определялись путем измерения диффузионных потоков индивидуальных электролитов (NaCl и CaCl_2) через мембрану в деионизованную воду по методике [29].

Коэффициенты диффузии в модифицирующем слое находились по формуле:

$$\tilde{D}_j = \left[\frac{P_j (1 + \beta_j)}{\left(1 + \left| \frac{z_j}{z_3} \right| \right)} \right]_{c=c_0}, \quad (6)$$

где P_j – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости электролита; β_j – параметр, характеризующий концентрационный профиль внутри мембраны. Значения коэффициентов диффузии мембраны МФ-4СК определялись при концентрации $c_0 = 0.03$ моль-экв/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Транспортные характеристики гомогенных мембран

Диффузионная проницаемость гомогенной анионообменной мембраны МА-1 полученной из 10% раствора сополимера ДАДМАХ и ЭМА в изопропиловом спирте была изучена в растворах NaCl и CaCl_2 . На рис. 3 представлена зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости от концентрации внешнего раствора.

Из представленных данных следует, что диффузия хлорида натрия через мембрану МА-1 протекает с более высокой скоростью, чем диффузия хлорида кальция. Такое различие в скорости диффузии электролитов можно объяснить различными зарядами ионов Na^+ и Ca^{2+} . В анионообменной мембране МА-1 ионы Na^+ и Ca^{2+} являются ко-ионами, и их транспорт осложняется по мере увеличения заряда катиона. Снижение диффузионной

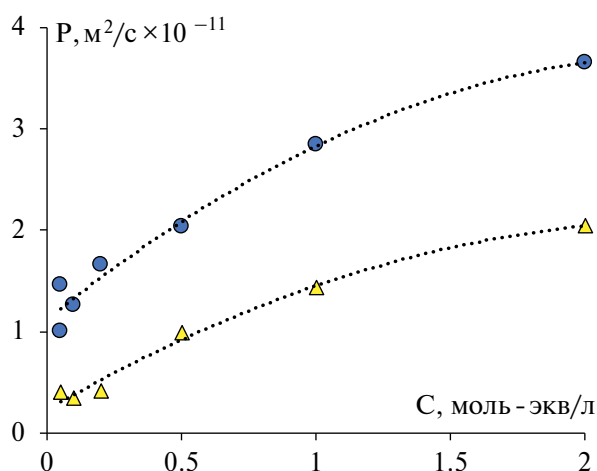


Рис. 3. Зависимость интегральной диффузионной проницаемости анионообменной мембраны МА-1 от концентрации электролита: 1 – NaCl; 2 – CaCl₂.

проницаемости по мере увеличения заряда ко-иона характерно для большинства селективных ионообменных мембран [35].

Зависимость электропроводности гомогенной мембраны МА-1 от концентрации растворов NaCl и CaCl₂ представлена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, в исследуемом диапазоне концентраций растворов электропроводность анионообменной мембраны МА-1 не зависит от заряда и концентрации ко-ионов Na⁺ и Ca²⁺. Электропроводность исследуемой мембраны МА-1 во многом определяется природой противоиона и его концентрацией. Так как для исследуемой анионообменной мембраны хлорид анион является противоионом

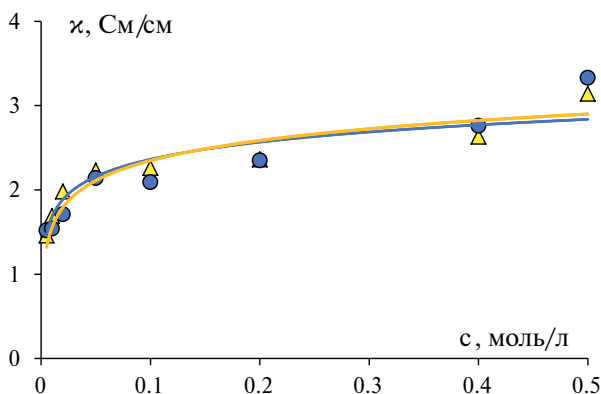


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности мембраны МА-1 от концентрации электролита: 1 – NaCl; 2 – CaCl₂.

и его концентрация одинакова как в случае с NaCl, так и в случае с CaCl₂, то и электропроводность мембраны в этих растворах является близкой. При высоких концентрациях внешнего раствора содержание ко-ионов (Ca²⁺ и Na⁺) в фазе мембраны также увеличивается, что может сказываться на электропроводности. Однако для гомогенной мембраны МА-1 данный эффект при этих концентрациях проявляется в меньшей степени. Таким образом электропроводящие характеристики мембраны МА-1 определяются только значениями коэффициентов диффузии противоиона Cl⁻. Аналогичные закономерности получены для гетерогенной мембраны МА-41 и гомогенной мембраны АМХ [35].

На рис. 5 представлены изотермы ионного обмена катионообменной гомогенной мембраны МФ-4СК и донанновской сорбции гомогенной анионообменной мембраны МА-1 в смешанном растворе хлорида кальция и хлорида натрия.

Из рис. 4 видно что, анионообменная мембрана МА-1, формирующая селективный слой, обладает большей донанновской сорбцией по отношению к ионам натрия, в то время как мембрана-подложка МФ-4СК обладает большей ионообменной сорбцией к противоионам кальция.

Низкую донанновскую сорбцию двухзарядных ионов кальция в анионообменной мембране МА-1

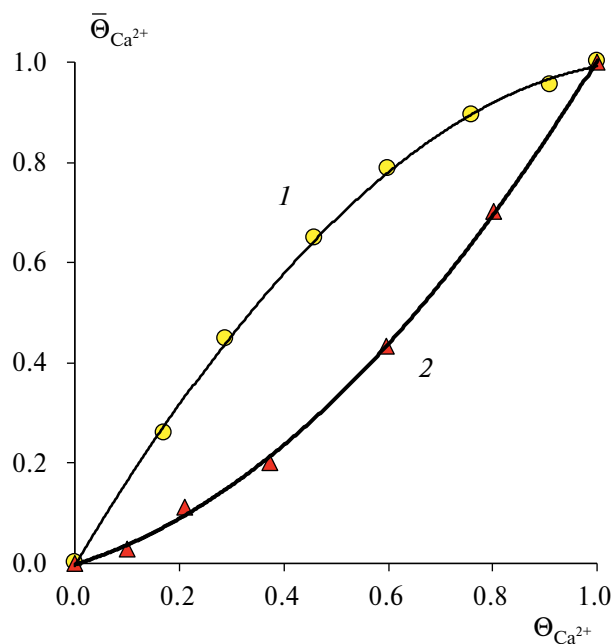


Рис. 5. Изотермы ионного обмена и донанновской сорбции в системе мембрана/тернарный раствор CaCl₂ + NaCl с суммарной концентрацией 0.03 моль-экв/л. Маркерами показаны экспериментальные данные: 1 – МФ-4КС, 2 – МА-1; линиями показан расчет по уравнениям 3 и 4.

по сравнению с ионами натрия можно объяснить зарядовой селективностью. Ионы кальция и натрия имеют одинаковый знак заряда с фиксированными ионогенными группами мембраны МА-1. По этой причине ионы кальция существенно меньше сорбируются мембраной. В катионообменных мембранах заряд фиксированных групп отрицательный, за счет этого сорбция двухзарядных катионов превалирует. Кроме того, пониженное влагосодержание мембраны МА-1 [25] приводит к гидрофобизации поверхности мембраны и, как следствие, меньшей сорбции более гидратированных ионов кальция.

Значение константы Доннана для анионообменной мембраны МА-1 $\bar{k}_{1,2} = 0.73$. Значения констант ионного обмена, определенные их изотерм сорбции, для мембраны МФ-4СК составило $\bar{k}_{1,2} = 1.56$.

В табл. 1 представлены физико-химические свойства и транспортные характеристики индивидуальных слоев образующих бислойную мембрану.

Вольтамперные характеристики бислойных мембран

Вольтамперные характеристики ионообменных мембран были исследованы на установке с вращающимся мембранным диском, при скорости вращения 100 об/мин, в смешанном растворе хлорида натрия (0.015 моль-экв/л) и хлорида кальция (0.015 моль-экв/л), рис. 6.

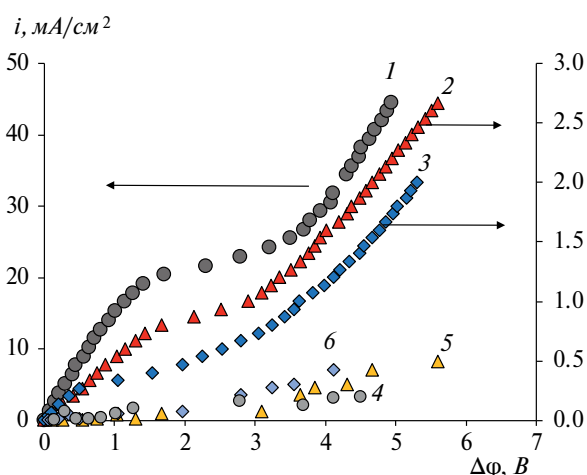


Рис. 6. Общие ВАХ и парциальные токи по продуктам диссоциации воды бислойных гомогенных мембран в растворе 0.015 моль-экв/л NaCl и 0.015 моль-экв/л CaCl₂ при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин: 1, 4 – МФ-4СК; 2, 5– МК-1 с толщиной модифицирующей пленки 6 мкм; 3, 6 – МК-2 с толщиной модифицирующей пленки 24 мкм.

Как видно из рис. 6, нанесение на гомогенную мембрану тонкого анионообменного слоя сополимера ДАДМАХ и ЭМА толщиной 6 мкм приводит к снижению значения предельной плотности тока до 0.8 мА/см². Увеличение толщины анионообменного слоя до 24 мкм снижает предельную плотность

Таблица 1. Физико-химические свойства и транспортные характеристики гомогенных мембран МФ-4СК и МА-1

Параметры	МФ-4СК/МА-1 (CaCl ₂ +NaCl)			
	МФ-4СК		МА-1	
	Ca ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺
Влагосодержание (\bar{W}), Н ₂ O/g _{sw} , %	17.4±2	15.6±2	30.5±2	28,9±2
Обменная емкость (\bar{Q} и \tilde{Q}), ммоль-экв/см ³	0.82±0.05		0.97±0.05	
Удельная электропроводность ($\bar{\kappa}$ и $\tilde{\kappa}_j$), мСм/см	1.27±0.1	1.86±0.1	1.98±0.1	1,96±0.1
Коэффициенты диффузии (\bar{D}_j и \tilde{D}_j) × 10 ⁻¹¹ , м ² /с	1.41	3.93	0.24	0,65
Константа ионного обмена ($\bar{k}_{1,2}$)	1.56		–	
Константа необменной сорбции ($\tilde{k}_{1,2}$)	–		0.73	
Толщина диффузионного слоя, мкм	53.3±1			
Константы ионообменного равновесия $k_{1,2}^{I,II}$ и $k_{1,2}^{I,IV}$	1.90		0.75	
Толщина мембраны-подложки и модифицирующего слоя (\bar{d} и \tilde{d}), мкм	210		6 ¹	
			24 ²	

¹ – модифицированная мембрана МК-1.
² – модифицированная мембрана МК-2.

дока до 0.35 мА/см². Такой характер зависимости ВАХ свидетельствует о формировании внутридиффузионного предельного тока на границе модифицирующий слой/мембрана-подложка.

Анализ зависимости предельного тока от корня квадратного угловой скорости ВМД представлен на рис. 7. На катионообменной мембране МФ-4СК в исследуемом смешанном растворе общая плотность предельного тока i_{lim} складывается из парциальных плотностей предельного тока по каждому из противоионов, пренебрегая потоком ко-ионов через мембрану ($j_3 = 0$) [30]:

$$i_{lim} = i_{lim1} + i_{lim2} = \frac{F}{\delta} \left[\left(1 + \frac{z_1}{|z_3|} \right) D_1 z_1 c_1^0 + \left(1 + \frac{z_2}{|z_3|} \right) D_2 z_2 c_2^0 \right]. \quad (7)$$

Проведенные исследования при различной скорости вращения мембранного диска показывают, что предельная плотность тока для мембран МК-1 и МК-2 не зависит от толщины диффузионного слоя (рис. 7). Это связано с тем, что общий предельный внутридиффузионный ток на этой мембране аддитивно складывается из парциальных

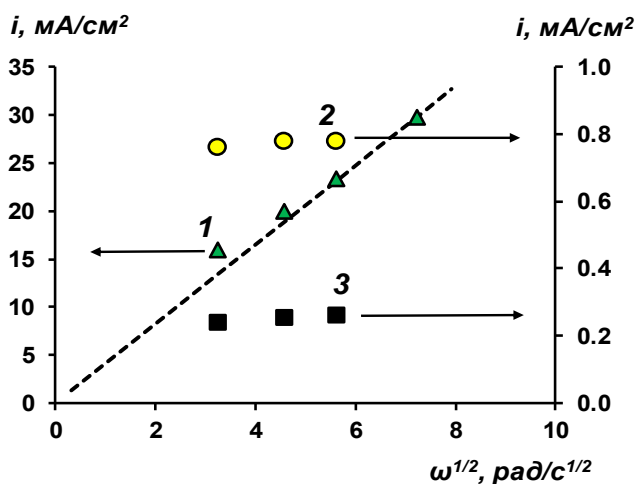


Рис. 7. Зависимость предельной плотности тока от квадратного корня угловой скорости ВМД в смешанном растворе 0.015 моль-экв/л NaCl и 0.015 моль-экв/л CaCl₂. Пунктирной линией показаны значения предельной плотности тока, рассчитанные по формуле 7. Маркерами показаны экспериментальные значения предельных токов, найденные методом касательных для мембран: 1 – МФ-4СК; 2 – МК-1; 3 – МК-2.

токов ко-ионов Na⁺ и Ca²⁺ через модифицирующий слой и Cl⁻ через мембрану-подложку [30]:

$$i_{lim} = F \left[-\frac{z_1 \tilde{D}_1 \tilde{c}_{1s}}{\tilde{d}} - \frac{z_2 \tilde{D}_2 \tilde{c}_{2s}}{\tilde{d}} - \frac{z_3 \tilde{D}_3 \tilde{c}_{3s}}{\tilde{d}} \right]. \quad (8)$$

В бислойных мембранах МК-1 и МК-2 толщина модифицирующего слоя более чем на порядок меньше толщины слоя мембраны-подложки. Таким образом, значение предельного тока определяется отношением коэффициентов диффузии ко-ионов к толщине модифицирующего слоя.

Специфическая селективность бислойных мембран

На рис. 8 представлена зависимость коэффициента специфической селективности от безразмерной плотности электрического тока бислойных мембран МК-1 и МК-2.

Как видно из рис. 8, бислойные мембраны МК-1 и МК-2 обладают большей специфической селективностью по отношению к ионам натрия по сравнению с ионами кальция. Этот эффект обусловлен зарядовой селективностью модифицирующего слоя, в котором знак заряда фиксированных групп положителен. При этом высокая специфическая

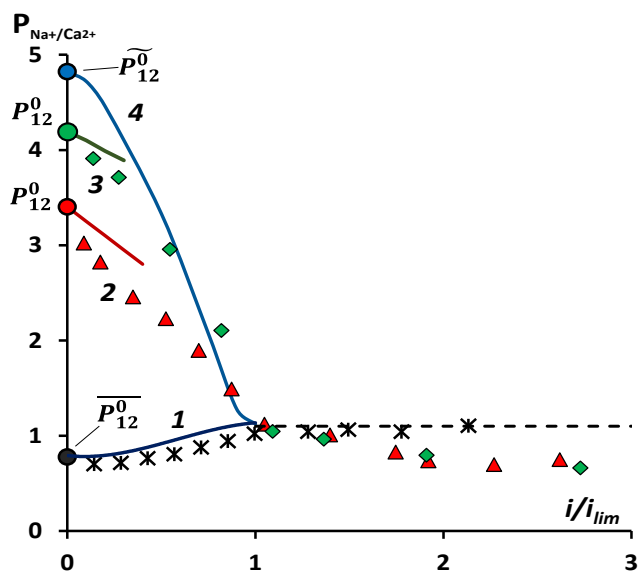


Рис. 8. Зависимость коэффициента специфической селективности $P_{Na^+/Ca^{2+}}$ от безразмерной плотности электрического тока в смешанном растворе 0.015 моль-экв/л NaCl и 0.015 моль-экв/л CaCl₂ при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин: маркерами представлены экспериментальные данные, сплошной линией показан расчет по четырехслойной математической модели [30], пунктирной линией показано предельное значение коэффициента селективной проницаемости рассчитанное по уравнению 11.

селективность двухслойных мембран с различными зарядами полимерных матриц модифицирующего слоя и мембраны-подложки может достигаться уже при малой толщине модифицирующего слоя. Так нанесение 6 мкм анионообменного слоя сополимера ДАДМАХ приводит в более чем в 3-кратному росту специфической проницаемости по однозарядному иону натрия. При плотностях тока равных или близких к нулю, высокая специфическая селективность разработанных гомогенных бислойных мембран определяется равновесными коэффициентами распределения ионов в модифицирующем слое ($\bar{T}_{1,2}^0$). Коэффициенты специфической проницаемости для модифицирующего слоя ($\bar{P}_{1,2}^0$) и для мембраны подложки ($\bar{P}_{1,2}^0$) определяются кинетическими характеристиками (отношением коэффициентов диффузии разделяемых ионов в модифицирующем слое (\bar{D}_1/\bar{D}_2) и в мембране-подложке (\bar{D}_1/\bar{D}_2)), термодинамическими характеристиками – коэффициентами разделения ионов ($\bar{T}_{1,2}^0$ и $\bar{T}_{1,2}^0$) и отношением зарядовых чисел ионов (z_1 и z_2) по следующей формуле [30]:

$$\bar{P}_{1,2}^0 = \frac{z_1 \bar{D}_1 \bar{c}_1^0 c_2^0}{z_2 \bar{D}_2 \bar{c}_2^0 c_1^0} = \frac{z_1 \bar{D}_1}{z_2 \bar{D}_2} \bar{T}_{1,2}^0, \quad (9)$$

$$\bar{P}_{1,2}^0 = \frac{z_1 \bar{D}_1 \bar{c}_1^0 c_2^0}{z_2 \bar{D}_2 \bar{c}_2^0 c_1^0} = \frac{z_1 \bar{D}_1}{z_2 \bar{D}_2} \bar{T}_{1,2}^0. \quad (10)$$

Значения квазиравновесных коэффициентов рассчитанные для мембраны-подложки МФ-4СК и модифицирующей пленки МА-1 составили $\bar{P}_{1,2}^0 = 0.74$ и $\bar{P}_{1,2}^0 = 4.82$ соответственно.

Рост плотности тока приводит не только к изменению ионного состава мембраны, но и к снижению специфической селективности. При достижении предельного состояния, $P_{1,2} i_{lim}$ определяется только коэффициентами диффузии и зарядами разделяемых ионов в растворе [30]:

$$P_{1,2} i_{lim} = \frac{(z_1 - z_3) D_1}{(z_2 - z_3) D_2}. \quad (11)$$

В случае с модифицированной мембраной, предельный внешнедиффузионный ток не удастся достичь при наращивании плотности тока, так как в сверхпредельных токовых режимах происходит диссоциация воды на границе модифицирующий слой/мембрана-подложка, и как следствие, появляются новые переносчики тока. Анализ данных чисел переноса показывает, что при достижении предельной плотности электрического тока на модифицированной мембране поток ионов натрия снижается, а водорода увеличивается, при

этом числа переноса ионов кальция практически не меняются. При достижении плотности электрического тока, равной двум предельным токам, сумма чисел переноса ионов натрия и кальция не превышает 0.6, остальные 0.4 приходятся на ионы H^+ . Различия коэффициентов селективной проницаемости исходной и модифицированных мембран при $i > i_{lim}$ могут быть связаны с изменением соотношений конкурирующих ионов в модифицирующей пленке [36].

Верификация экспериментальных данных в рамках четырехслойной математической модели

На основе экспериментально найденных параметров физико-химических и транспортных свойств мембраны-подложки и модифицирующей пленки были рассчитаны значения селективной проницаемости по ранее разработанной авторами статьи четырехслойной математической модели [30].

Квазиравновесные значения специфической проницаемости P_{12}^0 для модифицированных мембран МК-1 и МК-2 были рассчитаны по четырехслойной математической модели путем экстраполяции зависимости $P_{1,2}(i)$ на $i \rightarrow 0$ [30]. Значения квазиравновесных коэффициентов специфической проницаемости для двухслойных мембран МК-1 и МК-2 составили 3.4 и 4.2 соответственно.

Сплошными линиями на рис. 8 показаны зависимости коэффициентов специфической проницаемости, рассчитанные по четырехслойной математической модели от безразмерного тока. Для исходной катионообменной мембраны МФ-4СК и анионообменной пленки МА-1 наблюдается полная потеря селективности при достижении внешнедиффузионного предельного тока, что согласуется с теорией [30]. Для модифицированных мембран наступление предельного состояния на внутренней межфазной границе модифицирующий слой/мембрана-подложка ограничивает возможности четырехслойной математической модели для расчетов $P_{1,2}$ при высоких плотностях тока (при $i > i_{lim}$). Скачок электрического потенциала при равенстве нулю граничных концентраций ионов на внутренней межфазной границе при $i = i_{lim}$ становится бесконечно большим. Для расширения рабочего диапазона плотностей тока в модели необходимо учитывать процесс диссоциации воды и возникновение области пространственного заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны новые гомогенные бислойные на основе мембраны МФ-4СК с тонким селективным слоем, состоящим из сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида

и этилметакрилата. Исследованы электрохимические и транспортные характеристики отдельных слоев бислойной мембраны в растворах хлорида натрия и хлорида кальция. Определены сорбционные свойства и диффузионная проницаемость отдельных слоев образующих бислойную мембрану. Установлено, что нанесение тонкого селективного гомогенного слоя приводит к кратному снижению величины предельной плотности электрического тока и увеличению коэффициента специфической проницаемости по отношению к однозарядному иону натрия. Селективность бислойной мембраны МК-2 к катионам натрия возрастает в более чем 6 раз (от 0.77 до 4.78) относительно исходной гомогенной мембраны-подложки МФ-4СК. Такой эффект обусловлен пониженной сорбцией двухзарядных ионов кальция в модифицирующем слое, а также низким коэффициентом диффузионной проницаемости ионов кальция в этом слое.

На основании полученных транспортных характеристик отдельных слоев образующих бислойную мембрану были проведены расчеты по ранее разработанной четырехслойной математической модели. Расчетные значения коэффициента специфической проницаемости качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными.

Разработанные гомогенные бислойные мембраны с высокой химической и электрохимической стабильностью в дальнейшем могут быть использованы для селективного извлечения и концентрирования однозарядных ионов в многоионных растворах сильных электролитов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-13-00439, <https://rscf.ru/project/22-13-00439/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Güler E., van Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. // *J. Membrane Science*. 2014. V. 455. P. 254–270.
- Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., и др. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2019. Т. 9. С. 59–80.
- Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R. // *Desalination*. 1998. V. 115. P. 285–294.
- Xu T. W., Huang C. H. // *AIChE J.* 2008. V. 54. P. 3147–3159.
- Tang W., He D., Zhang C., Kovalsky P., Waite T.D. // *Water Res.* 2017. V. 120. P. 229–237.
- Li X.F., Zhang H.M, Mai Z.S. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 1147–1160.
- Qian Y., Huang L., Pan Y., et al. // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 192. P. 78–87.
- Qiu Y., Park K. // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2012. V. 64. P. 49–60.
- Тимова Т.С., Юрова П.А., Кулешова В.А. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. С. 460–468.
- Ter Veen W.R., Koene L. // *Metal Finishing*. 2003. V. 101. P. 17–27
- Zhou Y., Yan H., Wang X., et al. // *J. Membrane Science*. 2016. V. 520. P. 345–353.
- Nir O., Sengpiel R.G., Wessling M. // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 346. P. 640–648.
- Boucher M., Turcotte N., Guillemette V., et al. // *Hydrometallurg.* 1997. V. 45. P. 137–160.
- Díaz Nieto C., Palacios N., Verbeeck K., et al. // *Water Research*. 2019. V. 154 P. 117–124.
- Lacour S., Deluchat V., Bollinger J.C., Serpaud B. // *Talanta*. 1998. V. 46. P. 999–1009.
- Горобченко А.Д., Гиль В.В., Никоненко В.В., Шарафан М.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. С. 480–490.
- Sata T. // *Royal Society of chemistry*. 2007. V. 15. P. 68.
- Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. // *J. Appl. Electrochem.* 2013. V. 43. P. 1117–1129.
- Sata T. // *J. Membrane Science*. 1994. V. 93. P. 117–135.
- Abdu S., Wessling M. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014. V. 3. P. 1843–1854.
- Wang W., Liu R., Tan M., et al. // *J. Membrane Science*. 2019. V. 582. P. 236–245.
- Shkirskaya S., Kolechko M., Kononenko N. // *Curr. Appl. Phys.* 2015. V. 15. P. 1587–1592.
- Sata T., Izuo R. // *J. Membrane Science*. 1989. V. 45. P. 209–224.
- Golubenko D.V., Karavanova Yu.A., Melnikov S.S., et al. // *J. Membrane Science*. 2018. V. 563. P. 777–784.
- Bondarev D., Melnikov S., Zabolotsky V. // *J. Membrane Science*. 2023. V. 675. P. 121510.
- Nafion(tm) membranes and dispersions, URL: https://www.chemours.com/Nafion/en_US/index.html
- Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шарафан М.В. // *Электродимия*. 2006. Т. 42. С. 1494.
- Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П., Шеретова Г. М. // *Журн. физ. химии*. 1985. Т. 59. С. 2467–2471.
- Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Colloid Inter-face Sci.* 2008. V. 139. P. 3.

30. *Ачох, А.Р., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шарафан М.В., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 58–78.
31. *Demina O.A., Shkirskaya S.A., Kononenko N.A., Nazyrova E.V.* // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 291.
32. *Nightingale E.R.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 109. № 43. P. 1381.
33. *Afanas'ev V.N., Tyunina E.Yu.* // Russian Journal of General Chemistry. 2004. № 5. V. 74. P. 673.
34. *Zavitsas A.A.* // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. № 43. P. 20636.
35. *Sarapulova V.V., Titorova V.D., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D.* // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. P. 168–182.
36. *Gorobchenko A., Mareev S., Vikonenko V.* // Int. J. Mol. Sci. 2022, 23(9), 4711; <https://doi.org/10.3390/ijms23094711>

Selective Permeability of a Homogeneous Bilayer Membrane MF-4SK with Selective Layer of Cationic Polyelectrolyte in Mixed Solution of Calcium Chloride and Sodium Chloride

A. R. Achoh*, D. A. Bondarev, S. S. Melnikov, V. I. Zabolotsky

Kuban State University, Krasnodar, Russia

**e-mail: achoh-aslan@mail.ru*

New homogeneous bilayer membranes with a thin anion-exchange layer based on copolymer of N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride (DADMAC) and ethyl methacrylate (EMA) on the surface of sulfated polytetrafluoroethylene membrane-substrate have been developed. The general and partial current–voltage characteristics, external and intra-diffusion limiting currents were theoretically and experimentally investigated. The parameters of specific conductivity, sorption and diffusion permeability of individual membrane layers, as well as effective transfer numbers and specific selectivity of bilayer homogeneous membranes in mixed solutions of calcium chloride and sodium chloride have been determined.

It was found that depositing a thin anion-exchange layer of DADMAC and EMA on the homogeneous membrane can increase the selectivity of the membrane to single-charged cations. The specific selectivity of bilayer membrane MK-2 to sodium cations increases by more than 6 times (from 0.77 to 4.78) relative to the original homogeneous membrane-substrate MF-4SC.

Verification of the obtained experimental data in the framework of a four-layer mathematical model with quasi-equilibrium boundary conditions for the system diffusion layer (I)/modifying layer (II)/membrane-substrate (III)/diffusion layer (IV) in ternary solutions of NaCl+CaCl₂ has been carried out.

Keywords: ion exchange membrane, current–voltage characteristic, specific selectivity, modification, limiting current, mathematical model

УДК 541.183.12:541.135

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ЛИМИТИРУЮЩИХ СТАДИЙ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ГЕТЕРОГЕННЫХ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАНАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ КАТАЛИЗАТОРА

© 2024 г. Н. В. Ковалев², И. П. Аверьянов¹, Т. В. Карпенко¹, Н. В. Шельдешов^{1, *},
В. И. Заболоцкий¹

¹Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, Россия

²Акционерное общество “Транснефть-Терминал”, 353913, Новороссийск, пр. Ленина, 37, Россия

*e-mail: sheld_nv@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2024

После доработки 03.10.2024

Принята к публикации 28.10.2024

Разработан метод расчета констант скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах гетерогенных биполярных мембран (БПМ), содержащих частицы каталитической добавки. Метод основан на использовании уравнения вольтамперной характеристики биполярной области гетерогенной БПМ, содержащей генерирующие контакты двух типов. Для случая, когда каталитическая добавка является катионообменником (КО), один из контактов образован частицами КО и частицами анионообменника (АО), содержащимися в слоях БПМ, а другой – частицами каталитической добавки и частицами АО, содержащимися в слоях БПМ. Расположение констант скоростей лимитирующих стадий реакций диссоциации молекул воды в исследованных мембранах согласуется с рядом каталитической активности, константы которого рассчитаны на основе реакций переноса протона между молекулами воды и ионогенными группами, содержащимися в слоях БПМ.

Ключевые слова: биполярная гетерогенная мембрана, каталитическая добавка, генерирующий контакт, реакция диссоциации молекул воды, электрохимический импеданс, константа скорости лимитирующей стадии

DOI: 10.31857/S2218117224050036, EDN: MYLAJS

ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ с биполярными мембранами (БПМ) находит все более широкое применение для получения неорганических, органических кислот и оснований [1–8] деионизованной воды [9], коррекции pH в пищевой и химической промышленности [10] и в других областях, где в технологических отходах высоко содержание минеральных солей, например, в атомной промышленности для извлечения борной кислоты из дезактивированных жидких радиоактивных отходов [11, 12].

Характеристики электролиза с БПМ определяются электрохимическими свойствами монополярных и, в особенности, биполярных мембран. В настоящее время в промышленном масштабе выпускаются гомогенные и гетерогенные БПМ. Гомогенные мембраны имеют низкое перенапряжение и высокий выход по току ионов водорода и гидроксила, однако высокую стоимость из-за

сложных способов получения. Гетерогенные БПМ проще в изготовлении и дешевле. Промышленные гетерогенные БПМ российского производства [13] МБ-1 и МБ-2 обладают высоким выходом по току ионов водорода и гидроксила, но высоким рабочим напряжением, а МБ-3 имеет низкое рабочее напряжение, но малый выход по току ионов водорода и гидроксила. Это ограничивает область их применения.

Для снижения рабочего напряжения на гетерогенных БПМ в их биполярную область в процессе получения вводят каталитические добавки, ускоряющие диссоциацию молекул воды [14–19]. Применение таких биполярных мембран позволит расширить область применения биполярного электролиза.

Основным рабочим процессом в БПМ является реакция диссоциации молекул воды, протекающая с высокой скоростью на границе

катионообменного и анионообменного слоев (в биполярной области) мембраны при наложении на нее электрического тока [20, 21]. Высокая скорость диссоциации молекул воды в гетерогенных БПМ была объяснена катализом с участием ионогенных групп, содержащихся в катионо- и анионообменных слоях биполярных мембран в [20]. Каталитический механизм реакции диссоциации молекул воды на границах “анионообменная мембрана | раствор” и “катионообменная мембрана | раствор” с учетом переноса протонов между молекулами воды и ионами или молекулами, находящимися в растворе, расположенном около мембраны, а также ионогенными группами, содержащимися в мембране предложен в [21, 22]. Двухстадийный механизм катализа реакции диссоциации молекул воды в биполярных мембранах с участием фосфорнокислотных групп с точки зрения переноса протонов между молекулами воды и ионами предложен в [23]. Уравнение, учитывающее влияние электрического поля на константу скорости диссоциации молекул воды в БПМ предложено в [24–26]. В работе [27] учтено влияние каталитической активности ионогенных групп ионообменников и электрического поля высокой напряженности в реакции диссоциации молекулы воды на ВАХ биполярной области гомогенной БПМ. Для снижения напряжения на биполярных мембранах используется и каталитическая активность наночастиц различных соединений [28–30].

Гетерогенность БПМ при описании диссоциации молекул воды впервые была учтена в [31]. В этой работе было введено понятие “генерирующий контакт” – контакт частиц катионообменника и анионообменника в биполярной области мембраны, в котором и протекает реакция диссоциации молекул воды, предложена структурная модель и уравнение ВАХ биполярной области гетерогенной биполярной мембраны.

Однако введение частиц катализатора в биполярную область гетерогенной БПМ приводит к появлению новых типов контактов частиц ионообменников, в том числе генерирующих, которые усложняют структуру этой области [32]. В этой же работе предложена структурная модель биполярной области, которая учитывает два типа генерирующих контактов, образованных частицами катионообменника, анионообменника и каталитической добавки, и выведены уравнения ВАХ и электрической проводимости биполярной области гетерогенной БПМ, содержащей частицы каталитической добавки. Несмотря на то что в [32] подтверждена применимость уравнения электрической проводимости биполярной области гетерогенной БПМ, содержащей частицы каталитической добавки, для описания зависимости электрической проводимости биполярной области от массы каталитической добавки, введенной в мембрану, проблема расчета

констант скорости реакции диссоциации воды в таких мембранах до сих пор не решена.

Целью данной работы является разработка метода расчета констант скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах двух типов гетерогенной БПМ, содержащей частицы каталитической добавки.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Строение биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку

Метод расчета константы скорости лимитирующей стадии реакции диссоциации молекул воды в биполярной области гетерогенной БПМ с учетом ее гетерогенности и присутствия в ней частиц каталитической добавки основан на структурной модели (рис. 1), предложенной в [32]. Отличием этой модели от модели, предложенной в [31], является учет частиц каталитической добавки (cat).

В отличие от БПМ без катализатора, часть контактов (I типа, $c|a$) в модифицированной мембране заменяется контактами (2 типа, $c|cat|a$). Контакты 1 и 2 типов являются генерирующими: в них при пропускании электрического тока через БПМ протекает реакция диссоциации молекул воды (если каталитическая добавка является катионообменником).

Уравнение вольтамперной характеристики и электрической проводимости биполярной области гетерогенной биполярной мембраны

В основе вывода уравнения вольтамперной характеристики биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку, предложенного в [32], лежит уравнение (1). Оно учитывает вклады в измеряемую плотность электрического тока i_{het} , протекающего через гетерогенную мембрану, плотностей тока $i_{c|a,\text{hom}}$ и $i_{cat|a,\text{hom}}$, протекающих через гомогенные биполярные мембраны такой же площади, как исследуемая гетерогенная [32], при том же перенапряжении на биполярной области, что и перенапряжение биполярной области гетерогенной биполярной мембраны. Далее предполагается, что ток переносится только ионами водорода и гидроксил-ионами, и переносом ионов соли через биполярную мембрану можно пренебречь. Это условие выполняется с достаточной точностью при малых концентрациях кислоты и щелочи в растворах, находящихся по обе стороны биполярной мембраны. В это уравнение входит также доля площади поверхности катионообменной мембраны, занятой частицами катионообменника α_c , доля площади поверхности анионообменной мембраны, занятой

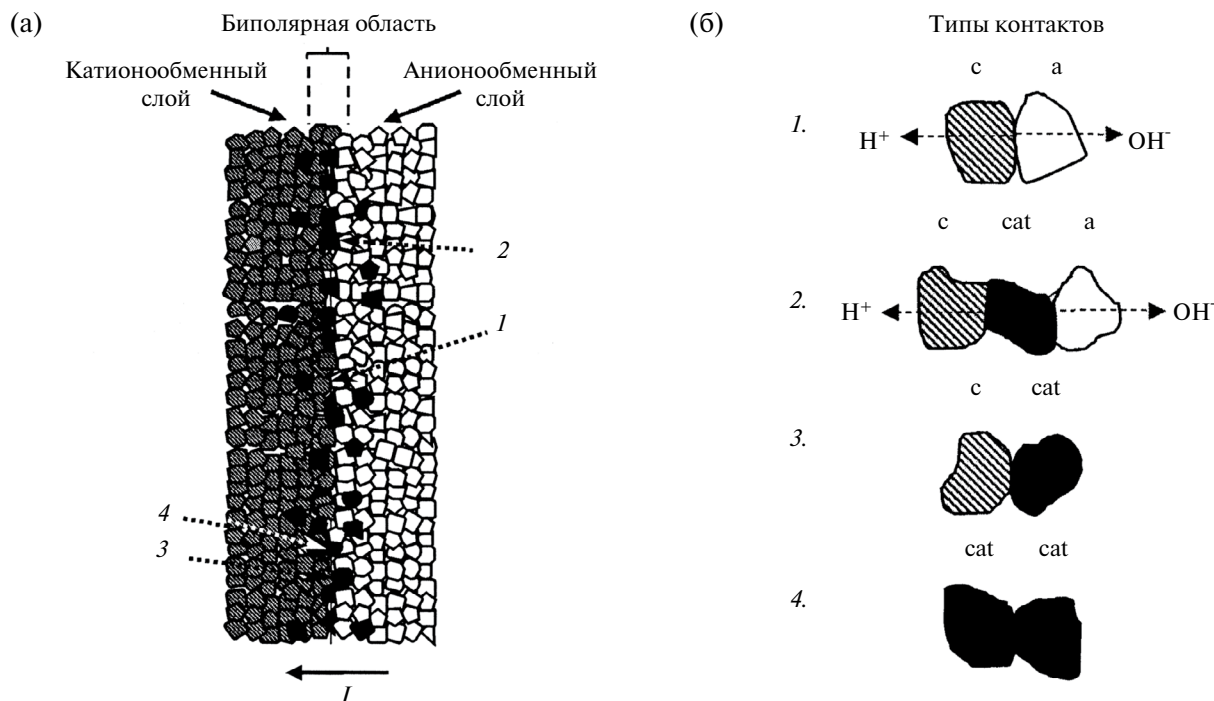


Рис. 1. Структурная модель биполярной области (а) гетерогенной БПМ, содержащей каталитическую добавку (является катионообменником), и типы контактов (б), образующихся в биполярной области. I – контакт частиц катионообменника и анионообменника (генерирующий контакт первого типа); 2 – контакт частиц каталитической добавки и анионообменника (генерирующий контакт второго типа); 3 – контакт частиц каталитической добавки и катионообменника; 4 – контакт частиц каталитической добавки.

частицами анионообменника α_a и доля площади биполярной области, занятая частицами каталитической добавки α_{cat} .

$$i_{het} = i_{c|a,hom}(\alpha_c - \alpha_c \alpha_{cat})\alpha_a + i_{cat|a,hom}\alpha_c \alpha_{cat} \alpha_a. \quad (1)$$

После раскрытия скобок в уравнении (1) и приведения подобных получим уравнение:

$$i_{het} = (i_{cat|a,hom} - i_{c|a,hom})\alpha_c \alpha_a \alpha_{cat} + i_{c|a,hom}\alpha_c \alpha_a. \quad (2)$$

Находя производную левой и правой части уравнения (2) по перенапряжению биполярной области, получим уравнение (3):

$$\kappa_{het} = (\kappa_{cat|a,hom} - \kappa_{c|a,hom})\alpha_c \alpha_a \alpha_{cat} + \kappa_{c|a,hom}\alpha_c \alpha_a. \quad (3)$$

Для исключения из уравнений (2) и (3) доли площади α_{cat} , занимаемой частицами каталитической добавки в биполярной области, в [32] было предложено уравнение:

$$\alpha_{cat} = 1 - \exp(-m / m^*), \quad (4)$$

где m^* – характерная масса частиц каталитической добавки. При условии, что масса частиц, введенных в биполярную мембрану в процессе ее

получения, m равна m^* , доля площади биполярной области, занятая частицами каталитической добавки, равна $\alpha_{cat} = 1 - e^{-1}$.

После исключения α_{cat} из уравнений (2) и (3) получим уравнения (5) и (6):

$$i_{het} = (i_{cat|a,hom} - i_{c|a,hom})\alpha_c \alpha_a (1 - \exp(-m / m^*)) + i_{c|a,hom}\alpha_c \alpha_a, \quad (5)$$

$$\kappa_{het} = (\kappa_{cat|a,hom} - \kappa_{c|a,hom})\alpha_c \alpha_a (1 - \exp(-m / m^*)) + \kappa_{c|a,hom}\alpha_c \alpha_a. \quad (6)$$

Вольт-амперная характеристика биполярной области гомогенной биполярной мембраны с учетом реакций переноса протона между молекулами воды и ионогенными группами предложена в работе [27]:

$$i_{hom} = k_{\Sigma} \frac{\epsilon \epsilon_0}{\beta} [\exp(\beta E_m(U_b)) - \exp(\beta E_m(0))], \quad (7)$$

где i_{hom} – плотность электрического тока по ионам водорода и гидроксилам для гомогенной мембраны; k_{Σ} – эффективная константа скорости диссоциации молекул воды в биполярной области; ϵ – относительная диэлектрическая постоянная

среды; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума; β – слабо изменяющийся с температурой (энтропийный) фактор, характеризующий влияние электрического поля на константу скорости реакции диссоциации молекул воды [24–26]; E_m – максимальная напряженность электрического поля в биполярной области; U_b – перенапряжение биполярной области при протекании через мембрану электрического тока.

Исключая из уравнения (5) плотности токов генерации ионов водорода и гидроксила в генерирующих контактах обоих типов с помощью уравнения (7) получим уравнение (8) [32]:

$$i_{\text{het}} = \left(k_{\Sigma, \text{cat}|a} \frac{\epsilon_{\text{cat}|a} \epsilon_0}{\beta_{\text{cat}|a}} \left[\exp(\beta_{\text{cat}|a} E_{m, \text{cat}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{cat}|a} E_{m, \text{cat}|a} (0)) \right] - k_{\Sigma, \text{c}|a} \frac{\epsilon_{\text{c}|a} \epsilon_0}{\beta_{\text{c}|a}} \left[\exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (0)) \right] \right) \alpha_c \alpha_a \left(1 - \exp(-m / m^*) \right) + k_{\Sigma, \text{c}|a} \frac{\epsilon_{\text{c}|a} \epsilon_0}{\beta_{\text{c}|a}} \left[\exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (0)) \right] \alpha_c \alpha_a. \quad (8)$$

Уравнение (8), как и уравнение (1) вольтамперной характеристики биполярной области модифицированной гетерогенной биполярной мембраны отличается от уравнения (7) для ВАХ гомогенной БПМ тем, что содержит вольтамперные характеристики генерирующих контактов двух типов, а также доли площади, занятые этими контактами в области биполярной границы.

Частным случаем уравнения (8) при $m = 0$ является уравнение (9) для исходной гетерогенной биполярной мембраны [32]:

$$i_{\text{het}} = k_{\Sigma, \text{c}|a} \frac{\epsilon_{\text{c}|a} \epsilon_0}{\beta_{\text{c}|a}} \left[\exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (U_b)) - \exp(\beta_{\text{c}|a} E_{m, \text{c}|a} (0)) \right] \alpha_c \alpha_a. \quad (9)$$

Уравнение (9), при условии $\alpha_c = \alpha_a = 1$ переходит в уравнение (7) для гомогенной биполярной мембраны.

Рассмотрим два предельных случая строения гетерогенной биполярной мембраны: в одном случае каталитическая добавка в ней отсутствует, а в другом ионообменником, содержащимся в катионообменном слое, является сама каталитическая добавка. В первом случае из уравнения (6), при

условии, что каталитическая добавка отсутствует в биполярной мембране ($m = 0$), следует уравнение (10):

$$\kappa_{\text{het}}^* = \kappa_{\text{c}|a, \text{hom}} \alpha_c \alpha_a. \quad (10)$$

Во втором случае каталитическая добавка не вносится в биполярную область, она является единственной проводящей фазой в катионообменном слое. Уравнение для этого предельного случая вытекает из уравнения (10) при замене $\kappa_{\text{c}|a, \text{hom}}$ на $\kappa_{\text{cat}|a, \text{hom}}$, при этом изменяется смысл α_c – в фазе катионообменного слоя присутствуют не частицы катионита, а частицы каталитической добавки α_{cat} :

$$\kappa_{\text{het}}^{**} = \kappa_{\text{cat}|a, \text{hom}} \alpha_c \alpha_a. \quad (11)$$

Находя $\kappa_{\text{c}|a, \text{hom}}$ и $\kappa_{\text{cat}|a, \text{hom}}$ из уравнений (10), (11) и исключая их из уравнения (6), получим [32] уравнение (12):

$$\kappa_{\text{het}} = \left(\kappa_{\text{het}}^{**} - \kappa_{\text{het}}^* \right) \left(1 - \exp(-m / m^*) \right) + \kappa_{\text{het}}^*. \quad (12)$$

Это уравнение позволяет рассчитать параметр m^* , если при некотором перенапряжении биполярной области для серии гетерогенных биполярных мембран, содержащих частицы каталитической добавки в их биполярных областях, известны электропроводности их биполярных областей.

Метод расчета констант реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах двух типов

На *первой* стадии расчета констант реакции диссоциации молекул воды с помощью уравнения (12) для серии биполярных мембран с разной массой внесенного катализатора определяется параметр m^* .

На *второй* стадии расчета констант реакции диссоциации молекул по парциальной вольтамперной характеристике биполярной области биполярной мембраны, не содержащей катализатора, с помощью уравнения (9) рассчитываются константы $k_{\Sigma \text{c}|a}$ и $\beta_{\text{c}|a}$ для генерирующих контактов первого типа.

На *третьей* стадии с помощью уравнения (8) рассчитываются константы $k_{\Sigma \text{cat}|a}$ и $\beta_{\text{cat}|a}$ для генерирующих контактов второго типа в биполярной мембране, содержащей в биполярной области частицы каталитической добавки, с учетом найденных на первой стадии расчета констант $k_{\Sigma \text{c}|a}$ и $\beta_{\text{c}|a}$ для генерирующих контактов первого типа и параметра m^* , рассчитанного на второй стадии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в данной работе являлись промышленные гетерогенные биполярные

мембраны МБ-1, МБ-2, МБ-3 [33, 34] (ООО “ОХК Щекиноазот”), а также аналог МБ-2 – мембрана аМБ-2, изготовленная из мембран Ralex CMH и Ralex AMH (Mega, Чехия) [35] и модифицированная гетерогенная биполярная мембрана МБм (табл. 1), изготовленная из тех же мембран, но содержащая в биполярной области частицы катионита КФ-1 с каталитически активными фосфорнокислотными группами.

Измерения и обработку частотных спектров электрохимического импеданса биполярных мембран проводили так же, как и в [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Частотные спектры электрохимического импеданса биполярных мембран имеют форму искаженного полукруга (рис. 2). Сопротивление биполярной области мембраны $R_b = R_0 - R_\infty$ (см. пояснение для частотного спектра электрохимического импеданса мембраны МБ-1 на рис. 2) с каталитической добавкой (МБм) намного меньше, чем исходной мембраны (аМБ-2), не содержащей каталитическую добавку, мембраны МБ-2, а также мембраны МБ-1 и сопоставимо с сопротивлением биполярной области лучшей промышленной мембраны МБ-3 (рис. 3а).

Перенапряжения биполярных областей (рис. 3б) уменьшаются в той же последовательности, как и сопротивления биполярных областей мембран (рис. 3а).

Таблица 1. Типы исходных катионообменных (КО) и анионообменных (АО) мембран, используемых для получения промышленных биполярных мембран (МБ-1, МБ-2 и МБ-3) [33], аналога промышленной мембраны МБ-2 (аМБ-2) и модифицированной биполярной мембраны МБм

Марка БПМ	Слой БПМ [33, 35]: КО слой АО слой каталитическая добавка	Тип ионообменника [33]	Ионообменные группы в слоях [34, 35]	Толщ., мм [34]	Полная обменная емкость ионообменника, моль-экв/мл [36, 37]
МБ-1	МК-40 МА-40	КУ-2 ЭДЭ-10П	$-\text{SO}_3\text{H}$ $\equiv\text{N}, =\text{NH},$ $-\text{NH}_2$	1	1.8 2.3
МБ-2	МК-40 МА-41	КУ-2 АВ-17	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	0.9	1.8 1.15
МБ-3	МК-41 МА-41	КФ-1 АВ-17	$-\text{PO}_3\text{H}_2$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1	1.9 [38] 1.0-1.2
аМБ-2	Ralex CMH Ralex AMH	Lewatit S100 Lewatit M500	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	0.77	1.12 ммоль-экв/г (наб.) 0.86 ммоль-экв/г (наб.)
МБм	Ralex CMH Ralex AMH Фосфорнокислотная добавка	Lewatit S100 Lewatit M500 КФ-1	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $-\text{PO}_3\text{H}_2$	0.78	1.12 ммоль-экв/г (наб.) 0.86 ммоль-экв/г (наб.) 1.9

Зависимость поверхностной электрической проводимости биполярной области мембраны аМБ-2м от массы внесенной в мембрану каталитической добавки хорошо описывается уравнением (12) (рис. 4). При аппроксимации экспериментальных данных нелинейным методом наименьших квадратов были использованы поверхностные электрические проводимости биполярной области мембраны аМБ-2 и мембраны МБ-3 при тех же перенапряжениях биполярной области, что и мембраны МБм с разным содержанием каталитической добавки. Параметр m^* при аппроксимации равнялся 0.12 г/дм^2 , поверхностные электрические проводимости биполярных областей мембран аМБ-2 κ_{het}^* и МБ-3 κ_{het}^{**} (Ом дм^2)⁻¹ равнялись 0.0591 и 4.69 соответственно.

Используя парциальные вольтамперные характеристики биполярных областей (рис. 3б) и уравнения вольтамперных характеристик (9) и (8), были рассчитаны эффективные константы скорости лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды k_Σ и параметр β для исследуемых гетерогенных биполярных мембран (табл. 2).

Значения площади, занятой генерирующими контактами первого типа ($\alpha_c \alpha_a$), рассчитаны по методу, предложенному в [31]. Она соответствует 0.083 и близка к доле площади генерирующих контактов 0.078, которую можно рассчитать по значениям для мембран Ralex $\alpha_c = 0.273$ и $\alpha_a = 0.289$, определенным с помощью растровой электронной микроскопии в [39].

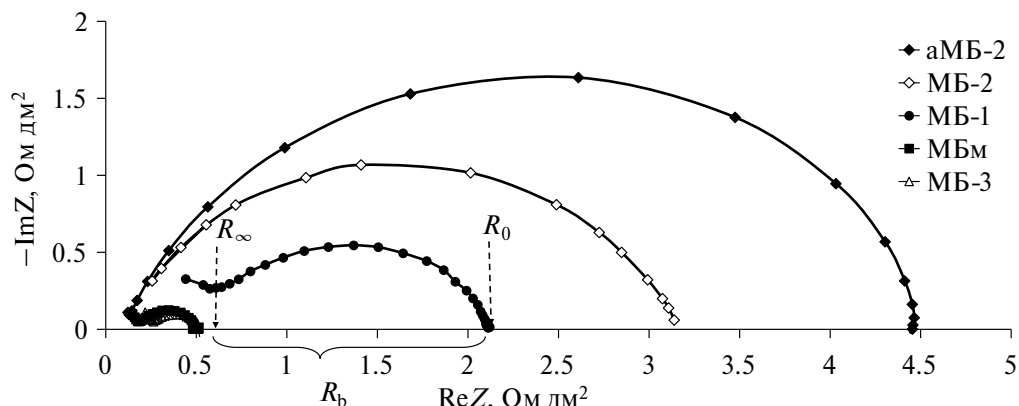
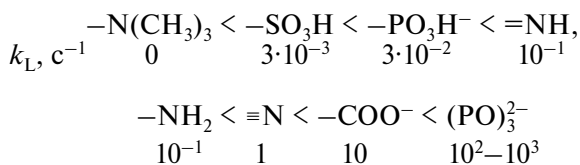


Рис. 2. Частотные спектры электрохимического импеданса биполярных мембран МБ-1, аМБ-2 и МБм при плотности постоянного тока 0.88 А/дм² и температуре 25°С в системе 0.1 М ННО₃ | 0.1 М NaOH; мембраны МБ-3 при плотности постоянного тока 0.88 А/дм² и температуре 4°С в системе 0.01 моль-экв/л Н₂SO₄ | 0.01 моль-экв/л NaOH; мембраны МБ-2 при плотности постоянного тока 0.66 А/дм² и температуре 25°С в системе 0.01 моль-экв/л Н₂SO₄ | 0.01 моль-экв/л NaOH.

Расположение констант скорости лимитирующих стадий реакций диссоциации молекул воды в исследованных мембранах (табл. 2) согласуются с рядом каталитической активности, предложенным в [40]:



Однако константы скорости лимитирующих стадий, рассчитанные для исследуемых мембран, значительно выше, чем приведенные в ряду каталитической активности. Так, константа скорости реакции диссоциации воды в биполярной области мембраны МБм (11.7 · 10³ л/с), больше, чем для мембраны МБ-3 с фосфорнокислотными группами (3.39 · 10³ л/с). Это может быть связано с неучтенным при расчете по уравнениям (8) и (9) увеличением доли площади генерирующих контактов первого и второго типа в биполярной области

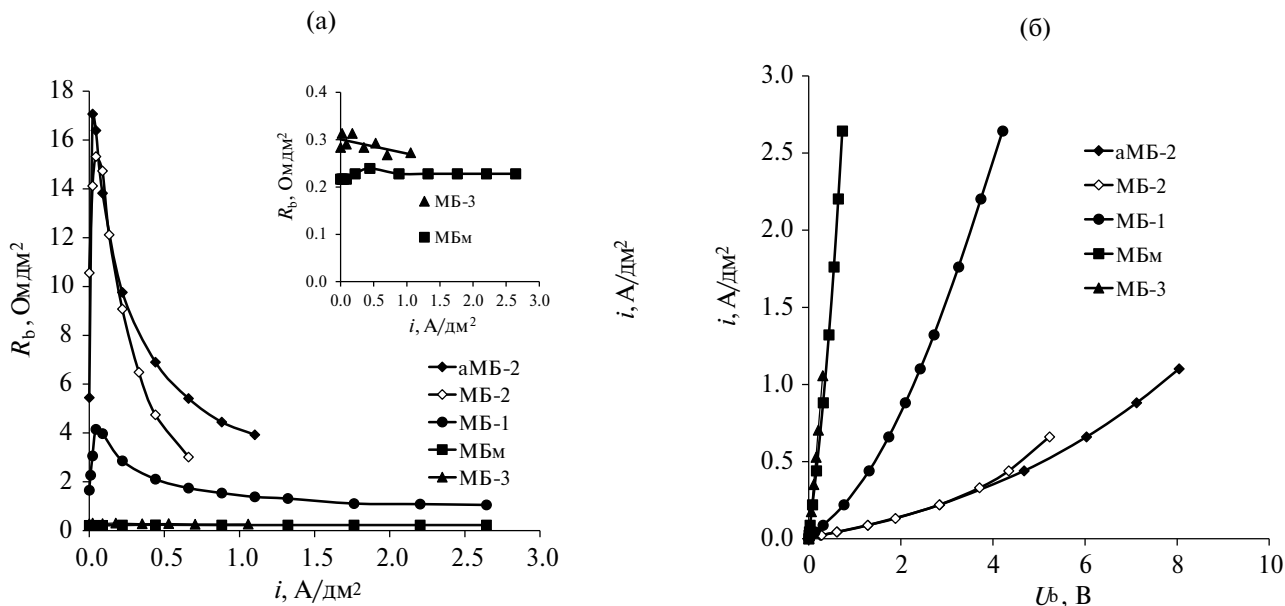


Рис. 3. Зависимость сопротивления биполярной области исследуемых гетерогенных биполярных мембран МБ-1, аМБ-2 и МБм при температуре 25°С в системе 0.1 М ННО₃ | 0.1 М NaOH; мембраны МБ-3 при температуре 4°С в системе 0.01 моль-экв/л Н₂SO₄ | 0.01 моль-экв/л NaOH; мембраны МБ-2 при температуре 25°С в системе 0.01 моль-экв/л Н₂SO₄ | 0.01 моль-экв/л NaOH от плотности тока (а) и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярной области биполярных мембран (б).

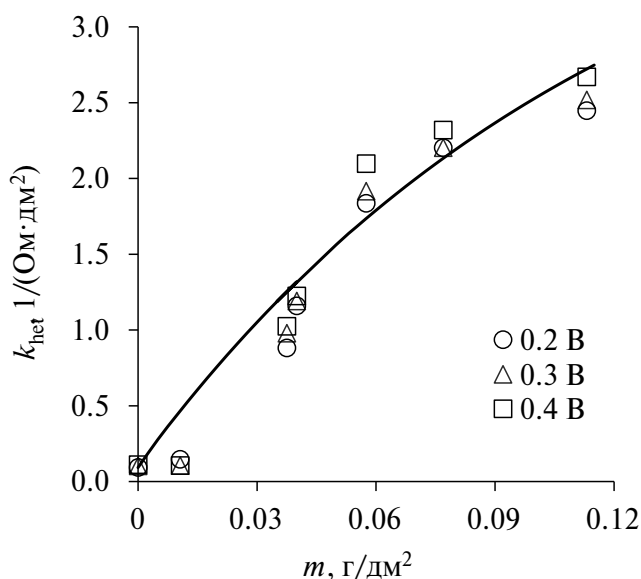


Рис. 4. Зависимость k_{het} биполярной области БПМ от массы внесенной в мембрану каталитической добавки и перенапряжения биполярной области. Точки – экспериментальные значения; линия – расчет по уравнению (12), при $m^* = 0.12$.

мембраны МБм в результате переноса полиэтилена из поверхностных слоев исходных катионо- и анионообменных мембран в слой каталитической добавки при получении модифицированной биполярной мембраны. Заниженное значение $\alpha_c \alpha_a$, использованное в расчете приводит в соответствии с уравнением (8) к завышенному значению константы скорости k_{Σ} . Значения констант

Таблица 2. Эффективные константы скорости реакции диссоциации воды лимитирующих стадий реакции диссоциации воды в области пространственного заряда k_{Σ} и параметр β , рассчитанные по уравнениям (8), (9) и (12), для гетерогенных БПМ

Марка БПМ	Тип генерирующего контакта	k_{Σ} , 1/с	$\beta \cdot 10^9$ м/В	$\alpha_c \alpha_a$	$\alpha_c \alpha_a \alpha_{\text{cat}}$	Условия измерения
МБ-1	1	323 ± 20	3.05 ± 0.06	0.083	–	0.1 М NaOH – 0.1 М HNO ₃ , 25°C
МБ-3	1	$(3.39 \pm 0.1) \cdot 10^3$	4.59 ± 0.07		–	0.01 моль-экв./л NaOH – 0.01 моль-экв./л H ₂ SO ₄ , 4°C [23]
МБ-2	1	72 ± 12	4.54 ± 0.2		–	0.01 моль-экв./л NaOH – 0.01 моль-экв./л H ₂ SO ₄ , 25°C
аМБ-2	1	141 ± 4	3.32 ± 0.03		–	0.1 М NaOH – 0.1 М HNO ₃ , 25°C
МБм	1	141 ± 4	3.32 ± 0.03		–	–
	2	$(11.7 \pm 0.5) \cdot 10^3$	3.67 ± 0.1	–	0.051	$m = 11$ г/м ²

лимитирующих стадий, рассчитанные для мембран МБ-2, аМБ-2 и для контактов первого типа мембран МБм, следует сравнивать с константами для аминогрупп в ряду каталитической активности, которые образуются в анионообменных мембранах с четвертичными аммониевыми ионогенными группами в процессе их хранения и использования.

Еще одной причиной больших значений константы скорости реакции диссоциации воды может служить повышенный разогрев в области генерирующих контактов, который должен быть еще большим, чем рассчитанный в работе [41] без учета гетерогенности биполярной мембраны. Неучет при расчетах по уравнениям (8) и (9) повышенной температуры в генерирующих контактах также должен приводить к завышенным значениям констант.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный метод расчета по экспериментальным данным констант скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах двух типов гетерогенной БПМ, содержащей частицы каталитической добавки позволяет рассчитывать константы скорости лимитирующих стадий для каждого из двух типов генерирующих контактов с учетом долей площади биполярной области, занятых этими контактами. Значения констант, рассчитанных этим методом, близки к теоретическим значениям, которые рассчитаны с учетом реакций переноса протонов между молекулами воды и ионогенными группами, содержащимися в частицах катионо- и анионообменников, образующих биполярную

область мембраны. Метод расчета может применяться и для биполярных мембран, в которых по крайней мере один из слоев является гомогенным, и для биполярных мембран, не содержащих частиц каталитической добавки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, грант № 22-13-00439, <https://rscf.ru/project/22-13-00439>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu Sh., Fu R., Yan J., Wang H., Wang B., Wang Y., Tongwen Xu. // Chem. Eng. J. 2024. Vol. 490. Article 151610.
2. Fu R., Wang H., Yan J., Li R., Wang B., Jiang Ch., Wang Y., Xu T. // Chem. Eng. J. Sci. 2023. Article 118523.
3. Chen T., Bi J., Ji Zh., Yuan J., Zhao Y. // Water Res. 2022. Vol. 226. Article 119274.
4. Herrero-Gonzalez M., Diaz-Guridi P., Dominguez-Ramos A., Irabien A., & Ibañez R. // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 242. Article 116785.
5. Tanaka Y. Ed., Ion exchange membranes, Fundamentals and Applications, second Ed., Elsevier Science, 2015. 531 p.
6. Huang C., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G. // J. Membr. Sci. 2007. Vol. 288. P. 1–12.
7. Пурселли Ж. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1026–1033. (англоязычная версия: Pourcelly G. // Russ. J. Electrochem. 2002. Vol. 38. P. 919–926.)
8. Kemperman A.J.B. Ed., Handbook on Bipolar Membrane Technology, Twente University Press, Enschede. 2000.
9. Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G. // Sep. Purif. Techn. 2008. Vol. 60. P. 86–95.
10. Заболоцкий В.И., Утин С.В., Лебедев К.А., Василенко П.А., Шельдешов Н.В. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 842. (англоязычная версия: Zabolotskii V.I., Utin S.V., Lebedev K.A., Vasilenko P.A., Shel'deshov N.V. // Russ. J. Electrochem. 2012. Vol. 48. P. 767–772.)
11. Егоров Е.Н., Свитцов А.А., Дудник С.Н., Демкин В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. С. 198–208. (англоязычная версия: Egorov E.N., Svittsov A.A., Dudnik S.N., Demkin V.I. // Membranes and membrane technologies. 1988. Vol. 57. P. 198–208. (in Russian))
12. Свитцов А.А., Салтыков Б.В. // Тез. док. Международной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина, Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2018. С. 111. (англоязычная версия: Svittsov A.A., Saltykov B.V. // In: Conference Proceedings of International conference dedicated to the 90th anniversary of the birth of academician B.A. Purina, Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleev. 2018. P. 111. (in Russian))
13. Limited Liability Company United Chemical Company “SHCHEKINOAZOT”; <http://n-azot.ru/product/heterogeneous-ion-exchange-membranes?lang=EN>.
14. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Косякова И.Г., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Нefeldова Г.З. и Фрейдлин Ю.Г. Пат. СССР № 745193 // Бюл. изобр. 1980. № 14. (Greben V.P., Pivovarov N.Ya., Kovarsky N.Ya., Kosyakova I.G., Gnusin N.P., Zabolotsky V.I., Sheldeshov N.V., Nefedova G.Z. and Freidlin Yu.G. Pat. SU № 745193 // Byull. Izobret. 1980. № 14. (in Russian))
15. Simons R.A. // J. Membr. Sci. 1993. Vol. 82. P. 65.
16. Kang M.S. // Korean J. Chem. Eng. 2002. Vol. 19. P. 99.
17. Мельников С.С., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 2. С. 149. (англоязычная версия: Melnikov S.S., Shapovalova O.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I. // Petr. Chem. 2011. Vol. 51. P. 577.)
18. Wang Q., Wu B., Jiang C., Wang Y., Xu T. // J. Membr. Sci. 2017. Vol. 524. P. 370.
19. Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I., Kovalev N.V., Karpenko T.V. // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 241. article 116648.
20. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Нefeldова Г.З. // Журн. физич. химии. 1978. Т. 52. № 10. С. 2641–2645. (англоязычная версия: Greben' V.P., Pivovarov N.Ya., Kovarsky N.Ya., Nefedova G.Z. // Zh. Fiz. Khim. 1978. Vol. 52. P. 2641–2645. (in Russian))
21. Simons R. // Nature. 1979. Vol. 280. P. 824–826.
22. Simons R. // Electrochim. Acta. 1984. Vol. 29. P. 151–158.
23. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Письменская Н.Д., Гнусин Н.П. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 6. С.791–795. (англоязычная версия: Sheldeshov N.V.; Zabolotskii V.I.; Pismenskaya N.D.; Gnusin N.P. // Sov. Electrochem. 1986. Vol. 22. P. 742–746.)
24. Тимашев С.Ф., Кирганова Е.В. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 3. С. 440. (англоязычная версия: Timashev S.F., Kirganova E.V. // Sov. Electrochem. 1981. Vol. 17. P. 366.)

25. *Кирганова Е.В., Тимашев С.Ф., Попков Ю.М.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 7. С. 978. (англоязычная версия: *Kirganova E.V., Timashev S.F., Popkov Y.M.* // Sov. Electrochem. 1983. Vol. 19. № 7. P. 876.)
26. *Тимашев С.Ф.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 1419–1423. (англоязычная версия: *Timashev S.F.* // Dokl. Academy of Sciences of the USSR. 1985. Vol. 285. P. 1419–1423. (in Russian))
27. *Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* Вольтамперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 8. С. 982–990. (англоязычная версия: *Umnov V.V., Shel'deshov N.V., Zabolotskii V.I.* Current–voltage curve for the space charge region of a bipolar membrane // Russ. J. Electrochem. 1999. Vol. 35. P. 871–878.)
28. *Faqeeh A.H., Symes M.D.* // Electrochim. Acta. 2024. Vol. 493. Article 144345.
29. *Oener S. Z., Foster M. J., & Boettcher S. W.* // Science. 2020. Vol. 369(6507). P. 1099–1103.
30. *Liu X., Liang J., Song X., Yang H., Li X., Dai H., Song Y., Liu Y., Hu J., Pan X., OuYang X., Liang Z.* // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 337. P. 560–566.
31. *Пивоваров Н.Я., Голиков А.П., Гребень В.П.* // Электрохимия. 1997. Т. 33 № 5. С. 582–589. (англоязычная версия: *Pivovarov N.Ya., Golikov A.P., Greben' V.P.* // Russ. J. Electrochem. 2001. Vol. 37. P. 808–818.)
32. *Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 263–278. (англоязычная версия: *Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V. and Zabolotsky V.I.* Membranes and Membrane Technologies. 2021. Vol. 3. P. 231–244.)
33. *Нефедова Г.З., Климова З.Г., Сапожникова Г.С.* Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: каталог. М.: НИИТЭХИМ, 1977. (англоязычная версия: *Nefedova G.Z., Klimova Z.G., Sapozhnikova G.S.* Ionite membranes. Granulates. Powders: catalogue. M.: NIITEKHIM, 1977. (in Russian)).
34. ООО Объединенная химическая компания “Щекиноазот”; <http://n-azot.ru/product/geterogennyye-ionoobmennyye-membrany?lang=RU>
35. MEGA Group; RALEX® electro separation membranes. Bipolar membranes RALEX® BM: roll/sheet/EDBM; <https://www.mega.cz/membranes/>
36. ГОСТ 20298-74 Ионообменные смолы. Катиониты. М.: Издательство стандартов. 1991. С. 8. (англоязычная версия: GOST 20298-74 Ion-exchange resins. Cationites. Technical conditions (with Changes N 1-5). 1976. P. 8.)
37. ГОСТ 20301-74 Ионообменные смолы. Аниониты. М.: Издательство стандартов. 1991. С. 9, 13. (англоязычная версия: GOST 20301-74 Ion-exchange resins. Anionites. Technical conditions (with Changes N 1-5). 1976. Pp. 9, 13.)
38. *Семущин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В.* Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов: справочное пособие. Л.: Химия, 1980. 96 с. (англоязычная версия: *Semushin A.M., Yakovlev V.A., Ivanova E.V.* Infrared absorption spectra of ion-exchange materials: a reference guide. L.: Khimia, 1980. 96 p.)
39. *Васильева В.И., Письменская Н.Д., Акберова Э.М., Небавская К.А.* / Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1114–1120. (англоязычная версия: *Vasil'Eva V.I., Akberova E.M., Pismenskaya N.D., Nebavskaya K.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 88. P. 1293-1299.)
40. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 8. С. 801. (англоязычная версия: *Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P.* // Uspekhi Himii. 1988. Vol. 57. P. 801. (in Russian)).
41. *Гребень В. П., Коварский Н.Я.* // Журнал физической химии. 1978. Т. 52. № 9. С. 2304–2307. (англоязычная версия: *Greben V.P., Kovarsky N.Ya.* // Russ. J. Phys. Chem. 1978. Vol. 52. P. 2304–2307. (in Russian))

Rate Constants of Limiting Stages of Water Molecules Dissociation Reaction in Heterogeneous Bipolar Membranes Containing Catalyst Particles

N. V. Kovalev², I. P. Averyanov¹, T. V. Karpenko¹, N. V. Sheldeshov^{1,*}, V. I. Zabolotsky¹

¹*Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia*

²*Joint Stock Company "Transneft-Terminal", Novorossiysk, 353913 Russia*

**e-mail: sheld_nv@mail.ru*

A method for calculating the rate constants of the limiting stages of the water molecules dissociation reaction in generating contacts of heterogeneous bipolar membranes (BPM) containing catalytic additive particles is developed. The method is based on using the equation of the current-voltage characteristic of the bipolar region of a heterogeneous BPM containing generating contacts of two types. For the case when the catalytic additive is a cation exchanger (CE), one of the contacts is formed by CE particles and anion exchanger (AE) particles contained in the BPM layers, and the other by catalytic additive particles and AE particles contained in the BPM layers. The series of the rate constants of the limiting stages of the water molecule dissociation reactions in the studied membranes is consistent with the catalytic activity series, the constants of which are calculated based on the proton transfer reactions between water molecules and ionogenic groups contained in the BPM layers.

Keywords: bipolar heterogeneous membrane, catalytic additive, generating contact, water molecules dissociation reaction, electrochemical impedance, rate constant of the limiting stage

УДК 544.323.2

ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИТИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ NAFION С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СПИРТОВ И ПОЛЯРНЫМИ АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© 2024 г. С. Д. Чернюк^{1, 2, *}, А. П. Сафронов^{1, 3, *}, О. В. Бушкова²

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620020 Екатеринбург, пр. Мира, 19, Россия

²Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620049 Екатеринбург, Первомайская ул., 91, Россия

³Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
620016 Екатеринбург, Амундсена ул., 106, Россия

*e-mail: univerekb@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.24

После доработки 09.09.24

Принята к публикации 28.10.24

Исследована степень набухания литиевой формы полиперфторсульфоновой мембраны Nafion в спиртах (этанол, 2-пропанол), водно-спиртовых смесях и в высокополярных апротонных растворителях (N, N-диметилформамид (ДМФА), N-метил-2-пирролидон (НМП)), а также термодинамика взаимодействия мембраны с растворителями методом микрокалориметрии. Показано, что значения равновесной степени набухания мембраны коррелируют с донорным числом растворителя, а также со значениями энтальпии набухания полимера. Энтальпия набухания мембраны во всех исследованных растворителях отрицательна, что указывает на сольватацию полимера. Более подробно изучены концентрационные зависимости энтальпии набухания и смещения в ДМФА и НМП. Отрицательные значения энтальпии набухания полимера во всем концентрационном диапазоне растворителей указывают на хорошую термодинамическую совместимость мембраны с растворителем и преимущество применения данных растворителей для получения дисперсий Nafion за счет их высокого сольватирующего действия.

Ключевые слова: полиперфторсульфоновая мембрана Nafion, калориметрия, степень набухания, энтальпия набухания

DOI: 10.31857/S2218117224050047, **EDN:** MYDSPU

ВВЕДЕНИЕ

Полиперфторсульфоновые мембраны семейства Nafion (Du Pont, США) на сегодняшний день являются стандартом протонообменных мембран благодаря уникальному сочетанию химической устойчивости и высокой ионной проводимости. Кислотная форма мембран является основным компонентом при производстве водородных и метанольных топливных элементов [1–4], ванадиевых окислительно-восстановительных батарей [5–7], используется в органическом синтезе [8, 9], при производстве сенсоров и устройств с памятью формы [10, 11]. Солевые формы мембран в основном используются в хлор-щелочном производстве [12–15] с целью переноса ионов Na^+

между полуэлементами в агрессивной среде электролизеров при повышенной температуре и протекающем электрическом токе. Замена протона на Li^+ позволяет использовать солевые формы мембран в литий-ионных аккумуляторах [16, 17]. В таких системах мембрана, пластифицированная смесью высококипящих малолетучих растворителей, играет роль электролита и сепаратора. Отсутствие жидкого электролита делает электрохимическую систему пожаро- и взрывобезопасной.

Традиционно коммерческие мембраны Nafion получают путем экстракции из расплава полимерного прекурсора, содержащего сульфонилофтормидные группы ($-\text{SO}_2\text{F}$) с последующим переводом в солевую и протонированную формы, либо

методом полива из водно-спиртовой дисперсии. Коммерческая дисперсия иономера активно используется при изготовлении композитных протонообменных мембран с функциональными частицами ZrO_2 , TiO_2 и SiO_2 в топливных элементах [18–20], а также в качестве связующего для нанесения слоя катализатора на катод [21, 22]. При разработке литий-ионных источников дисперсии Nafion используются в качестве связующего электродной массы [23, 24] и твердых электролитов [25]. В отличие от поливинилиденфторида и его сополимеров (ПВДФ), использование литированного Nafion повышает удельную емкость и стабильность кремниевых анодов при циклировании [26–28]. При производстве литий-серных батарей использование Nafion в качестве связующего для катода [29–31], а также тонкого покрытия анода [32] и сепаратора [33], улучшает характеристики ячеек, в основном благодаря устранению так называемого челночного эффекта проникновения частиц Li_2S_x в объем электролита.

В качестве растворителя для приготовления дисперсии Нафiona обычно используются водные растворы низших спиртов – 1-пропанол, 2-пропанол и этанол концентрацией 40–50 мас. %. В работе [34] показано, что концентрация водного раствора 1-пропанола влияет на силу взаимодействия агрегатов дисперсии и их объединения при формировании мембраны. Методами малоуглового рассеяния нейтронов и спектроскопии ЯМР ^{19}F установлены три типа морфологии частиц Na-Nafion в дисперсии [35]: цилиндрические плотные частицы в глицерине и этиленгликоле (i); высоконабухшие крупные частицы диаметром более 200 нм в смеси 2-пропанол/вода (ii); макромолекулы конформации случайного клубка в N-метил-2-пирролидоне (iii). В работе [36] показано, что различная морфология литированной формы Nafion в дисперсии N,N-диметилформамида, N-метил-2-пирролидона и смеси 2-пропанола с водой определяет механические и транспортные свойства мембран. Образцы, полученные из дисперсий в апротонных растворителях, имели наибольшую прочность и жесткость.

Природа диспергирующей жидкости влияет на конформацию полимерной цепи в растворе, которая для гибкоцепного полимера варьируется от глобулы в термодинамически “плохом” растворителе до набухшего клубка в термодинамически “хорошем” растворителе. Это определяет конечное распределение полимера при формировании мембран, каталитических и электродных масс в химических источниках тока. Целью данной работы являлось изучение теплового эффекта процесса набухания литированной формы Nafion в водно-спиртовых растворах и полярных апротонных растворителях методом изотермической микрокалориметрии. По данным концентрационной зависимости тепловых

эффектов набухания полимера и энтальпии смешения была проведена сравнительная оценка термодинамической совместимости между солевой формой мембраны Li-Nafion и растворителями различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектом исследования являлась коммерческая экструзионная мембрана Nafion 115 (Du Pont, США) толщиной 125 мкм. Очистка мембраны осуществлялась путем выдержки образцов шириной 5 см в 5 мас. % водном растворе H_2O_2 (ос.ч., ТУ 2611-003-57856778-2004) при 60–65°C в течение 40 минут при постоянном перемешивании. По окончании обработки образцы промывались дистиллированной водой. Протонирование проводилось выдержкой образцов в 0.1 н водном растворе HCl (ос.ч., Общество с ограниченной ответственностью “Сигма Тек”) при 60–65°C в течение 30 минут с последующей пятикратной выдержкой в дистиллированной воде в течение 30 минут. Замена протона на ион Li^+ в подготовленных образцах осуществлялась путем выдержки мембран в 2.0 н водном растворе LiOH (ч., ТУ 6-09-3763-85) при 60–80°C в течение 2 часов и постоянном перемешивании. В конце процедуры литирования мембраны были трижды промыты дистиллированной водой и дополнительно трижды выдержаны в воде при 60–80°C в течение 30 минут. Сушка мембран осуществлялась путем нагрева в шкафу при 60°C в течение 2 часов с последующей выдержкой над P_2O_5 в течение 14 дней.

Поглощение растворителя

Равновесную степень набухания ($\alpha_{равн}$) мембран Li-Nafion определяли гравиметрическим методом путем выдержки образцов в избытке растворителя при 25°C до постоянной массы в трех параллелях. Были взяты полярные апротонные растворители: N,N-диметилформамид (ДМФА, ос.ч., закрытое акционерное общество “Экос-1”) и N-метил-2-пирролидон (НМП, ос.ч., закрытое акционерное общество “Экос-1”), а также этанол (х.ч., общество с ограниченной ответственностью “Компонент-Реактив”) и 2-пропанол (х.ч., общество с ограниченной ответственностью “Компонент-Реактив”). Согласно данным производителя, исходное содержание воды в ДМФА и НМП составляло не более 0.05 мас. %, в этаноле 4 мас. % и в 2-пропаноле 1 мас. %. Специального обезвоживания (абсолютизации) растворителей не проводили, учитывая то, что практическое использование для получения мембран Nafion этого не предусматривает. Водные растворы этанола и 2-пропанола были приготовлены в диапазоне концентраций $\omega_{ROH} = 0–100$ мас. %.

Микрокалориметрия

Калориметрические измерения энтальпии набухания мембран проводились при 25°C с использованием изотермического микрокалориметра Кальве ДАК-1-1 (Черноголовка, Россия) с объемом кювет 10 мл и чувствительностью 10^{-6} Дж/с. Навески мембран Li-Nafion (0.03–0.05 г) помещались в стеклянные ампулы емкостью 0.5 мл и высушивались до постоянной массы в сушильном шкафу при 60°C. Далее ампулы помещали в калориметрические кюветы с растворителем и термостатировали до установления теплового равновесия. Затем ампулы разбивали о дно кюветы и регистрировали тепловой эффект процесса набухания. Значения энтальпии набухания в диапазоне от 0.05 до 1 Дж измерялись с точностью 5%, значения энтальпии набухания в диапазоне 0.005–0.05 Дж – с точностью 10%. Для приготовления образцов с различным массовым содержанием полимера в ампулы с высушенными образцами при помощи шприца вводилось необходимое количество растворителя. Таким образом полученная система представляла ограниченно набухший образец Li-Nafion.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Способность мембраны поглощать молекулы растворителя определяется целым набором физико-химических свойств в системе. В табл. 1 представлены значения равновесной степени набухания и энтальпии набухания образцов Li-Nafion в растворителях, используемых при приготовлении мембран, в сопоставлении с рядом молекулярных параметров растворителей. В качестве таких параметров в литературе наиболее широко используют: молярный объем (V_m); диэлектрическую проницаемость (ϵ) и дипольный момент (μ) молекул растворителя; параметр растворимости Гильдебранда (δ), представляющий собой квадратный корень из плотности энергии когезии; донорное число Гутмана (DN), связанное со способностью молекул сольватировать катионы.

Так, при рассмотрении набухания H-Nafion в ряде растворителей, Йео [37] установил корреляцию

между поглощением растворителя и его параметром растворимости δ . В результате были определены параметры растворимости самой мембраны Nafion: $\delta_1 = 9.7$ (кал/см³)^{1/2} для основной цепи политетрафторэтилена и $\delta_2 = 17.3$ (кал/см³)^{1/2} для боковых цепей перфторированного простого эфира, содержащего гидрофильную сульфогруппу на конце. Чем ближе значения параметров для полимера и растворителя, тем лучше взаимодействие в системе. Также была обнаружена зависимость между степенью набухания Li-Nafion и донорным числом [38]. Авторы [39] попытались объединить значения донорного числа, параметра растворимости и диэлектрической проницаемости по выборке из 20 растворителей для расчета степени набухания Li-Nafion. Коэффициент корреляции (R^2) с экспериментальными значениями степени набухания составил 0.836:

$$\alpha(\%) = 0.05341 \left(\frac{(DN)^3 \epsilon^{1/2}}{\delta} \right)^{0.9452}$$

Как видно из данных табл. 1 мембрана на основе Li-Nafion в процессе набухания поглощает достаточно большое количество растворителя: от 35% (вода) до 137% (НМП). Это свидетельствует о протекании процессов сольватации макромолекулярных и надмолекулярных структур в составе мембраны Li-Nafion. В качестве термодинамической характеристики процесса сольватации в табл. 1 приведены экспериментально измеренные значения энтальпии набухания мембраны Li-Nafion в рассматриваемых жидкостях. Во всех случаях энтальпия набухания отрицательна, что отвечает выделению тепла и свидетельствует об энергетическом выигрыше при сольватации мембраны. Наибольшее по абсолютной величине значение энтальпии набухания наблюдается в случае НМП (–65.0 Дж/г), наименьшее – в случае воды (–8.9 Дж/г), что коррелирует со степенью набухания мембраны в НМП и воде. В целом корреляция между степенью набухания и энтальпией набухания проявляется для всех растворителей, за исключением этанола. Это может быть связано с присутствием воды в его составе, поскольку этанол не был абсолютизирован и использовался 96% азеотроп.

Таблица 1. Физико-химические свойства растворителей, равновесная степень набухания и энтальпия набухания сухих образцов мембраны Li-Nafion при 25°C

Растворитель	V_m , см ³ /моль	ϵ	μ , Д	δ , (кал/см ³) ^{1/2}	DN , ккал/моль	$\Delta H_{\text{наб}}$, Дж/г	$\alpha_{\text{равн}}$ (%)
НМП	96.4	32.2	12.26	11.54	27.3	–65.0	137
ДМФА	77.4	36.7	3.86	11.78	26.6	–57.8	115
этанол	58.4	24.5	1.69	12.70	19.2	–34.1	133
2-пропанол	76.5	21.1	1.66	11.59	21.1	–30.1	49
вода	18.0	81.0	1.82	23.42	18.0	–8.9	35

При сопоставлении молекулярных параметров растворителей с величинами степени и энтальпии набухания (табл. 1) видно, что отсутствует корреляция последних со значениями ϵ , μ , δ . Наиболее отчетливо это видно в сравнении с данными для воды. Вода характеризуется высокими значениями ϵ , μ , δ , но наименьшими значениями степени и энтальпии набухания (по модулю) в рассмотренной выборке.

Наилучшая корреляция наблюдается со значениями донорного числа растворителей (за исключением этанола), как это видно на рис. 1. С ростом донорного числа растворителя (кроме этанола) закономерно увеличивается его поглощение мембраной (рис. 1 (а)), а также абсолютное значение энтальпии набухания (рис. 1 (б)).

Макромолекулярная цепь Nafion содержит набор функциональных групп различной химической природы [40]: фторированный углеводородный скелет ($-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_3$), атомы кислорода в составе простых эфирных связей ($-\text{O}-$), сульфогруппы, присутствующие либо в Н-форме ($-\text{SO}_3\text{H}$), либо в солевой форме. В случае солевой формы, в частности Li-Nafion, также присутствуют и катионы металла (в данном случае Li^+), выступающие противоионами полиэлектrolитной цепи. Все эти функциональные группы участвуют в различных типах межмолекулярного взаимодействия с молекулами растворителя и дают определенный вклад в сольватацию. Все перечисленные группы способны участвовать как в неспецифических ван-дер-ваальсовых взаимодействиях, так и в специфических электронно-донорно-акцепторных (ЭДА) взаимодействиях. Параметры ϵ , μ , δ для растворителей, приведенные в табл. 1, в большей мере характеризуют возможности неспецифических ван-дер-ваальсовых взаимодействий с участием молекул растворителей. В этой связи отсутствие корреляции степени и энтальпии набухания

со значениями ϵ , μ , δ , по-видимому, свидетельствует о том, что неспецифические взаимодействия не обеспечивают эффективной сольватации цепей Li-Nafion. В то же время наличие корреляции с донорным числом растворителя указывает на определяющий вклад ЭДА взаимодействий в сольватацию. При этом, учитывая, что молекулы растворителя являются донорами электронной пары, макромолекулы Li-Nafion должны выступать ее акцепторами. Среди перечисленных функциональных групп Li-Nafion лишь катионы Li^+ являются акцепторами электронов, в то время как $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_3$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_3^-$ проявляют электронно-донорные свойства. На основании этого можно заключить, что степень сольватации Li-Nafion исследованными растворителями обусловлена в основном ЭДА взаимодействием катионов Li^+ в качестве акцепторов электронной пары с молекулами растворителей в качестве доноров электронных пар.

Стоит отметить, что этанол “выпадает” из представленных на рис. 1 закономерностей. Как уже было отмечено выше, это может быть связано с присутствием воды в его составе, поскольку этанол не был абсолютизирован и использовался его 96% азеотроп. В НМП и ДМФА вода присутствовала лишь в следовых количествах и ее влиянием, по-видимому, можно пренебречь. В то же время наличие воды в этаноле может существенно сказаться на термодинамических характеристиках набухания Li-Nafion. Это используется на практике, поскольку именно водно-спиртовые смеси наиболее часто используются для получения дисперсий полимера. Представляло интерес оценить влияние содержания воды на набухание мембраны Li-Nafion в спиртах.

На рис. 2 представлена зависимость равновесной степени набухания мембраны Li-Nafion от массовой доли этанола и 2-пропанола в водном растворе. Там же для сравнения приведены

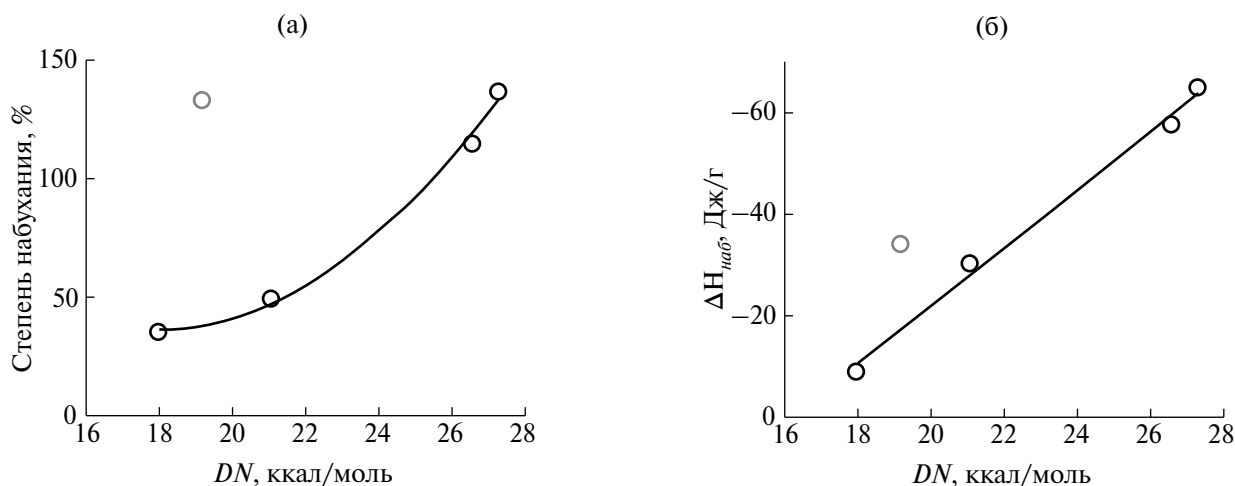


Рис. 1. Зависимость степени набухания (а) и энтальпии набухания (б) от значений донорного числа растворителей.

значения степени набухания в НМП и ДМФА. Видно, что мембрана Li-Nafion набухает в водно-спиртовых растворах лучше, чем в индивидуальных растворителях. Вид зависимости степени набухания Li-Nafion в водном растворе этанола характеризуется увеличением поглощения вплоть до $\omega_{\text{ROH}} = 0.6$. При дальнейшем увеличении концентрации этанола степень набухания образцов практически не изменяется. В данном диапазоне ω_{ROH} концентрационная зависимость для раствора 2-пропанола характеризуется максимумом поглощения мембраной при $\omega_{\text{ROH}} = 0.4$. Дальнейшее увеличение концентрации 2-пропанола в водном растворе приводит к снижению степени набухания Li-Nafion, в отличие от раствора этанола в воде.

Зависимость энтальпии набухания полностью высушенного Li-Nafion от массовой концентрации рассмотренных спиртов в их водных растворах представлена на рис. 3, где также для сравнения приведены значения энтальпии набухания в НМП и ДМФА. Значения энтальпии набухания отрицательны во всем концентрационном диапазоне растворов спиртов. Тепловой эффект при набухании полимера в индивидуальных спиртах выше для этанола, что соотносится с бóльшим значением степени набухания в сравнении с 2-пропанолом. Вид зависимости для 2-пропанола характеризуется ростом абсолютного значения энтальпии набухания при увеличении содержания 2-пропанола до его концентрации в растворе $\omega_{\text{ROH}} = 0.3\text{--}0.5$ при которой степень набухания мембраны принимает максимальные значения. При дальнейшем увеличении концентрации 2-пропанола энтальпия набухания Li-Nafion не изменяется в пределах экспериментальной погрешности и находится на уровне энтальпии набухания в индивидуальном 2-пропанол.

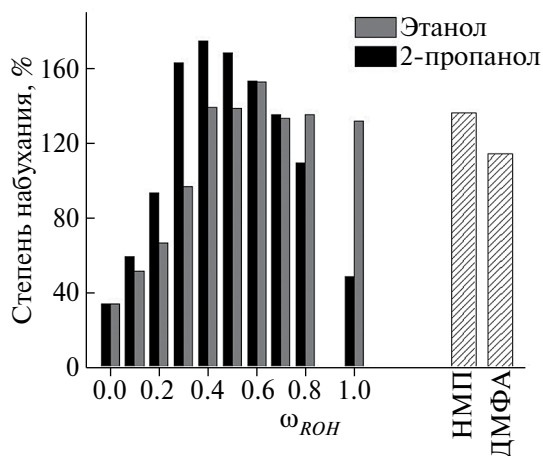


Рис. 2. Степень набухания образцов Li-Nafion в водных растворах этанола и 2-пропанола различной концентрации при 25°C.

Для водного раствора этанола вид концентрационной зависимости носит немонотонный характер. В области разбавленных растворов происходит рост теплового эффекта набухания вплоть до $\omega_{\text{ROH}} = 0.3$. Далее наблюдается уменьшение абсолютного значения энтальпии набухания с минимумом при $\omega_{\text{ROH}} = 0.5$, после которого происходит рост значений вплоть до индивидуального спирта. Такое уменьшение теплового эффекта набухания Li-Nafion не соответствует максимальным значениям степени набухания образцов в данном диапазоне.

Таким образом, данные, представленные на рис. 2, 3 показывают, что наличие воды в составе спирта действительно может являться причиной отсутствия корреляции степени набухания и энтальпии набухания Li-Nafion со значением донорного числа этанола, как было отмечено при обсуждении рис. 1.

Рост степени набухания Li-Nafion в водных растворах спиртов по сравнению с индивидуальными растворителями может быть связан с изменением пространственной сетки водородных связей между молекулами компонентов раствора. Большинство молекул воды образуют водородные связи друг с другом. При добавлении спирта такая связанная сетка нарушается, поскольку происходит сольватация молекул спирта. По мере увеличения концентрации спирта размер агрегатов воды уменьшается [41]. С другой стороны, присутствие воды способствует самоассоциации молекул спирта. В работе [42] по данным масс-спектропии водно-спиртовых кластеров, выделенных из капель жидкости, показано, что наибольшее число ассоциатов этанола достигается при $\omega_{\text{ROH}} = 0.4\text{--}0.5$. Самоассоциация этанола в водном растворе обусловлена ухудшением термодинамического состояния этанола к воде. При этом тенденция к сегрегации способствует вытеснению молекул

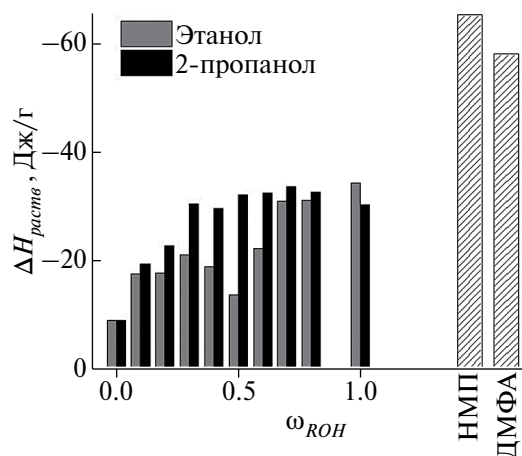


Рис. 3. Энтальпия набухания сухих образцов Li-Nafion в водных растворах этанола и 2-пропанола различной концентрации при 25°C.

этанола из водного раствора в фазу мембраны Li-Nafion, что обуславливает рост ее степени набухания. С другой стороны, самоассоциация спирта снижает тепловой эффект парного взаимодействия со звеньями цепи Нафiona, поскольку существенная часть групп -ОН образует водородные связи внутри кластера самоассоциации. Вероятно, поэтому и наблюдается одновременный рост степени набухания мембраны и снижение теплового эффекта процесса в диапазоне содержания этанола = 0.3–0.6. По мере дальнейшего увеличения концентрации этанола размер и число ассоциатов спирта уменьшается и абсолютные значения энтальпии набухания увеличиваются.

Формирование кластерных структур в смесях вода–2-пропанол аналогично наблюдаемому в смесях вода–этанол [42]. Однако собственная структура воды разрушается при более низких концентрациях спирта по сравнению со смесью вода–этанол. Вероятно, что в связи со смещением в область малых концентраций спирта эффект влияния на степень и энтальпию набухания не так выражен, как в случае этанола.

Среди растворителей, представленных в табл. 1, наибольшими значениями степени набухания и энтальпии набухания Li-Nafion характеризуются растворители с высокими значениями донорного числа – ДМФА и НМП. Согласно этим данным именно при взаимодействии Li-Nafion с данными растворителями следует ожидать наилучшей сольватации полимерных цепей, что необходимо для обеспечения однородности получаемых мембран. Несмотря на то что водно-спиртовые смеси также обеспечивают набухание Li-Nafion сопоставимое с набуханием в ДМФА и НМП (рис. 2), все же энтальпия набухания в водно-спиртовых смесях существенно меньше по абсолютной величине. Это свидетельствует о том, что при использовании ДМФА и НМП достигается более полная сольватация макромолекул и надмолекулярных структур Li-Nafion. Несмотря на высокие значения температуры кипения ДМФА (153°C) и НМП (202°C), отлив мембран и получение композитных паст из данных растворителей позволяет добиться более равномерного распределения макромолекул в конформациях, близких к случайным клубкам. При высушивании мембран из этих сред состав жидкой фазы не меняется в процессе высушивания, как в случае водно-спиртовых систем.

В этой связи рассмотрим энтальпию взаимодействия Li-Nafion с донорными растворителями более подробно с учетом зависимости энтальпии смешения от содержания растворителя в системе, что принципиально важно для термодинамического описания процесса удаления растворителя в ходе высушивания мембраны при ее отливке.

Концентрационные зависимости энтальпии набухания образцов Li-Nafion в ДМФА и НМП представлены на рис. 4. По оси абсцисс отложена концентрация Li-Nafion в мембране, содержащей некоторое количество предварительно введенного растворителя. Нижняя граница рассматриваемого диапазона концентрации обусловлена минимальным значением массовой доли полимера при достижении равновесной степени набухания Li-Nafion:

$$\omega_{2,\text{мин}} = \frac{1}{\alpha_{\text{равн}} + 1}$$

Для апротонных растворителей концентрационная зависимость начинается от 40 мас. % полимера. Верхняя граница концентрационного диапазона во всех случаях отвечает индивидуальному полимеру (100 мас. %).

По оси ординат на рис. 4 отложена величина энтальпии набухания частично набухшей мембраны при помещении в избыток растворителя.

Для всех растворителей энтальпия набухания принимает отрицательные значения во всем концентрационном диапазоне. В области концентраций 70–80 мас. % абсолютные значения энтальпии набухания резко увеличиваются. Такое изменение характера зависимости, проявляющееся в области концентрированных растворов полимеров, обусловлено вкладом стеклообразного состояния в энтальпию набухания, как это было показано для протонированной мембраны NaFion при взаимодействии с водой [43]. При содержании полимера 100 мас. % кривые пересекают ось ординат в точке, соответствующей энтальпии набухания высушенных образцов Li-Nafion. Значения в данных точках представлены в табл. 1.

По данным рис. 4 при помощи термохимического цикла Тагер-Домбек [44] была рассчитана

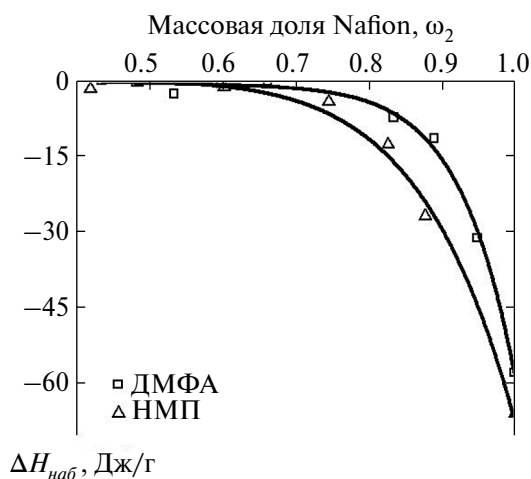


Рис. 4. Энтальпия набухания частично набухших образцов Li-Nafion при 25°C в ДМФА и НМП.

энтальпия смешения полимера с растворителем в данном концентрационном диапазоне по уравнению

$$\Delta h^m = \omega_2 (\Delta H_{\text{наб}}(\omega_2 = 1) - \Delta H_{\text{наб}}(\omega_2)).$$

Полученные зависимости представлены на рис. 5. Значения энтальпии смешения для рассмотренных растворителей принимают отрицательные значения во всем концентрационном диапазоне. Это говорит об энергетическом выигрыше при взаимодействии ДМФА и НМП во всем диапазоне степени набухания мембраны Li-Nafion. Вид зависимостей имеет куполообразную форму с максимумом в области концентраций полимера 70–80 мас. %.

Следует отметить, что вид концентрационных зависимостей энтальпии набухания (рис. 4) и энтальпии смешения (рис. 5) в системах Li-Nafion с ДМФА и НМП типичен для процесса взаимодействия с растворителями полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. В этом случае интегральная энтальпия набухания или смешения представляет собой сумму вклада, обусловленного образованием молекулярных контактов звеньев полимера и молекул растворителя и вклада разрушения неравновесной структуры стекла в процессе пластификации ее растворителем [45]. Детальное разделение этих вкладов на основе термодинамического моделирования выходит за рамки данной работы, в которой мы ограничиваемся рассмотрением интегрального эффекта сольватации вне зависимости от того, каким конкретно механизмом он был обусловлен.

Из анализа зависимостей, представленных на рис. 5, следует, что при высушивании мембраны Li-Nafion из дисперсии в процессе формирования, по мере удаления растворителя сольватация усиливается вплоть до диапазона концентрации полимера 70–80 мас. %. Это связано с тем, что молекулы растворителя, присутствующие в растворе, по-разному взаимодействуют с полимерными макромолекулами Li-Nafion. Можно выделить ближнюю координационную сферу вблизи макромолекул, в которой взаимодействие более сильное и дальнюю координационную сферу, в которой оно более слабое. В ближней координационной сфере доминируют сильные короткодействующие ЭДА-связи и сильные диполь-дипольные связи. В дальней координационной сфере, в основном, проявляется более дальнедействующее ван-дер-ваальсово взаимодействие. Обе сферы находятся в состоянии динамического равновесия, и только условно можно отнести молекулы растворителя в ближней координационной сфере к “связанному”, а молекулы в дальней координационной сфере – к “свободным”. Несмотря на условность этого деления оно широко используется в литературе [46]. Проанализируем концентрационную зависимость энтальпии смешения Li-Nafion с ДМФА и НМП, используя эту терминологию.

При высушивании первоначально удаляется “свободный” растворитель, связанный с полимером слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. За счет этого в системе повышается доля “связанного” растворителя, что эквивалентно эффективному усилению сольватации. После достижения минимума на кривых (рис. 5) начинает удаляться “связанный” растворитель, и величина энтальпии сольватации снижается до нуля, когда весь растворитель удален. В этой связи положение минимума на кривых (рис. 5) можно рассматривать как оценку величины доли “связанного” растворителя в дисперсии для отливки мембран Li-Nafion. Такая оценка дает около 15% “связанного” растворителя в случае ДМФА и около 23% “связанного” растворителя в случае НМП.

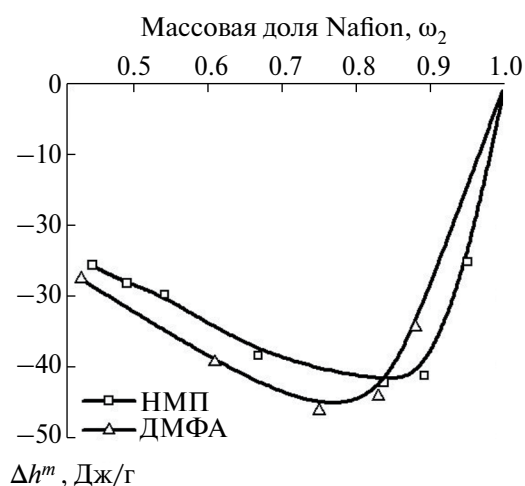


Рис. 5. Концентрационная зависимость энтальпии смешения Li-Nafion с ДМФА и НМП при 25°C.

Учитывая молярные массы ДМФА (73 г/моль), НМП (90 г/моль) и звена Li-Nafion (544 г/моль) можно рассчитать ориентировочное количество молекул “связанного” растворителя в расчете на одно звено Li-Nafion. Оно составило около 1.3 для ДМФА и около 1.8 для НМП. Эти значения, в целом, согласуются с высказанным выше предположением, что взаимодействие Li-Nafion с донорными растворителями обусловлено образованием донорно-акцепторной связи с ионом Li^+ в составе полимерного звена, который координирует на себе 1–2 молекулы донорных апротонных растворителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование степени и энтальпии набухания солевой формы мембраны Li-Nafion в полярных апротонных растворителях (N,N-диметилформамид (ДМФА), N-метил-2-пирролидон (НМП)), а также в низших спиртах (этанол, 2-пропанол), которые обычно применяются в качестве жидких сред в технологии получения данных

мембран методом отливки из дисперсии. Для всех систем наблюдается значительное (до 140 мас. %) поглощение растворителя мембраной. Показано что равновесная степень набухания мембраны в целом коррелирует с донорным числом растворителя. По мере возрастания донорного числа происходит монотонное увеличение степени набухания. Из данной тенденции выпадает лишь этанол, возможно из-за того, что представляет собой азеотроп с присутствием в составе 4% воды. Наибольшая степень набухания достигается в апротонных донорных растворителях ДМФА и НМП. Во всех системах набухание сопровождается отрицательными значениями энтальпии, что свидетельствует об энергетическом выигрыше при сольватации макромолекул и надмолекулярных структур Li-Nafion. Высоким значениям степени набухания соответствует повышение абсолютного значения энтальпии набухания и наибольшее абсолютное значение энтальпии набухания достигается при растворении Li-Nafion в ДМФА и НМП. Исследовано влияние добавки воды к спиртам во всем диапазоне их соотношения на степень и энтальпию набухания. Показано, что степень набухания в водно-спиртовых смесях возрастает по сравнению с индивидуальными компонентами и приближается к величине степени набухания в апротонных донорных растворителях. При этом, однако, энтальпия сольватации по абсолютной величине остается существенно меньше, чем в ДМФА и НМП.

В случае апротонных донорных растворителей методом термодинамического цикла определена энтальпия их смешения при различных значениях степени набухания мембраны в растворителе. Показано, что во всем концентрационном диапазоне содержания ДМФА и НМП в мембране сольватация Li-Nafion является энергетически выгодной. Максимальное абсолютное значение энтальпии набухания достигается при 70–80 мас. % полимера в мембране, что обеспечивается наиболее прочно связанными молекулами растворителя. Оценка степени сольватации для ДМФА составляет около 1.3, а для НМП – около 1.8 молекулы растворителя на звено Li-Nafion. Это указывает на вероятный механизм сольватации за счет образования донорно-акцепторной связи между молекулой растворителя в качестве донора электронов и ионом Li⁺ в качестве акцептора.

В целом показано, что апротонные донорные растворители ДМФА и НМП имеют преимущество при формировании мембран Li-Nafion методом отливки из дисперсии за счет сильной сольватации полимера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (Per. № НИОКТР 124020600047-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pivovar B.S.* // *Polymer*. 2006. V. 47. № 11. P. 4194.
2. *Kim Y.S., Lee K.S.* // *Polym. Rev.* 2015. V. 55. № 2. P. 330.
3. *Mathias M.F., Makharia R., Gasteiger H.A., et al.* // *Electrochem. Soc. Interface*. 2005. V. 14. № 3. P. 24.
4. *Ng W.W., Thiam H.S., Pang Y.L., Chong K.C., Lai S.O.* // *Membranes*. 2022. V. 12. № 5. P. 506.
5. *Tucker M.C., Cho K.T., Spingler F.B., Weber A.Z., Lin G.Y.* // *J. Power Sources*. 2015. V. 284. P. 212.
6. *Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q.H.* // *J. Appl. Electrochem*. 2011. V. 41. № 10. P.1137.
7. *Perry M. L., Weber A.Z.* // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 1. P. 5064.
8. *Chan C.K., Lai C.Y., Wang C.C.* // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 8. P. 877.
9. *Harmer M.A., Sun Q.* // *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 221. № 1-2. P. 45.
10. *Xie T.* // *Nature*. 2010. V. 464. № 7286. P.267.
11. *Zhang F., Zhang Z., Liu Y., Leng J.* // *Fibers and Polymers*. 2014. V. 15. P.534.
12. *Guo J.H., Sun W.Y.* // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 275. P. 119154.
13. *Millet P.* *Handbook of Membrane Reactors*. Woodhead Publishing, 2013. pp. 384-415.
14. *Mohammadi F., Rabiee A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. № 6. P. 3469.
15. *Carvela M., Lobato J., Rodrigo M.A.* // *Electrochim. Acta*. 2021. V. 387. P. 138542.
16. *Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Evshchik E.Y., Sanginov E.A., Popov N.A., Bushkova, O.V., Dobrovolsky Y.A.* // *Russ. J. Electrochem*. 2021. V. 57. P. 911.
17. *Istomina A.S., Yaroslavtseva T.V., Reznitskikh O.G., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Sanginov E.A., Bushkova O.V.* // *Polymers*. 2021. V. 13. № 7. P. 1150.
18. *Oh K., Kwon O., Son B., Lee D.H., Shanmugam S.* // *J. Membr. Sc.* 2019. V. 583. P.103.
19. *Adjemian K.T., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B.* // *J. Power Sources*. 2002. V. 109. № 2. P. 356.
20. *Santiago E.I., Isidoro R.A., Dresch M.A., Matos B.R., Linardi M., Fonseca F.C.* // *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. № 16. P. 4111.
21. *Choi J., Yeon J.H., Yook S.H., Shin S., Kim J.Y., Choi M., Jang S.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. № 1. P. 806.
22. *Sasikumar G., Ihm J.W., Ryu H.* // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 50. № 2-3. P. 601.
23. *Evshchik E.Y., Sanginov E.A., Kayumov R.R., Zhuravlev V.D., Bushkova O.V., Dobrovolsky Y.A.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. V. 15. № 3. P. 2216.

24. Wang H., Qin N., Li Y., Li Z., Zhang F., Luo W., Cheng H. // Carbon. 2023. V. 205. P. 435.
25. Walle K.Z., Wu Y.S., Wu S.H., Chang J.K., Jose R., Yang C.C. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. № 13. P. 15259.
26. Garsuch R.R., Le D.B., Garsuch A., Li J., Wang S., Farooq A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 10. P. 721.
27. Xu J., Zhang Q., Cheng Y.T. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 163. № 3. P. 401.
28. Li Z., Zhang Y., Liu T., Gao X., Li S., Ling M., Lin Z. // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. № 20. P. 1903110.
29. Tang Q., Shan Z., Wang L., Qin X., Zhu K., Tian J., Liu X. // J. Power Sources. 2014. V. 246. P. 253.
30. Gao J., Sun C., Xu L., Chen J., Wang C., Guo D., Chen H. // J. Power Sources. 2018. V. 382. P.179.
31. Li G., Cai W., Liu B., Li Z. // Journal of Power Sources. 2015. V. 294. P. 187.
32. Li Z., Hou L.P., Zhang X.Q., Li B.Q., Huang J.Q., Chen C.M., Zhang Q. // Battery Energy. 2022. V. 1. № 3. P. 20220006.
33. Huang B., Hua H., Lai P., Shen X., Li R., He Z., Zhao J. // ChemElectroChem. 2022. V. 9. № 14. P. e202200416.
34. Berlinger S.A., Dudenas P.J., Bird A., Chen X., Freychet G., McCloskey B.D., Weber A. Z. // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 12. P. 5824.
35. Welch C., Labouriau A., Hjelm R., Orlor B., Johnston C., Kim Y.S. // ACS Macro Letters. 2012. V. 1. № 12. P. 1403.
36. Safronova E.Y., Voropaeva D.Y., Safronov D.V., Stretton N., Parshina A.V., Yaroslavtsev A.B. // Membranes. 2022. V. 13. № 1. P. 13.
37. Yeo R.S. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 432.
38. Gebel G., Aldebert P., Pineri M. // Polymer. 1993. V. 34. № 2. P. 333.
39. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E. // J. Membr. Sci. 2001. V. 184. № 2. P. 257.
40. Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4535.
41. Choi S., Parameswaran S., Choi J.H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 30. P. 17181.
42. Wakisaka A., Ohki T. // Faraday Discuss. 2005. V. 129. P. 231.
43. Chernyuk S.D., Safronov A.P., Adamova L.V., Bushkova O.V. // Polymer Science, Series A. 2023. V. 65. № 2. P. 119.
44. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
45. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
46. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 3. P. 987.

Enthalpy of Interaction of Lithiated Nafion Membrane with Aqueous Solutions of Alcohols and Polar Aprotic Solvents

S. D. Chernyuk^{1, 2, *}, A. P. Safronov^{1, 3, *}, O. V. Bushkova²

¹Ural Federal University 620020 Ekaterinburg, 19 Mira St., Russia

²Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
620049 Yekaterinburg, Pervomayskaya St., 91, Russia

³Institute of Electrophysics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences 620016 Yekaterinburg, Amundsen St., 106, Russia

*e-mail: univerekb@mail.ru

The swelling degree of the lithiated form of the polyperfluorosulfone membrane Nafion (Li-Nafion) in alcohols (ethanol, 2-propanol), water-alcohol mixtures and in highly polar aprotic solvents (N, N-dimethylformamide (DMF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)), as well as the thermodynamics of the interaction of the membrane with solvents were studied by the microcalorimetry method. It was shown that the values of the equilibrium swelling degree of the membrane correlate with the donor number of the solvent, as well as with the values of the enthalpy of swelling of the polymer. The swelling enthalpy of the Li-Nafion membrane in the solvents takes negative values, which indicates solvation of the polymer. The concentration dependences of the enthalpy of swelling and mixing of Li-Nafion in DMF and NMP were studied in more detail. Negative values of the swelling enthalpy of the polymer over the entire concentration range of solvents indicate good thermodynamic compatibility of the membrane with the solvent and the advantage of using these solvents to obtain Nafion dispersions due to their high solvating effect.

Keywords: polyperfluorosulfone membrane Nafion, calorimetry, swelling degree, swelling enthalpy

УДК 537.533.9+544.722.132

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

© 2024 г. Л. И. Кравец^{1, *}, М. А. Ярмоленко², А. В. Рогачев², Р. В. Гайнутдинов³,
М. А. Кувайцева¹, В. А. Алтынов¹, Н. Е. Лизунов¹

¹Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова,
141980 Дубна, Россия

²Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, 246019 Гомель, Беларусь

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

*e-mail: kravets@jinr.ru

Поступила в редакцию 12.12.23

После доработки 03.04.24

Принята к публикации 28.10.24

Исследована стабильность гидрофобных свойств покрытий с морфологически развитой (текстурированной) поверхностью из политетрафторэтилена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена при хранении, а также при длительном контакте с водой и водными растворами хлорида натрия с концентрацией от 5 до 15 г/л. Осаждение покрытий производили на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны путем электронно-лучевого диспергирования исходных полимеров в вакууме. Показано, что покрытия из политетрафторэтилена под воздействием реальных условий окружающей среды имеют тенденцию стареть и постепенно терять свои гидрофобные свойства. Угол смачивания водой покрытий при хранении образцов композиционных мембран в течение 5 лет уменьшается в среднем на 30°, что составляет 23% от первоначального значения. Уменьшение угла смачивания покрытий данного типа обусловлено переходом от гетерогенного режима смачивания к гомогенному, причиной чего является образование на их поверхности адсорбционного слоя воды. В противоположность этому угол смачивания покрытий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена при хранении образцов мембран практически не изменяется. Исследование устойчивости полимерных покрытий при длительном контакте композиционных мембран с водой и водными растворами хлорида натрия показало, что если покрытия из сверхвысокомолекулярного полиэтилена устойчивы как в воде, так и водных растворах хлорида натрия, то покрытия из политетрафторэтилена более стабильны к действию водных растворов соли, чем воды.

Ключевые слова: трековая мембрана, модифицирование, полимерные текстурированные покрытия, композиционные мембраны, стабильность гидрофобных свойств

DOI: 10.31857/S2218117224050056, **EDN:** MXYRPM

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование полимерных материалов, в том числе мембран, является универсальным подходом, позволяющим варьировать в широком диапазоне их физико-химические, механические и эксплуатационные свойства. Это значительно расширяет области их применения [1–3]. Одним из современных методов модифицирования мембран является нанесение на их поверхность тонких полимерных покрытий. Такое модифицирование

приводит к образованию композиционных мембран (КМ), состоящих из пористой подложки – исходной мембраны и осажденного слоя полимера [4–6]. Наибольший интерес представляет разработка методов создания композиционных мембран, в которых один из слоев имеет высокопористую гидрофильную основу, а второй тонкий микропористый слой обладает гидрофобными свойствами. Мембраны подобного строения, наряду с традиционно применяемыми гидрофобными мембранами из поливинилиденфторида (ПВДФ),

политетрафторэтилена (ПТФЭ) и полипропилена (ПП), находят применение в процессах мембранной дистилляции для опреснения воды [7–12]. В публикациях последних лет показано, что использование тонкого гидрофобного слоя в сочетании с толстой гидрофильной основой позволяет повысить производительность процесса мембранной дистилляции вследствие низкого сопротивления массопереносу за счет уменьшения длины пути переноса водяного пара через гидрофобный слой [13–17]. В этой связи поиск новых методов получения двухслойных полимерных мембран, в составе которых один из слоев имеет гидрофильную природу, а второй обладает гидрофобными свойствами, является весьма актуальным.

Существуют различные подходы к созданию двухслойных КМ, одним из которых является осаждение на пористую подложку слоя полимера, синтезированного в плазме [18–20]. Использование плазмы имеет большие преимущества: позволяет регулировать толщину осажденного слоя полимера, обеспечивает его высокую адгезию, характеризуется малым временем проведения процесса и возможностью применения в качестве прекурсоров широкого круга органических и элементарноорганических соединений. Применение этого метода в случае полимеризации органических соединений, содержащих функциональные группы, позволило получить на поверхности мембран полимерные слои гидрофильной природы [21]. Попытки использовать метод плазмохимической полимеризации с целью получения гидрофобного слоя полимера на поверхности мембран не привели к положительным результатам. Проведенные исследования показали, что на поверхности осажденных полимерных покрытий при использовании в качестве прекурсоров, не содержащих функциональные группы, например, ацетилен, 1,1,1,2-тетрафторэтана [21], гексафторбензола или перфторгексана [14] присутствуют кислородсодержащие, в том числе карбоксильные функциональные группы, образование которых связано с окислением при выносе образцов на воздух, а также с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере [22]. Так, согласно исследованиям, угол смачивания поверхности полимера, образованного в плазме ацетилен составляет 65° , в плазме 1,1,1,2-тетрафторэтана и гексафторбензола – 90° , а в плазме перфторгексана – 105° . Именно с образованием кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое полимеров, осажденных плазмохимическим методом, связаны недостаточно высокие значения углов смачивания, необходимые для успешного проведения процесса мембранной дистилляции с целью опреснения воды. По этой же причине недостаточно высокие значения углов смачивания наблюдаются для покрытий, осажденных в плазме

кремнийорганических соединений – гексаметилдисилазане и гексаметилдисилоксане [23]. Угол смачивания поверхности полимера, образованного в плазме гексаметилдисилазана составляет 98° , а в плазме гексаметилдисилоксана – 97° .

Для нанесения гидрофобных полимерных покрытий на поверхность мембран может быть также использован целый ряд современных методов модифицирования. Наибольший интерес представляют методы формирования покрытий из активной газовой фазы. Эта группа методов включает осаждение покрытий в результате протекания реакций полимеризации низкомолекулярных органических соединений, образованных в процессе диспергирования полимеров при воздействии на них лазерного излучения [24, 25], плазмы ВЧ-разряда [26–28] или пучка ускоренных электронов [29–31]. Особенностью этого подхода является одновременное протекание двух основных стадий, а именно, стадии образования летучих низкомолекулярных продуктов и стадии их активации, под которой понимают процесс перехода в активное реакционноспособное состояние. Указанные методы являются высокотехнологичными и позволяют регулировать структуру и состав осаждаемых слоев [31], а также получать высоко- и супергидрофобные покрытия на поверхности твердых тел [30–33]. С этой целью в качестве мишени применяют материалы с низкой поверхностной энергией. К таким материалам в первую очередь относятся соединения на основе кремния и фтора. Так, осаждение слоя полимера, полученного высокочастотным магнетронным распылением (ВЧ МР) политетрафторэтилена приводит к формированию на поверхности трековой мембраны из полиэтилентерефталата слоя полимера, угол смачивания водой которого в среднем составляет 111° [23, 26]. Величина угла смачивания покрытия, сформированного под воздействием электронного пучка на ПТФЭ, в зависимости от его толщины, изменяется от 130 до 155° [23, 33]. Различие в смачиваемости покрытий, формируемых методами ВЧ МР и электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) может быть в первую очередь вызвано различием в их химической структуре. Сравнительное исследование химической структуры покрытий, осажденных методами ВЧ МР и ЭЛД при использовании в качестве мишени политетрафторэтилена [34], показало, что покрытия, полученные под воздействием электронного пучка на данный полимер, по сравнению с покрытиями, осажденными методом магнетронного распыления, по химическому составу более близки к исходному ПТФЭ. Для них наблюдаются более высокие концентрации химических групп CF_2 , входящих в состав исходного полимера, и значительно меньшие концентрации групп C^*-CF , CF_3 , образующиеся в процессе его деструкции. Это обеспечивает получение полимерных

покрытий с более высоким углом смачивания. Поэтому при выборе метода осаждения полимерных покрытий с целью достижения высоко- или супергидрофобного состояния следует отдать предпочтение электронно-лучевому методу осаждения.

Известно, что супергидрофобное состояние полимеров определяется не только его химическим составом, но и геометрией поверхности [35, 36]. Иными словами, для получения супергидрофобных покрытий их поверхность должна иметь низкую поверхностную энергию, а также высокую степень шероховатости. Существует два основных подхода для создания супергидрофобных поверхностей, у которых угол смачивания водой выше 150° : образование микро- или наноструктур с высокой степенью шероховатости на поверхности гидрофобных материалов или нанесение гидрофобных покрытий на поверхности с высокой степенью шероховатости [37, 38]. В работе [33] для получения полимерных покрытий с супергидрофобными свойствами были реализованы оба подхода. Для этого был применен метод электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. Использование в качестве мишени ПТФЭ позволило получить однослойное наноструктурированное покрытие, угол смачивания которого достигал 155° . При формировании двухслойного супергидрофобного покрытия на первом этапе с целью создания наноструктур с высокой степенью шероховатости в качестве мишени использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). На втором этапе на поверхность образованных наноструктур наносили тонкий слой покрытия из ПТФЭ, формируемого методом ЭЛД. Величина угла смачивания для этого типа покрытий в зависимости от их общей толщины изменяется от 150° до 160° . Значительное повышение угла смачивания объясняется существенным развитием шероховатости слоя ПТФЭ и его более низкой поверхностной энергией по сравнению с покрытием из СВМПЭ, а также образованием полимерного покрытия, имеющим иерархическую структуру.

Несмотря на широкие перспективы использования высоко- и супергидрофобных покрытий благодаря ряду их уникальных свойств, таких как водонепроницаемость, стойкость к коррозии, устойчивость к биообрастанию, большинство работ, опубликованных до последнего времени, в основном посвящено методам их получения [35, 39, 40]. Для практического же применения важна способность данных материалов сохранять гидрофобные свойства при хранении и эксплуатации в различных условиях. Вопрос о долговечности гидрофобных свойств для супергидрофобных материалов в литературе обсуждался недостаточно полно. Анализ имеющихся данных позволяет выделить следующие работы. Так, проблеме термостабильности кремнийорганических покрытий

посвящены работы [41, 42]. В работе [43] исследована стабильность супергидрофобных покрытий на основе сополимера стирола и бутилметакрилата к воздействию УФ-излучения, авторами работы [44] изучено влияние озона на свойства супергидрофобных покрытий. Особенности взаимодействия гидрофобных и супергидрофобных материалов на основе фтороксисиланов и силиконовых резин электротехнического назначения с водой и водными растворами электролитов при непосредственном контакте рассматривались в работах [45–47]. Авторы этих работ наблюдали снижение гидрофобности, обусловленное переходом в метастабильное состояние.

Для композиционных полимерных мембран с покрытиями на основе фторполимеров и предельных углеводов с целью их применения в процессах мембранной дистилляции для опреснения воды проблема устойчивости гидрофобных свойств покрытий, осажденных на поверхности пористой подложки остается не исследованной. Сказанное делает актуальным проведение исследований по изучению устойчивости гидрофобных свойств этих материалов при их длительном контакте не только с водой, но и с водными растворами солей. Данные эксперименты важны, поскольку при контакте с водными растворами данных материалов также возможен переход в метастабильное состояние с заметным снижением углов смачивания. В связи с этим, целью данной работы является изучение стабильности гидрофобных свойств полимерных покрытий, осажденных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны (ПЭТФ ТМ) путем электронно-лучевого диспергирования политетрафторэтилена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена в вакууме, при хранении, а также при длительном контакте композиционных мембран с водой и водными растворами хлорида натрия с концентрацией от 5 до 15 г/л. Для определения эффективности композиционных мембран разработанного образца использован процесс обессоливания водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции с воздушным зазором.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве пористой подложки в экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 250 нм, изготовленную на основе пленки Лавсан (ГОСТ 24234-80, Россия) толщиной 10,0 мкм. Для получения мембраны исходную пленку облучали ускоренными на циклотроне У-400 положительно заряженными ионами криптона с энергией 3 МэВ/нуклон. Флюенс ионов составлял $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Химическое травление облученной ПЭТФ-пленки проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия

с концентрацией 3 моль/л по методике [48]. До начала травления для увеличения избирательности процесса травления треков облученную пленку подвергали воздействию УФ-излучения с максимальной длиной волны спектра испускания 310–320 нм. При исследовании процесса мембранной дистилляции также использовали образцы трековой мембраны из полипропилена (ПП ТМ) с эффективным диаметром пор 250 нм. Для изготовления мембраны исходную пленку Torayfan T2372 (Toray Co., Japan) толщиной 10.0 мкм облучали ускоренными на циклотроне ионами криптона. Флюенс ионов составлял $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Химическое травление облученной пленки проводили при температуре 80°C в водном растворе оксида хрома (VI) с концентрацией 1000 г/л по методике [49].

Покрyтия на поверхность ПЭТФ трековой мембраны размером $20 \times 30 \text{ см}$ наносили осаждением из активной газовой фазы, формируемой электронно-лучевым диспергированием полимеров в вакууме. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую получать пучки с энергией 0.8–1.6 кэВ поперечным сечением $(5\text{--}10) \times 10^{-4} \text{ м}^2$. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло $4 \times 10^{-3} \text{ Па}$, температура поверхности подложки $\sim 300 \text{ К}$. Мишенями для нанесения покрытий служили порошки ПТФЭ, плотность которого составляла 2.15 г/см^3 (Aldrich) и СВМПЭ со средней молекулярной массой $5 \times 10^6 \text{ г/моль}$ (Foresight Global FZE, UAE). Контроль толщины осаждаемых покрытий осуществляли с помощью кварцевого измерителя толщины. Модифицированию подвергали одну сторону мембраны. Схема установки и методика осаждения покрытий подробно описаны в [16, 50].

Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик. Количество полимера, осажденного на мембране, находили гравиметрически по увеличению массы образца. Газопроницаемость (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при определенном перепаде давления (ΔP) при помощи поплавкового расходомера. По величине газопроницаемости, исходя из уравнения Хагена-Пуазейля [51]:

$$Q = \frac{\pi \cdot d^4 \cdot N \cdot S \cdot \Delta P}{128 \cdot \eta \cdot l}, \quad (1)$$

где Q – расход воздуха, η – вязкость воздуха, l – толщина мембраны, S – площадь мембраны, d – диаметр пор, N – число пор на поверхности мембраны площадью 1 см^2 , применяя соответствующую программу [52], рассчитывали гидродинамический (эффективный) диаметр пор. Погрешность определения эффективного диаметра пор не превышала 2%. Объемную пористость мембран

рассчитывали исходя из соотношения объема пор к общему объему в единице объема мембраны [53]:

$$\Pi(\%) = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot N}{4} \times 100, \quad (2)$$

где Π – пористость, d – эффективный диаметр пор, N – число пор на 1 см^2 .

Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями углов смачивания водой, измеренными на установке “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Germany) с программным обеспечением Drop Shape Analysis V.4. Для измерений использовали деионизированную воду. Статические углы смачивания (Θ_w) определяли при комнатной температуре с помощью метода “сидячей капли” [54]. Для этого каплю воды объемом 3 мкл наносили на поверхность мембраны с помощью микрошприца. Изображение капли записывали видеокамерой и оцифровывали после достижения равновесия, при котором дальнейшее растекание капли не происходило. Угол смачивания определяли, как угол между поверхностью смоченной мембраны и линией, касательной к изогнутой поверхности капли в точке трехфазного контакта. Среднее значение было получено по меньшей мере из пяти измерений для каждого образца мембраны. Точность измерения составила $\pm 1^\circ$. Динамические углы смачивания определяли наклонным методом. Для этого каплю воды объемом 30 мкл помещали на предметный столик, который затем со скоростью $2^\circ/\text{сек}$ начинали наклонять. Наступающий угол смачивания (Θ_n) определяли по достижении максимального угла перед тем, как линия трехфазного контакта (ЛТК) начинала двигаться в сторону газовой фазы. Отступающий угол смачивания ($\Theta_{от}$) определяли по достижении минимального значения угла до того момента, когда ЛТК начинала движение в сторону жидкой фазы [54]. Угол скапывания (α) характеризовали как угол наклона предметного столика, когда капля воды начинала движение.

Величину LEP_w (давление жидкости на входе мембраны) для гидрофобных мембран рассчитывали по уравнению Юнга–Лапласа [55]:

$$LEP_w = \frac{-2B \cdot \gamma_L \cdot \cos \Theta_w}{r_{\max}}, \quad (3)$$

где B – геометрический фактор, определяемый структурой пор мембраны (в случае пор цилиндрической формы $B = 1$), γ_L – поверхностное натяжение воды в н/м, r_{\max} – максимальный размер пор мембраны, Θ_w – угол смачивания водой поверхности мембраны.

Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения

НІТАСНІ SU-8020 (Japan). Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота.

Морфологию поверхности мембран изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [56] с помощью прибора NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). Сканирование проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кремниевых зондов НА_FM (Tipsnano, Estonia). Поле сканирования составляло 2×2 мкм² с разрешением 512×512 точек на изображение. Основным определяемым параметром являлась величина среднеквадратичного отклонения высот поверхности от среднего значения (S_q), рассчитанная по всем точкам скана. Для того чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, исследовали также сканы меньшей площадью, не содержащие пор.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) получали с помощью прибора K-Alpha Thermo Scientific (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK_{\alpha} = 1486.6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C1s (284.6 эВ) [57]. Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом по спектру 0.5 эВ, региональные спектры – при окне пропускания 20 эВ с шагом 0.05 эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Advantage совместно с атласами эталонных спектров [57, 58]. Форму пиков аппроксимировали сверткой Гауссовой и Лоренцевой функций.

Для выяснения устойчивости полимерных покрытий проводили исследование полученных композиционных мембран при длительном контакте (18 час) с водой, а также водными растворами хлорида натрия с концентрацией от 5 до 15 г/л. Концентрация соли в тестируемых растворах выбиралась таким образом, чтобы соответствовать классификации природных вод по минерализации, согласно которой воды с содержанием солей (в основном хлорида натрия) от 1 до 10 г/л являются солоноватыми, а с содержанием солей свыше 10 г/л – солеными. Данные исследования выполняли в стеклянной ячейке, наполненной тестовым раствором. Исследуемые образцы помещали на дно ячейки таким образом, чтобы поверхность мембран, на которую было осаждено покрытие, полностью контактировала с раствором. После контакта с тестовым раствором мембраны дважды промывали в дистиллированной воде, после чего удаляли избыток воды фильтровальной бумагой с ее поверхности и высушивали на воздухе в течение 2 часов. Предварительными испытаниями было установлено, что в течение этого времени угол смачивания поверхности мембраны достигал равновесное значение.

Экспериментальные исследования по использованию мембран для опреснения водного раствора хлорида натрия проводили на лабораторной установке, подробно описанной ранее [16, 50]. Данная установка содержала мембранно-дистилляционный модуль (МДМ) с воздушным зазором, установленный вертикально. Рабочая площадь мембраны составляла 5×10^{-3} м². МДМ состоял из двух камер, разделенных мембраной и сплошной охлаждаемой перегородкой. Толщина воздушного зазора между мембраной и охлаждаемой перегородкой составляла 4 мм. По одной из камер проходил горячий поток (опресняемая вода), по другой двигался поток холодной воды. Горячий поток циркулировал по замкнутому контуру между МДМ и водяным термостатом марки LOIP LT-100 (Россия), с помощью которого поддерживали температуру 65°C. Холодный поток циркулировал по замкнутому контуру между МДМ и жидкостным криостатом марки LOIP FT-211-25 (Россия), с помощью которого поддерживали температуру 10°C. Температуру горячего и холодного потоков на входе и выходе МДМ контролировали электронными термометрами с ценой деления 0.1°C. Опресняемая вода, концентрация хлорида натрия в которой составляла 15 г/л, и холодная вода термостатировались в специальных емкостях по принципу “водяной бани”. Перемещение горячего и холодного потоков осуществлялось насосами марки LOIP LS-301 (Россия). Расход потоков в камерах горячего раствора и холодной воды составлял 600 ± 5 мл/мин. Расходы горячего и холодного потоков контролировали ротаметрами. Конденсат, образующийся на поверхности охлаждаемой перегородки, стекал самотеком через имеющейся в нижней части штуцер в стеклянный измерительный цилиндр. Использовался объемный метод измерения количества конденсата, получаемого за определенное время. Эффективность процесса МД оценивали коэффициентом солезадержания, который определяли из соотношения:

$$R(\%) = \frac{C_o - C_x}{C_o} \times 100, \quad (4)$$

где C_o – концентрация NaCl в подающем растворе, C_x – концентрация NaCl в конденсате. Концентрацию соли в подающем растворе и конденсате определяли кондуктометрически с помощью прибора Starter 3100C (OHAUS Co., China).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства композиционных мембран после изготовления

В данной работе мы использовали аналоги композиционных мембран, вновь изготовленные осаждением на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны покрытий из СВМПЭ

и ПТФЭ методом электронно-лучевого диспергирования исходных полимеров в вакууме, свойства которых подробно описаны ранее в работах [16, 50]. Здесь же мы хотели бы привести основные полученные нами результаты.

Результаты измерения характеристик ПЭТФ ТМ с диаметром пор 250 нм и композиционных мембран, полученных путем нанесения на ее поверхность покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ, приведены в табл. 1, где каждое экспериментально найденное значение представляет собой результат усреднения трех измерений. Из представленных данных следует, что в процессе модифицирования наблюдается прирост массы образцов мембраны, связанный с осаждением покрытий на ее поверхности. Поток воздуха и, как следствие, эффективный диаметр пор композиционных мембран, рассчитываемый из величины газопроницаемости, уменьшается. Это указывает на то, что диаметр пор в осажденном слое полимеров несколько меньше диаметра пор исходной мембраны. Наибольшее уменьшение эффективного диаметра пор происходит при нанесении покрытия из СВМПЭ. Так, осаждение покрытия из ПТФЭ толщиной 300 нм вызывает уменьшение эффективного диаметра пор исходной мембраны до 195 нм, в то время как при осаждении покрытия из СВМПЭ такой же толщины диаметр пор образующейся композиционной мембраны составляет 180 нм. При осаждении покрытия из ПТФЭ толщиной 500 нм эффективный диаметр пор ПЭТФ ТМ уменьшается до 180 нм, а осаждение покрытия из СВМПЭ такой

же толщины вызывает уменьшение ее эффективного диаметра пор до 145 нм (табл. 1).

Формирование покрытий на поверхности исходной мембраны иллюстрирует рис. 1, на котором представлены изображения поверхностного слоя композиционных мембран, полученные методом растровой электронной микроскопии. Можно видеть: в процессе модифицирования на поверхности исходной мембраны (рис. 1а) образуются упорядоченные наноструктуры, размеры которых зависят от типа покрытия (рис. 1б–д). Наноструктуры, образующиеся при использовании в качестве мишени СВМПЭ значительно больше по размерам, чем наноструктуры сформированные при диспергировании ПТФЭ. Вместе с этим, как показали экспериментальные данные, диаметр пор на обратной стороне композиционных мембран остается неизменным (рис. 1е). Это свидетельствует о том, что осаждение покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме происходит лишь на стороне трековой мембраны, подвергнутой модифицированию. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий данным методом приводит, таким образом, к формированию композиционных мембран, имеющих асимметричную форму пор – диаметр пор на необработанной стороне мембран не изменяется, а на модифицированной стороне происходит его уменьшение. Аналогичные данные получены нами при исследовании модифицирования трековых мембран методом полимеризации в плазме [21] и магнетронного распыления полимеров в вакууме [26, 27].

Таблица 1. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ* при нанесении на ее поверхность покрытий, полученных методом электронно-лучевого диспергирования полимеров

Параметры	Исходная мембрана	Тип и толщина осажденного слоя полимера			
		СВМПЭ 300 нм	СВМПЭ 500 нм	ПТФЭ 300 нм	ПТФЭ 500 нм
Увеличение массы образца, %	—	7.0	8.7	10.2	13.7
Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, мл/мин см ²	300	105	50	130	100
Эффективный диаметр пор, нм	250	180	145	195	180
Пористость, %	9.8	5.1	3.3	6.0	5.1
Угол смачивания, град	65	110	115	150	155
LEP_w , бар	—	2.75	4.25	6.45	7.35
Поверхностная шероховатость, нм (площадь сканирования 2×2 мкм ²)	50.0	39.3	50.4	16.3	20.1
Поверхностная шероховатость, нм (область без пор)	5.4	26.1	38.5	14.2	17.2
Максимальный поток конденсата, г/м ² ×час	1815	935	920	960	945
Коэффициент солезадержания, %	53.45	99.65	99.85	99.98	99.99

* Данные ранее опубликованных нами работ [16, 50].

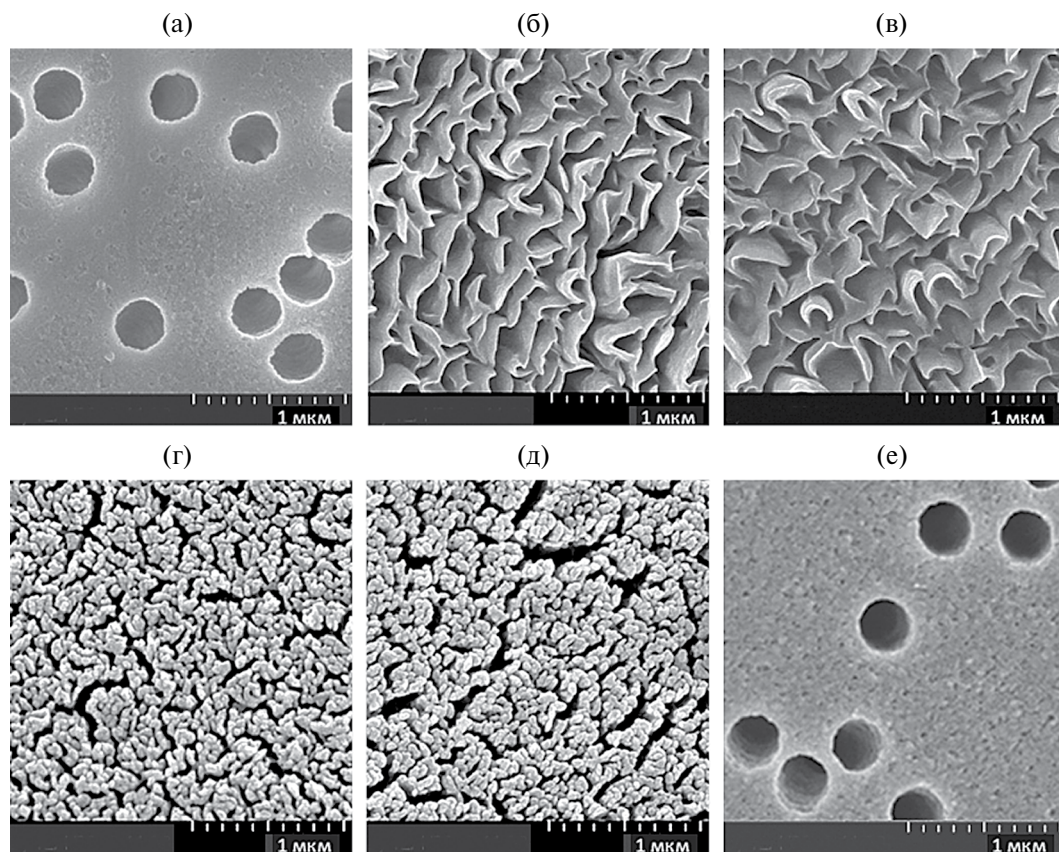


Рис. 1. Изображения поверхностного слоя, полученные методом РЭМ, исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 250 нм (а), мембран с покрытием из СВМПЭ толщиной 300 (б) и 500 нм (в); мембран с покрытием из ПТФЭ толщиной 300 (г) и 500 нм (д); обратная сторона модифицированной мембраны (е).

При использовании мембран в процессах мембранной дистилляции с целью опреснения воды важно, чтобы осаждаемые покрытия не образовывали сплошного непористого слоя на поверхности исходной мембраны, так как это может привести к существенному снижению производительности данного процесса. Иными словами, композиционные мембраны должны обладать достаточной газопроницаемостью, сопоставимой с проницаемостью гидрофобных мембран из ПВДФ, ПТФЭ и ПП, традиционно применяемыми в процессах мембранной дистилляции. Анализ экспериментальных данных показывает, что при осаждении на поверхности ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 250 нм покрытия из СВМПЭ толщиной 300 нм и покрытий из ПТФЭ толщиной от 300 до 500 нм включительно, полученными электронно-лучевым диспергированием исходных полимеров, образующиеся композиционные мембраны обладают проницаемостью, сопоставимой с мембраной из ПВДФ с диаметром пор 0.22 мкм толщиной 50 мкм (Millipore, Germany), величина газопроницаемости которой при $\Delta P = 10^4$ Па составляет 190 мл/мин см² [59]. Осаждение покрытий из СВМПЭ толщиной 500 нм

и более вызывает заметное снижение газопроницаемости композиционных мембран (табл. 1), что, в свою очередь, приводит к снижению их пористости. Данный факт следует учитывать при выборе длительности процесса модифицирования ПЭТФ трековых мембран с целью осаждения гидрофобных покрытий на их поверхности.

Исследование морфологии поверхностного слоя модифицированных мембран с помощью АСМ показывает, что в процессе осаждения покрытий на поверхности ПЭТФ ТМ происходит развитие ее шероховатости (рис. 2). Так, для исходной мембраны среднее квадратичное отклонение высот поверхности от среднего значения S_q , рассчитанное по всем точкам скана площадью 2×2 мкм², равно 50.0 нм. Относительно высокое значение этой величины обусловлено как наличием пор на мембранной поверхности, так и способом изготовления трековой мембраны, включающем химическое травление. Чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, были обработаны сканы меньшей площадью, не содержащие пор. Для исходной ПЭТФ ТМ величина S_q в этом случае составляет 5.4 нм, что на порядок

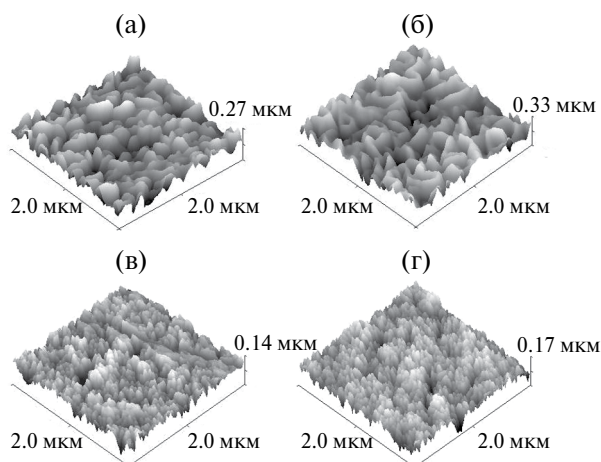


Рис. 2. Трехмерные изображения поверхности, полученные методом АСМ, ПЭТФ ТМ с диаметром пор 250 нм после нанесения покрытия из СВМПЭ толщиной 300 (а) и 500 нм (б), после нанесения покрытия из ПТФЭ толщиной 300 (в) и 500 нм (г); сканирование произведено непосредственно после изготовления образцов мембран.

меньше при выборе поля сканирования большей величины. Осаждение на поверхности трековой мембраны покрытия из СВМПЭ толщиной 300 нм при сканировании образца площадью $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ показывает, что величина S_q уменьшается по сравнению с исходной мембраной и становится равной 39.3 нм. Из этих данных следовало бы сделать вывод о том, что в процессе осаждения покрытия происходит сглаживание структурных неоднородностей. Полученный результат можно объяснить формированием слоя полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и перекрытием пор на поверхности мембраны. Однако при выборе площади сканирования, не содержащей пор, $S_q = 26.1 \text{ нм}$, что значительно выше, чем у исходной мембраны. Возрастание величины S_q на беспоровой поверхности в процессе осаждения покрытия свидетельствует о том, что покрытие из СВМПЭ имеет более развитую поверхность по сравнению с поверхностью исходной трековой мембраны. Это означает, что при интерпретации результатов определения поверхностной шероховатости мембран с помощью АСМ, во избежание ошибок, следует указывать размер сканируемой площади образцов. Увеличение толщины покрытия до 500 нм ведет к росту поверхностной шероховатости — величина S_q при выборе площади сканирования, не содержащей пор, для композиционной мембраны заметно возрастает.

Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытий из ПТФЭ толщиной 300 и 500 нм вследствие формирования полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и частичного перекрытия пор на поверхности также приводит к уменьшению

величины среднеквадратичного отклонения высот поверхности от среднего значения при сканировании образцов площадью $2 \times 2 \text{ мкм}^2$. Однако при выборе меньшей площади сканирования, не содержащей пор, величина S_q выше, чем у исходной мембраны (табл. 1). Возрастание среднеквадратичного отклонения высот поверхности от среднего значения на поверхности без пор в процессе осаждения свидетельствует о том, что покрытия из ПТФЭ, также как покрытия из СВМПЭ, имеют более развитую поверхность по сравнению с поверхностью исходной ТМ и величина их шероховатости зависит от продолжительности процесса осаждения.

Исследование смачиваемости мембран показывает некоторое различие их поверхностных свойств (табл. 1). Если исходная ПЭТФ ТМ характеризуется величиной угла смачивания водой (Θ_w), равной 65° , то для композиционной мембраны с покрытием из СВМПЭ толщиной 300 нм значение Θ_w составляет 110° . Увеличение толщины осажденного слоя полимера до 500 нм приводит к повышению угла смачивания до 115° . Дальнейшее увеличение толщины осажденного слоя СВМПЭ до 1200 нм ведет к росту угла смачивания до 125° , т.е. в этом случае происходит образование высокогидрофобного слоя полимера. Такое изменение смачиваемости поверхности композиционных мембран обусловлено ростом шероховатости слоя СВМПЭ, обладающего гидрофобными свойствами, при увеличении его толщины [60].

Осаждение покрытий, полученных диспергированием ПТФЭ приводит к более заметной гидрофобизации поверхностного слоя исходной мембраны — величина угла смачивания поверхности композиционных мембран при возрастании толщины покрытия с 300 до 500 нм увеличивается от 150 до 155° . Существенное повышение угла смачивания в этом случае обусловлено более низкой поверхностной энергией ПТФЭ в сравнении со СВМПЭ. Так, для ПТФЭ поверхностная энергия составляет 18.5 мДж/м^2 , а для СВМПЭ эта величина равна 33.0 мДж/м^2 [61]. Определение угла скатывания (α), т.е. угла наклона подложки к горизонту, при котором происходит соскальзывание капли воды с поверхности, для данных покрытий показывает, что они имеют значения α , равные 26 и 28° соответственно, в то время как пленка коммерческого ПТФЭ обладает существенно более высоким углом скатывания, равным 64° [62]. Супергидрофобные материалы по определению [35, 36] характеризуются не только высокими значениями угла смачивания ($\geq 150^\circ$), но и малым углом скатывания воды с наклонной поверхности ($< 10^\circ$). Это означает, что в случае осаждения покрытий из ПТФЭ с помощью метода электронно-лучевого диспергирования мы также наблюдаем образование полимерных материалов, обладающих высокогидрофобными свойствами. Ранее в опубликованных

нами работах [16, 50] при исследовании свойств покрытий из ПТФЭ были сделаны ошибочные выводы о том, что данные материалы являются супергидрофобными. Высокие значения углов скатывания, свидетельствующие либо о метастабильности смачивания, либо о топологических особенностях поверхности покрытий, не позволяют характеризовать их как супергидрофобные материалы. В этой связи, в настоящей работе на основе экспериментально полученных данных о величине углов скатывания мы считаем, что правильнее отнести покрытия из ПТФЭ к высокогидрофобным материалам. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ из активной газовой фазы, получаемой электронно-лучевым диспергированием исходных полимеров в вакууме, таким образом, приводит к образованию КМ, состоящих из двух слоев, одним из которых является полиэтилентерефталатная трековая мембрана, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности. Второй, текстурированный слой, имеет высокогидрофобные свойства. Угол смачивания этого слоя, в зависимости от его толщины, изменяется для покрытий из СВМПЭ от 110 до 125°, а для покрытий из ПТФЭ от 150 до 155°. Кроме этого, исследование поверхностных и структурных свойств вновь полученных образцов композиционных мембран показывает, что они аналогичны полученным ранее [16, 50]. Это указывает на воспроизводимость методики нанесения покрытий электронно-лучевым диспергированием полимеров в вакууме и является существенным преимуществом данного метода модифицирования мембран с точки зрения его возможной практической реализации.

Краевой угол воды является мерой смачивания твердого тела, указывающим, является ли его поверхность более гидрофобной по отношению к другой. Однако при использовании мембран в процессах мембранной дистилляции для опреснения воды помимо угла смачивания важным параметром является также величина LEP_w – минимально необходимое давление воды для проникновения ее в поры мембраны. Чтобы предотвратить возникновение смачивания пор, значение LEP_w должно быть как можно выше. Согласно уравнению (3), применяемому для расчета LEP_w , эта величина зависит от максимального размера пор и гидрофобности мембраны. Это означает, что для получения высокого значения LEP_w следует использовать материалы для мембран, обладающие высокой гидрофобностью, т.е. низким уровнем поверхностной энергии и малым размером пор [55]. Заметим: выбор мембран с незначительным размером пор может привести к снижению производительности процесса мембранной дистилляции вследствие низкой проницаемости мембран. Иными словами, для достижения высокой производительности процесса МД применяемые

мембраны должны обладать высокой проницаемостью и высоким значением LEP_w .

Значения LEP_w для композиционных мембран, сформированных осаждением покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ различной толщины на поверхность ПЭТФ ТМ приведены в табл. 1 (в расчетах в качестве максимального размера пор использованы значения, определенные из величины газопроницаемости мембран). Из представленных данных следует, что по сравнению с гидрофобной трековой мембраной из ПП (угол смачивания водой равен 120°) с диаметром пор 250 нм, для которой значение LEP_w составляет 2.95 бар, композиционные мембраны (за исключением мембраны с покрытием из СВМПЭ толщиной 300 нм) показали увеличение LEP_w с 4.25 до 7.35 бар. Эти результаты указывают на то, что для композиционных мембран требуется более высокое давление, чтобы пропустить воду через поры, т.е. слой покрытия эффективно улучшает сопротивление смачиванию. Наилучшими характеристиками при этом обладает мембрана с покрытием из ПТФЭ толщиной 500 нм, угол смачивания для которой равен 155°.

Транспортные свойства мембран в процессе мембранной дистилляции

Для определения эффективности разделения солевого раствора модифицированными мембранами был использован метод мембранной дистилляции с воздушным зазором. На рис. 3б представлены данные по изменению производительности композиционных мембран с покрытием из СВМПЭ во времени, на котором для сравнения также приведены кривые по изменению потока конденсата во времени для мембран с покрытием из ПТФЭ, ранее опубликованные нами в работах [16, 50]. Видно, в процессе эксплуатации для всех КМ на начальном этапе наблюдается возрастание потока конденсата до некоторого максимального значения, а затем происходит его постепенное уменьшение. Композиционная мембрана с осажденным слоем ПТФЭ толщиной 300 нм при этом показала наибольшее значение потока конденсата – 960 г/м² час. По мере увеличения толщины слоя ПТФЭ, осажденного на поверхности исходной мембраны, величина максимального потока конденсата уменьшается. Так, максимальный поток конденсата через мембрану с покрытием из ПТФЭ толщиной 500 нм составляет 945 г/м² час. Из исследуемых композиционных мембран наибольшей газопроницаемостью обладает первая, а наименьшей газопроницаемостью – вторая мембрана. Это позволяет заключить, что эффективность мембран в процессе мембранной дистилляции, в первую очередь, определяются величиной их газопроницаемости, т.е. пористостью.

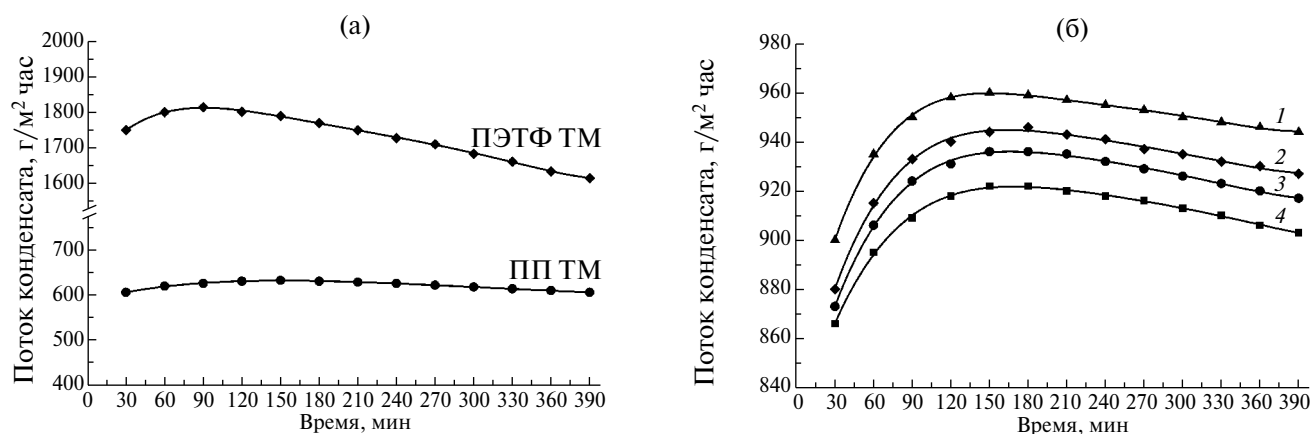


Рис. 3. Изменение потока конденсата во времени в процессе мембранной дистилляции исходных трековых мембран из ПЭТФ и ПП (а) и композиционных мембран с покрытием из ПТФЭ толщиной 300 (1) и 500 нм (2), с покрытием из СВМПЭ толщиной 300 (3) и 500 нм (4), осажденным методом ЭЛД (б).

Через два часа после начала испытаний все композиционные мембраны показали идентичную тенденцию к снижению потока конденсата. Потоки конденсата начинают постепенно снижаться до окончания эксперимента. Уменьшение потока конденсата на 1.5% регистрируется через 6.5 часа для мембраны с покрытием из ПТФЭ толщиной 300 нм. Для мембраны с осажденным слоем ПТФЭ толщиной 500 нм это значение составляет 1.7%. Для мембраны с покрытием из СВМПЭ толщиной 300 нм поток конденсата через 6.5 часов уменьшается на 1.7%, а для мембраны с покрытием толщиной 500 нм – на 1.6%. Причиной уменьшения потока конденсата во времени может являться осаждение соли на рабочей поверхности мембраны, т.е. ее загрязнение. Кроме этого, модифицированные мембраны обладали шероховатостью. Очевидно, шероховатость мембраны влияет на площадь поверхности, на которой испаряется вода. Это должно существенно повлиять на эффективность мембран в процессе мембранной дистилляции. К сожалению, наши экспериментальные данные не позволяют сделать вывод о влиянии шероховатости осажденного слоя полимера на производительность данного процесса, поскольку композиционные мембраны имели различную пористость.

Причиной уменьшения потока конденсата во времени в процессе мембранной дистилляции может также являться разрушение осажденного на поверхности трековой мембраны гидрофобного покрытия и проникновения в поры продуктов деградации. Исследование смачиваемости КМ по завершении процесса показало, что Θ_w поверхности мембран, в зависимости от толщины покрытия, уменьшается на 8–10°. Это может указывать на частичное разрушение слоя полимера. Однако, для исходных трековых мембран из ПЭТФ и ПП

наблюдается аналогичная зависимость изменения потока конденсата во времени (рис. 3а). Для них также на начальном этапе происходит увеличение потока конденсата до определенного максимального значения, а затем величина потока начинает постепенно снижаться. При этом исходная ПЭТФ ТМ показала максимальное значение потока конденсата, равное 1815 г/м² час. Высокое значение этой величины обусловлено гидрофильными свойствами матрицы мембраны. Для мембраны из полипропилена вследствие ее гидрофобности значение максимального потока равно 630 г/м² час, что значительно ниже чем для двухслойных композиционных мембран. Причиной низкого значения потока для ПП трековой мембраны является большая толщина по сравнению с толщиной нанесенного гидрофобного покрытия у композиционных мембран. Уменьшение потока конденсата во времени для исходных трековых мембран дает основание полагать, что основной причиной снижения производительности КМ является, вероятно, конструкция мембранно-разделительного модуля, а не разрушение покрытий.

Сравнение композиционных мембран по селективности разделения при опреснении водного раствора хлорида натрия с концентрацией 15.0 г/л (удельная электропроводность 26.85 мСм/см) методом мембранной дистилляции приведено в табл. 1. В таблице также представлены данные по селективности разделения для исходной трековой мембраны из полиэтилентерефталата. Видно, что исследованные композиционные мембраны обеспечивают высокую селективность разделения. В результате проведения процесса МД содержание соли в воде снижается в среднем более чем в 5000 раз. Значение коэффициента солеудержания (R) в исследованном режиме составляет 99.65–99.98%. Получаемый в результате МД

дистиллят соответствует требованиям к питьевой воде и к технологической воде во многих производствах. Для исходной ПЭТФ ТМ коэффициент солезадержания равен 53.45%, а для мембраны из ПП – 99.99%. Низкое значение R для трековой мембраны из ПЭТФ указывает на недостаточную селективность разделения в процессе мембранной дистилляции.

Таким образом, композиционные мембраны, состоящие из гидрофильной микропористой основы, в качестве которой использована трековая мембраны из ПЭТФ, и осажденных на ее поверхности покрытий из ПТФЭ и СВМПЭ, полученных электронно-лучевым диспергированием, по сравнению с исходной мембраной, обеспечивают более высокую селективность разделения при обессоливании водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции. Кроме того, производительность двухслойных композиционных мембран в процессе мембранной дистилляции вследствие низкого сопротивления массопереносу (за счет уменьшения длины пути переноса водяного пара через гидрофобный слой покрытия из ПТФЭ)

выше в сравнении с исходной ПП трековой мембраной.

Свойства композиционных мембран после хранения

При оценке возможности применения композиционных мембран разработанного нами образца для обессоливания воды методом мембранной дистилляции важное значение имеет сохранение данными материалами низкой смачиваемости при хранении. Воздействие реальных условий окружающей среды на покрытия из ПТФЭ, как показали наши исследования, в отличие от покрытий из СВМПЭ, имеют тенденцию стареть и постепенно терять свои гидрофобные свойства, что потенциально ставит под угрозу их применение. Так, угол смачивания для покрытий из ПТФЭ при хранении образцов мембран в течение 5 лет уменьшается в среднем на 30° (рис. 4а), что составляет 23% от первоначальной величины. Начальное высокогидрофобное состояние на текстурированной поверхности данного материала является, таким образом, нестабильным. Снижение угла смачивания можно

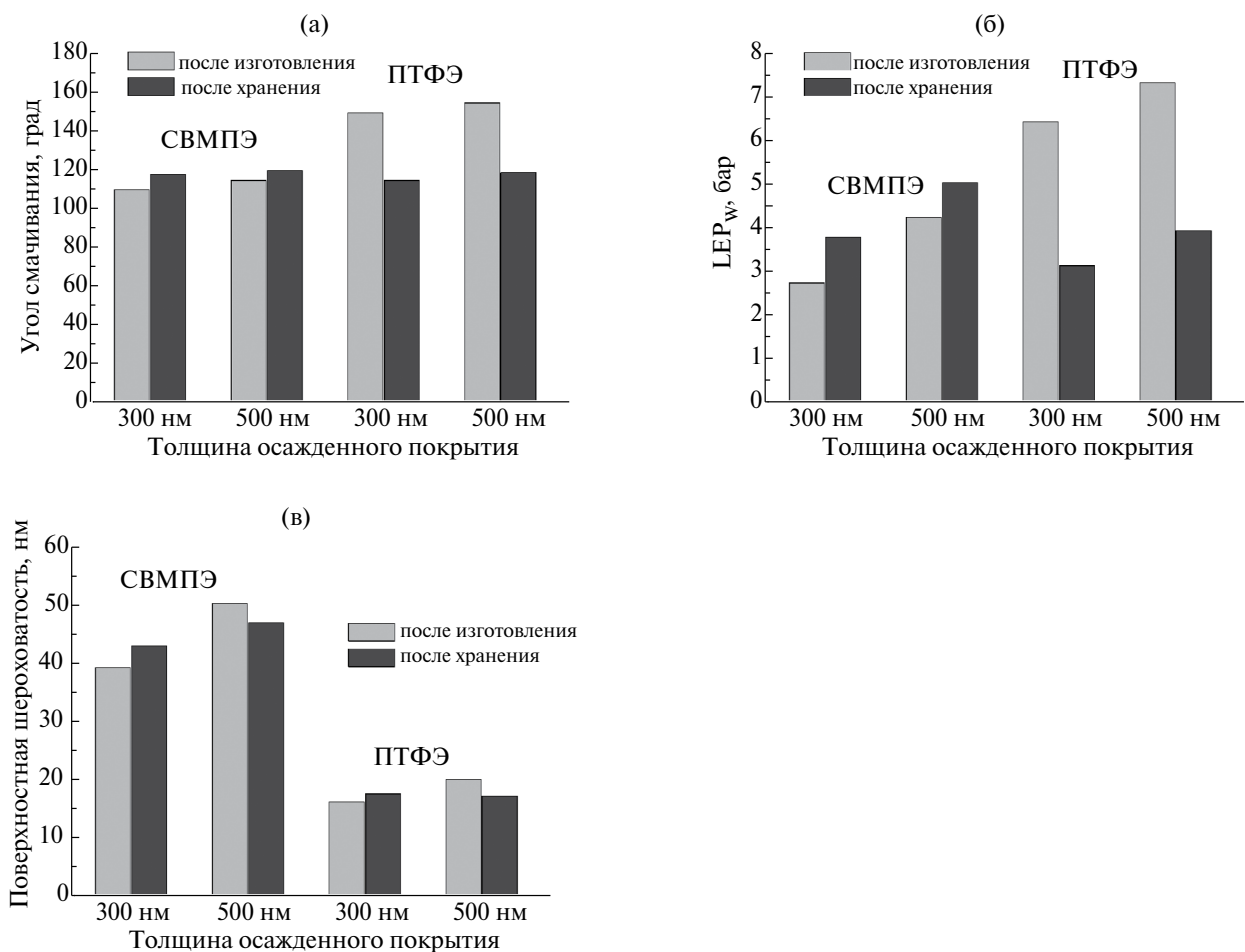


Рис. 4. Изменение угла смачивания водой (а), величины LEP_w (б) и поверхностной шероховатости (в) покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ в зависимости от их толщины при хранении композиционных мембран в течение 5 лет.

объяснить следующим явлением. Для высокогидрофобного состояния на шероховатой поверхности характерна реализация гетерогенного режима смачивания (модель Касси–Бакстера) [60], когда между смачивающей жидкостью и твердым телом сохраняется слой микропузырьков воздуха. Тем самым площадь контакта покрытия и жидкости составляет лишь несколько процентов от площади геометрической проекции капли на поверхность. В случае полного вытеснения воздуха водой возможен переход из гетерогенного режима смачивания в гомогенный режим (модель Венцеля) [60], сопровождающийся значительным снижением значений краевого угла. В противоположность этому, угол смачивания покрытий из СВМПЭ при хранении образцов мембран практически не изменяется. Наблюдаемое незначительное увеличение данной величины лежит в пределах ошибки (рис. 4а). Учитывая более высокое значение поверхностной энергии данного полимера по сравнению с ПТФЭ, можно предположить, что в данном случае реализуется гомогенный режим смачивания, который характеризуется отсутствием микропузырьков

воздуха между каплей воды и поверхностью покрытия.

Изменение в смачиваемости композиционных мембран при хранении приводит к изменению значения минимально необходимого давления воды для проникновения ее в поры (рис. 4б), поскольку данная величина напрямую зависит от угла смачивания поверхностного слоя мембран. Если для мембран с покрытием из СВМПЭ наблюдается возрастание LEP_w , то для мембран с покрытием из ПТФЭ происходит существенное уменьшение данной величины. Однако эти значения вполне сопоставимы со значением LEP_w трековой мембраной из ПП с диаметром пор 250 нм, для которой эта величина составляет 2.95 бар. Это вполне позволяет использовать композиционные мембраны данного образца в процессах мембранной дистилляции для опреснения воды.

Для объяснения наблюдаемых явлений в изменении смачиваемости поверхности композиционных мембран при хранении было проведено сравнительное исследование морфологии образцов

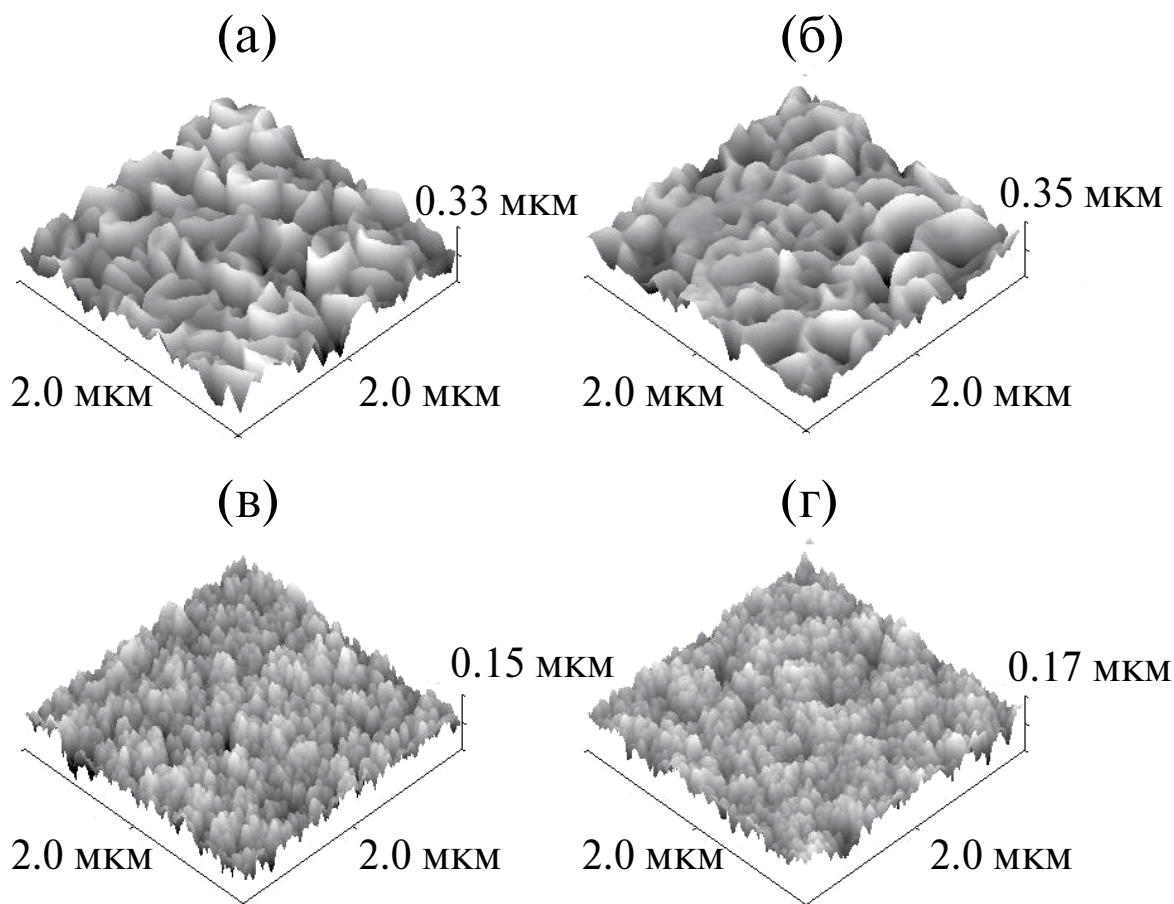


Рис. 5. Трехмерные изображения поверхности, полученные методом АСМ, ПЭТФ ТМ с диаметром пор 250 нм после нанесения покрытия из СВМПЭ толщиной 300 (а) и 500 нм (б), после нанесения покрытия из ПТФЭ толщиной 300 (в) и 500 нм (г); сканирование произведено после хранения образцов мембран в течение 5 лет.

мембран непосредственно после их изготовления и после хранения. Как показали наши исследования, структура поверхностного слоя мембран практически не изменяется (рис. 5). Определение параметров шероховатости образцов мембран (рис. 4в) подтверждает данный вывод – средне-квадратичные отклонения высот поверхности для модифицированных мембран от среднего значения, рассчитанные по всем точкам скана площадью $2 \times 2 \text{ см}^2$ лежат в пределах ошибки измерения. Разброс экспериментальных данных может быть обусловлен неоднородностью морфологической структуры покрытий. Сохранение структуры полимерных покрытий позволяет заключить, что причина уменьшения краевого угла при хранении композиционных мембран, вызванного переходом из гетерогенного режима смачивания в гомогенный режим, заключается в ином.

Известно, что состояние Касси–Бакстера обеспечивается совместным действием геометрии поверхности и ее химического состава [35, 36]. Однако под воздействием внешних факторов, таких как ультрафиолетовое излучение, агрессивная внешняя среда, поверхность полимерных покрытий способна окисляться, что вызывает образование в ее поверхностном слое функциональных групп. Это может привести к гидрофилизации поверхности покрытий. Таким образом, изменение химического состава, наряду с изменением текстуры поверхности, под воздействием факторов окружающей среды также может повлиять на стабильность покрытий. Для выявления изменений в химическом составе поверхностного слоя композиционных мембран, происходящих в процессе хранения, были проведены измерения спектров РФЭС образцов мембран непосредственно после их изготовления и после хранения. Исследование методом РФЭС химической структуры покрытий из СВМПЭ, осажденных методом ЭЛД, непосредственно после изготовления композиционных

мембран показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода (табл. 2). Детальный анализ спектров C1s свидетельствует о некотором отличии электронной структуры и химического состояния углерода в осажденных покрытиях и исходном полимере. В спектре исходного полимера присутствует один интенсивный пик с максимумом энергии ($E_{\text{св}}$) при 285.0 эВ [23, 27], отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей C–C и C–H [57, 58]. В спектрах покрытий, полученных методом электронно-лучевого диспергирования СВМПЭ, присутствуют два компонента: интенсивный с максимумом энергии связи $E_{\text{св}} = 285.0$ эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе групп C–C и C–H, и компонент малой интенсивности с максимумом $E_{\text{св}} = 286.5$ эВ, который соответствует углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп C–OH и C–OR [63, 64]. Парциальные концентрации этих состояний для покрытия толщиной 300 нм соответственно равны 97.8 и 2.2%, а для покрытия толщиной 500 нм – 96.7 и 3.3% [23]. Эти данные свидетельствуют о появлении на поверхности полимерных покрытий кислородсодержащих групп. Увеличение толщины осажденного слоя полимера, кроме этого, приводит к росту концентрации кислородсодержащих групп на его поверхности. Отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода на поверхности покрытий из СВМПЭ в среднем составляет 1.45×10^{-2} [23], что на порядок ниже, чем на поверхности исходной ПЭТФ ТМ. Это свидетельствует о том, что концентрация ионогенных функциональных групп, в частности кислородсодержащих групп, на поверхности данных покрытий значительно ниже в сравнении с исходной мембраной, для которой отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода составляет 3.4×10^{-1} [27].

Исследование методом РФЭС химической структуры покрытий из СВМПЭ после хранения

Таблица 2. Данные РФЭС по изменению элементного состава покрытий при хранении композиционных мембран в течение 5 лет

Тип и толщина покрытия	Образец мембраны	Содержание атомов, ат. %			Соотношение атомов O/C
		C	F	O	
СВМПЭ, 300 нм	после изготовления	98.7	—	1.3	1.3×10^{-2}
СВМПЭ, 300 нм	после хранения	98.8	—	1.2	1.2×10^{-2}
СВМПЭ, 500 нм	после изготовления	98.4	—	1.6	1.6×10^{-2}
СВМПЭ, 500 нм	после хранения	98.3	—	1.7	1.7×10^{-2}
ПТФЭ, 300 нм	после изготовления	31.6	68.4	—	—
ПТФЭ, 300 нм	после хранения	31.5	68.5	—	—
ПТФЭ, 500 нм	после изготовления	30.7	69.1	0.2	0.6×10^{-2}
ПТФЭ, 500 нм	после хранения	30.8	68.9	0.3	1.0×10^{-2}

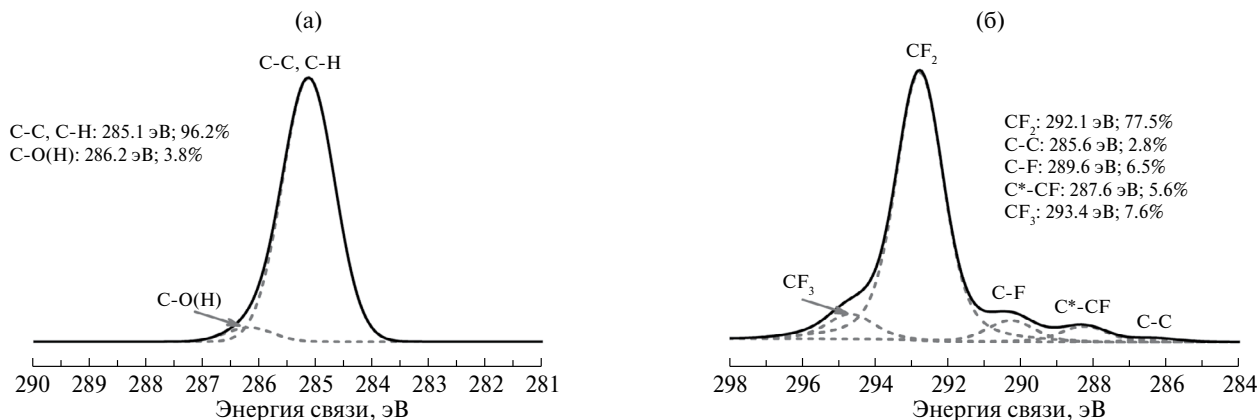


Рис. 6. Спектры РФЭС атомов C1s покрытий из СВМПЭ (а) и ПТФЭ (б) толщиной 500 нм, осажденных методом электронно-лучевого диспергирования; измерение произведено после хранения композиционных мембран в течение 5 лет.

композиционных мембран в течение 5 лет показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода (табл. 2). Отсутствие других элементов в химическом составе покрытий означает, что загрязнения их поверхности при хранении мембран не происходило. Отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода в осажденных покрытиях в этом случае в среднем составляет 1.45×10^{-2} , что соответствует соотношению данных атомов в образцах покрытий после изготовления композиционных мембран. Это означает, что окисления поверхности данных покрытий при хранении не наблюдается. В спектрах C1s покрытий из СВМПЭ после хранения композитных мембран, также присутствуют только два компонента: интенсивный с максимумом $E_{cb} = 285.0$ эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе групп C-C и C-H [57, 58], и компонент малой интенсивности с максимумом при 286.5 эВ, который соответствует углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп C-OH и C-OR [63, 64]. Парциальные концентрации этих состояний для покрытия толщиной 300 нм соответственно равны 98.4 и 1.6%, а для покрытия толщиной 500 нм – 96.2 и 3.8% (рис. 6а). Отсутствие иных кислородсодержащих групп в составе покрытий также указывает на то, что окисления поверхности данных покрытий при хранении композиционных мембран не происходит.

Изучение методом РФЭС химического состава покрытий из ПТФЭ, осажденных методом ЭЛД, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода, фтора и слабо интенсивного пика кислорода для образца мембраны с толщиной осажденного слоя полимера 500 нм (табл. 2). Детальный анализ спектров C1s показывает значительное различие электронной структуры и химического состояния углерода в исходном ПТФЭ и осажденных покрытиях. В спектре исходного

полимера присутствуют два компонента: интенсивный с максимумом энергии связи $E_{cb} = 292.1$ эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе групп CF₂ [57, 58], и компонент малой интенсивности с максимумом при 284.5 эВ, который соответствует углероду в составе связей C-C [57, 58]. Парциальные концентрации этих состояний составляют 98.5 и 1.5%, соответственно [16]. Согласно литературным данным, спектр C1s ПТФЭ содержит один компонент, отвечающий группе CF₂ с максимумом $E_{cb} = 292.1$ эВ [65, 66]. По-видимому, присутствие в спектре слабоинтенсивного пика (284.5 эВ) может быть связано с наличием в составе полимера незначительного количества углеводородных примесей. Для покрытий из ПТФЭ, полученных методом ЭЛД, наблюдается уширение спектров, что свидетельствует о суперпозиции нескольких линий, соответствующих различным химическим состояниям атома углерода. Разложение линии спектра C1s выявило три дополнительных пика с энергиями связи 287.5, 293.9 и 289.8 эВ, отвечающих химическому состоянию углерода в составе групп C*-CF, CF₃ и связи C-F соответственно [29, 30]. Это свидетельствует о протекании процессов деструкции ПТФЭ, происходящих под воздействием электронного пучка. Присутствие групп CF₃ указывает на наличие макромолекул с короткими цепями [67]. Концентрация фторсодержащих групп, соответствующих различным химическим состояниям углерода в покрытиях из ПТФЭ различной толщины, как показывают экспериментальные данные, колеблется незначительно [16, 34].

Исследование методом РФЭС химической структуры покрытий из ПТФЭ после хранения композиционных мембран в течение 5 лет показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода, фтора и слабо интенсивного пика кислорода для образца мембраны с толщиной полимера 500 нм

(табл. 2). Наличие кислорода в поверхностном слое покрытия после его формирования дает основание полагать на то, что незначительная концентрация кислородсодержащих групп образуется в процессе осаждения. Отсутствие других элементов в химическом составе покрытий означает, что загрязнения их поверхности не происходило при хранении композиционных мембран. Отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода в образцах покрытий толщиной 500 нм после изготовления и после хранения практически совпадает (табл. 2). Это означает, что окисления поверхности данного покрытия при хранении не наблюдается. Детальный анализ спектра C1s покрытия из ПТФЭ после хранения композиционной мембраны в течение 5 лет (рис. 6б), свидетельствует о том, что он также имеет сложный характер, связанный с присутствием связей C—C (285.6 эВ), C—F (289.6 эВ) и групп CF₂ (292.1 эВ), C*—CF (287.6 эВ), CF₃ (293.4 эВ). Парциальные концентрации этих состояний для покрытия толщиной 500 нм соответственно равны 2.8, 6.5, 77.5, 5.6 и 7.6%.

Одной из возможных причин снижения краевого угла при хранении композиционных мембран может являться образование смачивающих/адсорбционных пленок на их поверхности при контакте с водными парами или растворами. Так, авторами работ [45–47] показано, что молекулы воды способны адсорбироваться не только на гидрофобных, но и на супергидрофобных поверхностях. При этом толщины пленок на гидрофобных поверхностях достигали величин, соответствующих нескольким монослоям воды. На текстурированных супергидрофобных поверхностях было обнаружено образование лишь адсорбционных слоев воды. Косвенную информацию о присутствии адсорбционного слоя воды на поверхности покрытий из ПТФЭ может дать измерение динамических углов смачивания. В том случае, если углы натекания и оттекания существенно выше 90°, адсорбция паров воды из атмосферы не приводит к образованию сплошной адсорбционной или смачивающей пленки. В то же время при углах натекания и оттекания меньше 90° может происходить

образование сплошных смачивающих пленок [46]. Важное значение для эксплуатационных свойств имеет также гистерезис угла смачивания, определяемый по разности углов натекания и оттекания. Изменение гистерезиса угла смачивания напрямую зависит от адсорбции на поверхности паров реагентов и ее шероховатости.

Результаты измерения динамических углов смачивания для композиционных мембран, содержащих покрытие из ПТФЭ, приведены в табл. 3. Из представленных данных следует, что в процессе хранения мембран происходит существенное уменьшение углов натекания и оттекания. Гистерезис угла смачивания и угол скатывания при этом возрастают. Увеличение гистерезиса угла при сохранении степени шероховатости может указывать на образование смачивающих/адсорбционных слоев воды на поверхности покрытий. Значения углов натекания и оттекания для данных покрытий, лежащие в области, превышающей 90°, свидетельствуют об образовании лишь адсорбционных мембран в процессе хранения. Адсорбции воды на поверхности покрытий из ПТФЭ за счет диполь-дипольного взаимодействия с молекулами воды способствует наличие электрического заряда на нем, возникновение которого происходит в результате инжекции в формирующийся полимерный слой вторичных и отраженных электронов, а также заряженных частиц активной газовой фазы, получаемой при электронно-лучевом диспергировании мишени. Это означает, что в этом случае происходит образование электретного состояния ПТФЭ [68, 69], т.е. полимера, имеющего на поверхности электрические заряды, длительно сохраняющиеся во времени. Формирование отрицательного электретного заряда на покрытиях из ПТФЭ, осажденных под воздействием электронного пучка показана в работах [68, 70].

При оценке возможности применения композиционных мембран разработанного образца для обессоливания воды методом мембранной дистилляции важное значение, кроме этого имеет сохранение данными материалами низкой

Таблица 3. Изменение статического и динамических углов смачивания* покрытий из ПТФЭ в процессе хранения композиционных мембран

Толщина покрытия	Образец мембраны	Угол смачивания, град			Гистерезис, град	Угол скатывания, град
		статический	оттекания	натекания		
300 нм	после изготовления	150	129	156	27	26
300 нм	после хранения	115	97	142	45	40
500 нм	после изготовления	155	134	164	30	28
500 нм	после хранения	119	103	144	41	42

* Ошибка при определении статического и динамических углов смачивания составляет менее 1°.

Таблица 4. Изменение угла смачивания* полимерных покрытий после контакта с водой и водными растворами NaCl в течение 18 часов

Угол смачивания	Тип и толщина осажденного покрытия	
	СВМПЭ, 300 нм	ПТФЭ, 300 нм
Покрытие после хранения, град	118	115
Покрытие после контакта с водой, град	115	99
Покрытие после контакта с раствором NaCl с концентрацией 5 г/л, град	116	105
Покрытие после контакта с раствором NaCl с концентрацией 10 г/л, град	115	108
Покрытие после контакта с раствором NaCl с концентрацией 15 г/л, град	118	107

* Ошибка при определении углов смачивания составляет менее 1°.

смачиваемости при длительном контакте мембран с водой и водными растворами солей. Для выяснения устойчивости полимерных покрытий в данных средах проведено исследование полученных композиционных мембран при контакте с водой, а также водными растворами хлорида натрия с концентрацией от 5 до 15 г/л. В результате проведенных экспериментов установлено, что покрытия из СВМПЭ устойчивы как в воде, так и в водных растворах хлорида натрия. Изменение угла смачивания данных покрытий после контакта с тестовыми растворами лежит в пределах ошибки (табл. 4). Покрытия из ПТФЭ демонстрируют лучшую устойчивость к водно-солевым растворам. Краевые углы поверхности мембран изменяются в среднем не более чем на 8° после выдержки в тестируемых растворах в течение 18 часов, в то время как после контакта мембран с водой угол смачивания уменьшается на 16° (табл. 4). Вероятно, это связано с образованием энергетически более выгодных гидратов внутри водно-солевых растворов. В случае контакта покрытия из ПТФЭ с раствором сильного электролита на его поверхности происходит образование двойного электрического слоя [71]. Заряженный отрицательно поверхностный слой полимерного покрытия будет компенсироваться слоем противоионов, содержащий гидратированные ионы Na⁺. Т.е. молекулы воды в приповерхностном слое находятся при этом в связанном состоянии. Это затрудняет образование адсорбционного слоя воды на поверхности покрытия. В отсутствие в растворе соли молекулы воды не гидратированы и способны адсорбироваться на поверхности покрытия при контакте мембран с водой, что приводит к снижению угла смачивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования, таким образом, позволяют сделать следующие заключения.

Модифицирование ПЭТФ ТМ осаждением покрытий из активной газовой фазы, получаемой электронно-лучевым диспергированием СВМПЭ и ПТФЭ, приводит к формированию композиционных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная трековая мембрана, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности с углом смачивания, равным 65°. Второй, осажденный слой с морфологически развитой (текстурированной) поверхностью, имеет высокогидрофобные свойства. Угол смачивания этого слоя, в зависимости от его толщины, изменяется для покрытий из СВМПЭ от 110 до 125°, а для покрытий из ПТФЭ от 150 до 155°. Высокие значения углов скатывания для покрытий из ПТФЭ (26 и 28° соответственно) не позволяют характеризовать их как супергидрофобные, так как супергидрофобные материалы по определению характеризуются не только высокими значениями угла смачивания ($\geq 150^\circ$), но и малым углом скатывания воды с наклонной поверхности ($< 10^\circ$).

Покрытия из ПТФЭ под воздействием реальных условий окружающей среды имеют тенденцию стареть и постепенно терять свои гидрофобные свойства. Угол смачивания водой покрытий из ПТФЭ при хранении образцов мембран в течение 5 лет уменьшается в среднем на 30°, что составляет 23% от первоначальной величины. Начальное высокогидрофобное состояние на поверхности данного материала, таким образом, является нестабильным. Уменьшение угла смачивания покрытий из ПТФЭ с текстурированной поверхностью при хранении образцов композиционных мембран обусловлено переходом от гетерогенного режима смачивания к гомогенному, причиной чего является образование на их поверхности адсорбционного слоя воды.

В противоположность этому угол смачивания покрытий из СВМПЭ при хранении образцов мембран практически не изменяется. Наблюдаемое незначительное увеличение данной величины лежит

в пределах ошибки. Учитывая более высокое значение поверхностной энергии данного полимера, можно предположить, что в данном случае реализуется гомогенный режим смачивания. Сохранение угла смачивания покрытий из СВМПЭ при хранении мембран не вызывает значительных изменений величины давления на входе мембраны (LEP_w). Это вполне позволяет использовать композиционные мембраны данного образца в процессах мембранной дистилляции для опреснения воды.

Исследование устойчивости полимерных покрытий при длительном контакте композиционных мембран с водой и водными растворами хлорида натрия с концентрацией от 5 до 15 г/л показало, что если покрытия из СВМПЭ устойчивы как в воде, так и водно-солевых растворах, то покрытия из ПТФЭ более стабильны к действию растворов соли, чем воды. Стабильность покрытий из ПТФЭ в растворах сильного электролита может быть объяснена образованием двойного электрического слоя на их поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Modification of Polymer Properties.* / Ed. by Jasso-Gastinel C.F., Kenny J.M. Oxford (UK): William Andrew. 2016. 232 p.
2. Ярославцев А.Б., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. и др. Мембраны и мембранные технологии. М.: Научный мир. 2013. 612 с.
3. Khulbe K.C., Feng C., Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 115. P. 855–895.
4. Abegunde O.O., Akinlabi E.T., Oladijo O.Ph., Akinlabi S., Ude A.U. Overview of thin film deposition techniques. // *AIMS Materials Science.* 2019. V. 6. № 2. P. 174–199.
5. Liu F., Wang L., Li D., Liu Q., Deng B. A review: the effect of the microporous support during interfacial polymerization on the morphology and performances of a thin film composite membrane for liquid purification. // *RCS Adv.* 2019. V. 9. P. 35417–35428.
6. Farahbakhsh J., Vatanpour V., Khoshnam M., Zargar M. Recent advancements in the application of new monomers and membrane modification techniques for the fabrication of thin film composite membranes: A review. // *Reactive and Functional Polymers.* 2021. V. 166. Article 105015.
7. Eykens L., DeSitter K., Dotremont C., Pinoy L., Van der Bruggen B. Coating techniques for membrane distillation: An experimental assessment. // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 193. P. 38–48.
8. Zahid M., Rashid A., Akram S., Rehan Z.A., Razzaq W. A comprehensive review on polymeric nano-composite membranes for water treatment. // *J. Membr. Sci. Technol.* 2018. V. 8. № 1. Article 1000179.
9. Yang Zh., Ma X.-H., Tang Ch.Y. Recent development of novel membranes for desalination. // *Desalination.* 2018. V. 434. P. 37–59.
10. Anis Sh. F., Hashaikeh R., Hilal N. Functional materials in desalination: A review. // *Desalination.* 2019. V. 468. Article 114077.
11. Teow Y.H., Mohammad A.W. New generation nanomaterials for water desalination: A review. // *Desalination.* 2019. V. 451. P. 2–17.
12. Assad M. El Haj, Bani-Hanib E., Al-Sawafta I., Issa S., Hmida A., Gupta M., Atiqure R.S.M., Hidouri K. Applications of nanotechnology in membrane distillation: A review study. // *Desalination and Water Treatment.* 2020. V. 192. P. 61–77.
13. Essalhi M., Khayet M. Surface segregation of fluorinated modifying macromolecule for hydrophobic/hydrophilic membrane preparation and application in air gap and direct contact membrane distillation. // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 417–418. P. 163–173.
14. Gancarz I., Bryjak M., Kujawski J., Wolska, J., Kujawa, J., Kujawski W. Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 151. P. 233–242.
15. Korolkov I.V., Gorin Y.G., Yeszhanov A.B., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization. // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 205. P. 55–63.
16. Kravets L.I., Yarmolenko M.A., Yablokov M.Yu., Gainutdinov R.V., Altyinov V.A., Lizunov N.E. Fabrication of composite membranes for water desalination by electron-beam deposition of a polytetrafluoroethylene-like coating on the surface of track-etched membrane. // *High Temp. Mater. Proc.* 2020. V. 24. № 4. P. 239–260.
17. Yeszhanov A.B., Korolkov I.V., Dosmagambetova S.S., Zdorovets M.V., Güven O. Recent progress in the membrane distillation and impact of track-etched membranes. // *Polymers.* 2021. V. 13. Article 2520.
18. Bryjak M., Gancarz I. Membrane prepared via plasma modification. In: *Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection.* Eds. A. Basile and F. Gallucci. Chichester (UK): John Wiley & Sons. 2011. P. 549–568.

19. *Kravets L.I., Gilman A.B., Dinescu G.* Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma. // *Rus. J. Gener. Chem.* 2015. V. 85. № 5. P. 1284–1301.
20. *Wang J., Chen X., Reis R., Chen Zh., Milne N., Winther-Jensen B., Kong L., Dumez L.F.* Plasma modification and synthesis of membrane materials – A mechanistic review. // *Membranes.* 2018. V. 8. № 3. Article 56.
21. *Кравец Л.И., Гильман А.Б., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.* Формирование ‘diode-like’ композитных мембран методом полимеризации в плазме. // *Перспективные материалы.* 2017. № 9. С. 5–21.
22. *Ясуда Х.* Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
23. *Кравец Л.И., Алтынов В.А., Ярмоленко М.А., Гайнутдинов Р.В., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.* Осаждение на поверхности трековых мембран гидрофобных полимерных покрытий из активной газовой фазы. // *Мембраны и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. № 2. С. 151–162.
24. *Fan W., Qian J., Bai F., Li Y., Wang C., Zhao Q.-Z.* A facile method to fabricate superamphiphobic polytetrafluoroethylene surface by femtosecond laser pulses. // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 644. P. 261–266.
25. *Yong J., Chen F., Yang Q., Jiang Z., Hou X.* A review of femtosecond-laser-induced underwater superoleophobic surfaces. // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. V. 5. Article 1701370.
26. *Satulu V., Mitu B., Pandele A.M., Voicu S.I., Kravets L., Dinescu G.* Composite polyethylene terephthalate track membranes with thin teflon-like layers: preparation and surface properties. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 476. P. 452–459.
27. *Kravets L., Altynov V., Lizunov N., Gainutdinov R., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.* Hydrophobization of track membrane surface by magnetron sputter deposition of ultra-high molecular weight polyethylene. // *Plasma Phys. Technol.* 2020. V. 7. № 1. P. 10–15.
28. *Ju Y., Ai L., Qi X., Li J., Song W.* Review on hydrophobic thin films prepared using magnetron sputtering deposition. // *Materials.* 2023. V. 16. Article 3764.
29. *Michels A.F., Soave P.A., Nardi J., Jardim P.L.G., Teixeira S.R., Weibel D.E., Horowitz F.* Adjustable, (super)hydrophobicity by e-beam deposition of nanostructured PTFE on textured silicon surfaces. // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 1316–1323.
30. *Henda R., Wilson G., Gray-Munro J., Alshekhli O., McDonald A.M. Henda R., Wilson G., Gray-Munro J., Alshekhli O., McDonald A.M.* Preparation of polytetrafluoroethylene by pulsed electron ablation: Deposition and wettability aspects. // *Thin Solid Films.* 2012. V. 520. P. 1885–1889.
31. *Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В., Джанг Сянь Хун.* // Микро- и нанокпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы. / Под ред. А.В. Рогачева. М.: Радиотехника, 2016. 424 с.
32. *Drabik M., Polonskaya O., Kylian O., Cechvala J., Artemenko A., Gordeev I., Choukourov A., Slavinska D., Matolinova I., Biederman H.* Superhydrophobic coatings prepared by RF magnetron sputtering of PTFE. // *Plasma Process Polym.* 2010. V. 7. P. 544–551.
33. *Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Гайнутдинов Р.В., Гильман А.Б., Алтынов В.А., Лизунов Н.Е.* Формирование на поверхности трековых мембран супергидрофобных покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. // *Перспективные материалы.* 2019. № 11. С. 59–74.
34. *Kravets L.I., Altynov V.A., Gilman A.B., Yablokov M Yu., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.* Deposition of fluorinated polymer films onto track-etched membrane surface. // *Rom. Rep. Phys.* 2018. V. 70. Article 516.
35. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
36. *Ерофеев Д.А., Машляковский Л.Н.* Получение и применение гидрофобных полиуретановых кремнийсодержащих покрытий. Часть 1: Основы явления гидрофобности. // *Химия и технология высокомолекулярных соединений.* 2022. № 62. С. 58–65.
37. *Butt H.-J., Iia V. Roisman I.V., Brinkmann M., Papadopoulos P., Vollmer D., Sempregon C.* Characterization of super liquid-repellent surfaces. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 19. P. 343–354.
38. *Simpson J.T., Hunter S.R., Aytug T.* Superhydrophobic materials and coatings: A review. // *Rep. Prog. Phys.* 2015. V. 78. Article 086501.
39. *Liravi M., Pakzad H., Moosavi A., Nouri-Borujerdi A.* A comprehensive review on recent advances in superhydrophobic surfaces and their applications for drag reduction. // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 140. Article 105537.
40. *Mehanna Y.A., Sadler E., Upton R.L., Kempchinsky A.G., Lu Y., Crick C.R.* The challenges, achievements and applications of submersible superhydrophobic materials. // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 6569–6612.
41. *Пашинин А.С., Золотаревский В.И., Киселев М.Р., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Термостойкость супергидрофобных покрытий. // *Доклады Акад. Наук.* 2011. Т. 436. № 4. С. 490–493.

42. Vidal K., Gomez E., Goitandia A.M., Angulo-Ibanez A., Aranzabe E. The synthesis of a superhydrophobic and thermal stable silica coating via sol-gel process. // *Coatings*. 2019. V. 9. Article 627.
43. Myronyuk O., Baklan D. Aging analysis of textured water-repellent coatings under ultraviolet radiation and water. // *Chem. Engineering*. 2022. V. 4. № 3. P. 12–15.
44. Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Емельяненко К.А., Бойнович Л.Б. Пороговый эффект деградации супергидрофобных покрытий, вызванный воздействием озона. // *Журнал технической физики*. 2021. Т. 91. № 8. С. 1293–1298.
45. Пашинин А.С., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Взаимодействие гидрофобных и супергидрофобных материалов с водными средами. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 6. С. 664–670.
46. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М., Пашинин А.С. Особенности взаимодействия силиконовых резин электротехнического назначения с водными средами. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45. № 1. С. 92–98.
47. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов (обзор). // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76. № 9. С. 27–36.
48. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // *Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2011. V. 2. Article 013002.
49. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Apel P.Yu. Production and properties of polypropylene track membranes. // *Collect. Czech. Commun.* 1997. V. 62. P. 752–760.
50. Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.В., Гайнутдинов Р.В., Алтынов В.А., Лизунов Н.Е. Формирование на поверхности трековых мембран гидрофобных и супергидрофобных покрытий с целью создания композиционных мембран для опреснения воды. // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84. № 4. С. 433–452.
51. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999. 514 с.
52. Овчинников В.В., Селезнев В.Д. Автоматический газодинамический контроль диаметра пор ядерных мембран с использованием микро-ЭВМ. // *Измерит. техника*. 1989. № 3. С. 12–13.
53. Апель П.Ю., Дмитриев С.Н. Оптимизация формы пор трековых мембран. // *Критические технологии. Мембраны*. 2004. № 3. С. 32–37.
54. Huhtamäki T., Tian X., Korhonen J.T., Ras R.H.A. Surface-wetting characterization using contact angle measurements. // *Nature Protocols*. 2018. V. 13. P. 1521–1538.
55. Rezaei M., Warsinger D.M., Lienhard J.H., Duke M.C., Matsuura T., Samhaber W.M. Wetting phenomena in membrane distillation: mechanisms, reversal, and prevention. // *Water Research*. 2018. V. 139. P. 329–352.
56. Scanning probe microscopy and spectroscopy: Theory, techniques, and applications. / Ed. by Dawn Bonnell. Cambridge: Wiley, 2001. 516 p.
57. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. / Eds by Briggs D., Grant J.T. Chichester: IM Publ., 2003. 505 p.
58. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley, 1992. 295 p.
59. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V. Hydrophilization of the surface of polyvinylidene fluoride membranes in non-polymerizing gas plasma. // *Heavy Ion Physics, FLNR Scientific Report 1999–2000*. JINR Dubna, Russia. 2001. P. 225–226.
60. Quere D. Wetting and roughness. // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2008. V. 38. P. 71–99.
61. Arkles B. Hydrophobicity, hydrophilicity and silanes. // *Paint and Coatings Industry*. 2006. V. 22. P. 114–135.
62. Law K.Y., Zhao H., Samuel B. Adhesion of water on flat polymer surfaces and superhydrophobic surfaces. // *NSTI-Nanotech*. 2010. V. 1. P. 581–584.
63. Nishime T.M.C., Toth A., Hein L.R.O., Kostov K.G. Surface characteristics analysis of polypropylene treated by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure. // *J. Phys. Confer. Ser.* 2012. V. 370. Article 012025.
64. Kostov K.G., Ueda M., Tan I.H., Leite N.F., Beloto A.F., Gomes G.F. Structural effect of nitrogen plasma-based ion implantation on ultra-high molecular weight polyethylene. // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 186. P. 287–290.
65. Kolska Z., Reznickova A., Hnatowicz V., Svorcik V. PTFE surface modification by Ar plasma and its characterization. // *Vacuum*. 2012. V. 86. P. 643–647.
66. Hubert J., Mertens J., Dufour T., Vandencastele N., Reniers F., Viville P., Lazzaroni R., Raes M., Terryn H. Synthesis and texturization processes of (super)hydrophobic fluorinated surfaces by atmospheric plasma. // *J. Mater. Res.* 2015. V. 30. P. 3177–3191.
67. Bismark A., Schulz A., Zell H., Springer J., Tahhan R., Klapotke T.M., Michaeli W. Influence of fluorination on the properties of carbon fibers. // *J. Fluor. Chem.* 1997. V. 84. P. 127–134.
68. Лучников П.А. Управление качеством вакуумных фторполимерных покрытий направленной электронной обработкой. // *Вестник науки Сибири. Инженерные науки*. 2011. № 1. С. 167–180.

69. *Козловцев В.А., Голованчиков А.Б., Козловцев Е.В., Алейникова Т.П.* Регулирование электретных свойств полимерных материалов. // Известия ВолгГТУ. 2021. № 5. С. 70–74.
70. *Grytsenko K., Ksianzou V., Kolomzarov Y., Lytvyn P., Dietzel B., Schrader S.* Fluoropolymer film formation by electron activated vacuum deposition. // Surfaces. 2021. V. 4. P. 66–80.
71. *Салем Р.Р.* Теория двойного слоя. М.: Физматлит. 2003. 104 с.

Investigation of the Hydrophobic Properties Stability of Textured Polymer Coatings Deposited on the Track-Etched Membrane Surface

L. I. Kravets^{1, *}, M. A. Yarmolenko², A. V. Rogachev², R. V. Gainutdinov³, M. A. Kuvaitseva¹, V. A. Altynov¹, N. E. Lizunov¹

¹Joint Institute for Nuclear Research, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Dubna, 141980 Russia

²Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, 246019 Belarus

³Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC “Crystallography and Photonics” of RAS, Moscow, 119333 Russia

*e-mail: kravets@jinr.ru

The stability of the hydrophobic properties of coatings with a morphologically developed (textured) surface prepared from polytetrafluoroethylene and ultra-high molecular weight polyethylene during storage, as well as during prolonged contact with water and aqueous solutions of sodium chloride with concentrations from 5 to 15 g/L has been studied. These coatings were deposited on the surface of a poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane by electron-beam dispersion of the pristine polymers in vacuum. It is found that coatings from polytetrafluoroethylene under the influence of real environmental conditions tend to age and gradually lose their hydrophobic properties. The water contact angle of the coatings decreases by an average of 30° during storage samples of composite membranes for 5 years. This is 23% of the pristine value. The decrease in the contact angle of coatings of this type is due to the transition from a heterogeneous wetting mode to a homogeneous one, the reason for which is the formation of an adsorption layer of water on their surface. In contrast, the water contact angle for coatings from ultra-high molecular weight polyethylene practically does not change during storage of membrane samples. A study of the polymer coatings stability during prolonged contact of composite membranes with water and aqueous solutions of sodium chloride showed that if coatings from ultra-high molecular weight polyethylene are stable in both water and aqueous solutions of sodium chloride, then coatings from polytetrafluoroethylene are more stable to the action of aqueous salt solutions than water.

Keywords: track-etched membrane, modification, polymer textured coatings, composite membranes, hydrophobic properties stability

УДК 66.081.6, 663.284

ПРОЯВЛЕНИЯ ФАУЛИНГА ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН КОМПОНЕНТАМИ ВИНМАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ТАРТРАТНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© 2024 г. Е. Л. Пасечная, М. А. Пономарь, А. В. Клевцова, К. А. Кириченко,
К. В. Солонченко, Н. Д. Письменская*

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, Россия

*e-mail: n_pismen@mail.ru

Поступила в редакцию 25.07.24

После доработки 17.09.24

Принята к публикации 28.10.24

Тартратная стабилизация виноматериалов методом электродиализа позволяет ускорить и автоматизировать этот процесс, а также снизить потери ценных компонентов. Широкое внедрение электродиализа в промышленное производство вина сдерживается из-за фаулинга ионообменных мембран компонентами вина, а также вследствие весьма ограниченного ассортимента мембран, применяемых в настоящее время. Данное исследование посвящено сравнительному анализу свойств относительно недорогих гетерогенных ионообменных мембран МА-41, МК-40 и АМН-PES, СМН-PES до и после их использования в тартратной стабилизации виноматериалов методом электродиализа. Показано, что механизмы фаулинга и его воздействия на транспортные характеристики, а также на развитие электроконвекции и генерации H^+ , OH^- ионов во многом определяются противоионами, которые переносятся через катионообменные (катионы переходных металлов) и анионообменные (анионы карбоновых кислот) мембраны. Мембраны МА-41, МК-40 демонстрируют более высокую устойчивость к фаулингу при времени эксплуатации в электродиализных аппаратах менее 15 часов.

Ключевые слова: электродиализ, тартратная стабилизация вина, фаулинг, гетерогенные ионообменные мембраны, электропроводность, генерация ионов H^+ и OH^- , электроконвекция

DOI: 10.31857/S2218117224050067, **EDN:** MXWFUV

ВВЕДЕНИЕ

Мировое производство вина в настоящее время составляет более 240 миллионов гектолитров в год [1]. Это сложный многостадийный процесс, который описан во многих монографиях и обзорах, например, в [2]. Мембранные технологии все увереннее идут на смену традиционным способам осветления и микробиологической стабилизации виноматериалов (микрофилтрация, ультрафилтрация); их концентрирования (нанофилтрация, обратный осмос) и управления содержанием и компонентным составом спиртов (прямой осмос, первапорация) [3]. Эти технологии привлекают экологической целесообразностью благодаря сокращению отходов, возможностью организации непрерывных процессов и их автоматизации, снижением производственных затрат благодаря сокращению потребляемых реагентов и ручного труда.

Одной из стадий виноделия является тартратная стабилизация, то есть снижение концентрации в виноматериале ионов калия, кальция и винной кислоты. Она направлена на предотвращение образования коллоидных частиц и выпадения осадков винного камня в процессе длительного хранения вина. Традиционными методами решения этой проблемы являются стабилизация вина холодом, реагентное ингибирование осадкообразования, использование природных и синтезированных адсорбентов, ионный обмен и др. Обзор этих методов, их достоинств и недостатков можно найти в статье [4]. Электродиализ (ЭД) занимает особую нишу среди этих технологий, потому что позволяет осуществлять безреагентное регулирование pH [5, 6], а также безреагентную тартратную стабилизацию вина [7–9]. Причем, комбинация ЭД с обратным осмосом обеспечивает снижение энергозатрат на тартратную стабилизацию 1 л вина до 2.1–8.0 Вт ч,

в то время как в случае холодной стабилизации требуется затратить 10–17 Вт ч [10].

Тартратная стабилизация методом ЭД реализуется следующим образом. Виноматериал прокачивается через камеру обессоливания электродиализатора. Под действием приложенного электрического поля анионы винной кислоты (тартраты), наряду с другими анионами, переносятся через анионообменную мембрану, а катионы калия и кальция, наряду с другими катионами, переносятся через катионообменную мембрану. В результате виноматериал, циркулирующий в контуре обессоливания, лишается части ионов, которые способны вызвать образование винного камня [11]. Считается, что снижение проводимости виноматериалов на 15–20% является достаточным для предотвращения осадкообразования в случае красного вина [12]. Широкому внедрению этого метода в промышленное производство препятствует высокая стоимость ионообменных мембран, используемых в электродиализе, а также их засорение (фаулинг) компонентами вина [13]. Действительно, красные вина содержат более 600 компонентов, включая фенолы и полифенолы; молекулы и анионы карбоновых кислот (тартраты и др.) спирты, сахара, аминокислоты, протеины и др. [14]. Причем многие из них способны вступать в ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные и другие взаимодействия с материалами, из которых изготовлены мембраны [13]. Установлено, что антоцианидины, которые относятся к классу полифенолов, зачастую играют иницирующую роль в процессе фаулинга мембран. Они одновременно участвуют в электростатических (с фиксированными группами) и π - π (стэкинг) (с ароматическими компонентами мембран) взаимодействиях, образуют водородные связи (с фиксированными группами и полимерной матрицей мембран) и др. [15]. Кроме того, антоцианидины и проантоцианидины образуют комплексные соединения с другими компонентами виноматериалов, например, с атомами переходных металлов и многоосновными карбоновыми и/или аминокислотами [16, 17], что приводит к образованию коллоидных частиц в порах мембран и на их поверхности [13]. Эти обстоятельства заставляют отдавать предпочтение мембранам с алифатической матрицей. Однако эти мембраны наряду с ароматическими гомогенными мембранами, которые широко применяются в настоящее время, существенно меняют свои линейные размеры при внедрении в их поры сильно гидратированных компонентов вина [13]. Вместе с тем, имеется довольно широкий ассортимент относительно дешевых и более стабильных гетерогенных коммерческих ионообменных мембран [18]. Применение таких мембран в виноделии в данный момент носит случайный характер. Систематические исследования фаулинга

гетерогенных мембран при их использовании в тартратной стабилизации вина, по-видимому, еще не проводились.

Целью исследования является сравнительный анализ транспортных и электрохимических характеристик гетерогенных мембран российского и чешского производства до и после их применения для тартратной стабилизации виноматериалов методом электродиализа. Результаты этого анализа могут быть полезны для выбора мембран и прогнозирования их жизненного цикла при эксплуатации в промышленном виноделии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мембраны и растворы

Исследованы коммерческие гетерогенные мембраны, представленные в табл. 1. Мембраны произведены “ОКХ Щекиноазот”, Россия, или MEGA a. s., Чехия, по идентичной технологии. Она заключается в горячем вальцевании смеси размолотой ионообменной смолы и пудры полиэтилена низкого давления с последующим армированием полученных листов сеткой из капрона (МК-40, МА-41) или из полиэстера (СМН-PES, АМН-PES). Все мембраны содержат ионообменные смолы, матрицей которых является полистирол, регулярно сшитый дивинилбензолом. Катионообменные мембраны МК-40 и СМН-PES содержат сульфонатные фиксированные группы. Анионообменные мембраны МА-41 и АМН-PES, в основном, содержат четвертичные аммониевые основания и (как будет показано в разделе “Локализация компонентов вина в мембранах”) некоторое количество слабоосновных первичных и вторичных аминов. Различие между мембранами российского и чешского производства состоит в разной степени размола ионообменных смол, что также проявляется в неодинаковой проводящей доле их поверхностей (табл. 1).

Эксперименты по определению удельной электропроводности и вольтамперометрия мембран выполнены в растворах NaCl. Их готовили из кристаллической соли ч.д.а., произведенной АО “Вектор” (Санкт-Петербург, Россия) и дистиллированной воды. Для цветовой визуализации антоцианов использовали 0.01 М раствор HCl и 0.001 М раствор NaOH, приготовленные из фиксанальных растворов и дистиллированной воды. Сопротивление воды при 25 °С равнялось 300 ± 10 кОм см, pH 5.3 ± 0.1 .

Предподготовка мембран и эксперименты, предшествующие изучению их свойств

Предподготовку мембран осуществляли стандартным солевым методом [21] и затем уравнивали с 0.02 М раствором NaCl. Для сравнения оставляли один из образцов каждого типа, которые

далее обозначены как “исходные”. Другие образцы использовали в тартратной стабилизации модельного виноматериала методом ЭД. Детали аналогичного эксперимента описаны в статье [22]. Схема экспериментальной установки и детальная методика осуществления электродиализа представлена в статье [23]. Там же дан анализ переноса катионов калия через исследуемые катионообменные мембраны и анионов Cl^- , SO_4^{2-} , а также тартратов через исследуемые анионообменные мембраны.

Мембранные пакеты лабораторного шестикамерного проточного электродиализатора состояли из чередующихся катионо- и анионообменных мембран российского или чешского производства. Через центральную камеру обессоливания (КО) в циркуляционном режиме прокачивали модельный виноматериал. Его готовили добавлением в сухое красное вино “Тристория” (ООО “Новотерра”, Краснодарский край, Россия) 0.4 г/л KCl и 2.0 г/л винной кислоты, имитируя состав вина перед тартратной стабилизацией. Через примыкающие к КО камеры концентрирования (КК) прокачивали раствор, содержащий 0.4 г/л KCl . Эксперименты проводили в режимах непрерывного постоянного электрического поля (обозначения образцов – “НЭП”) или пульсирующего электрического поля (обозначения образцов – “ПЭП”). В обоих режимах задаваемая плотность тока была одинаковой (1.22 ± 0.01 мА/см²), но в случае ПЭП импульс тока длительностью 0.1 с чередовался с паузой 0.1 с, когда ток отсутствовал. Эксперименты прекращали после снижения электропроводности модельного виноматериала на 20%. При этом концентрация катионов калия и анионов винной кислоты в модельном растворе снижалась на $22 \pm 2\%$ и $10 \pm 2\%$, соответственно. Длительность каждого эксперимента составляла около 6 часов (режим НЭП). В режиме ПЭП она увеличивалась до 10 (МА-41//МК-40) и 15 (АМН-РЕS//СМН-РЕS) часов. Для каждого из мембранных пакетов были выполнены 2 серии экспериментов. После серии 1 мембраны помещали на 30 мин в 0.02 М раствор NaCl и затем использовали для получения вольтамперных характеристик. После серии 2 поляризованную область мембран делили

на части. Одну из них использовали для ИК-спектроскопии, оптической микроскопии и измерения контактных углов смачивания поверхности. Вторую часть помещали на 1 час в 0.5 М раствор NaCl перед измерением удельной электропроводности.

Методы идентификации фаулантов

Цифровые изображения мембран получали сразу после осуществления тартратной стабилизации виноматериалов, используя смартфон Xiaomi 11 Lite и единую для всех образцов схему освещения. Оптический микроскоп SOPTOP CX40M (Yuyao, Zhejiang, P.R., China) применяли для изучения поверхностей и срезов образцов сразу после осуществления вольтамперометрии. Перед исследованиями образцы помещали на 5 мин в каплю 0.02 М раствора NaCl (рН 5), 0.01 М раствора HCl (рН 2) или 0.001 М раствора NaOH (рН 11).

НПВО ИК-спектрометрию для исследования виноматериала и образцов мембран осуществляли с использованием спектрометра Vertex-70 (Bruker Optics, Ettlingen, Germany). Все образцы и помещенный в чашку Петри виноматериал предварительно выдерживали в течение 3 часов в сушильном шкафу при интенсивной конвекции воздуха и температуре 40°C, а затем хранили в эксикаторе.

Для определения углов смачивания поверхности влажных образцов применяли установку и методику, детально описанную в [24].

Методы определения транспортных и электрохимических характеристик мембран

Удельную электропроводность мембран в 0.5 М растворе NaCl определяли дифференциальным методом, используя ячейку-пинцет [25] и измеритель иммитанса АКIP 6104 (B + K Precision Taiwan, Inc., Нью-Тайбэй, Тайвань).

Гальванодинамические вольтамперные характеристики (ВАХ) исследуемых образцов получали со скоростью развертки тока 0.02 мА/см², используя электрохимический комплекс Autolab PGSTAT-100 (Metrohm Autolab B.V., Канаалвег, Нидерланды). Измерения осуществляли в четырехкамерной

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых ионообменных мембран

Мембрана	Фиксированные группы	Эффективный диаметр гранул смолы, мкм [19]	Доля проводящей поверхности, % [20]	Толщина в 0.5 М NaCl , мкм	Обменная емкость набухшей мембраны, мМ/г	Объемная доля межгелевого пространства, f_2
МА-41	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	2–24	20 ± 6	485 ± 3	1.33 ± 0.03	0.23 ± 0.03
МК-40	$-\text{SO}_3^-$	2–24	20 ± 4	525 ± 3	1.65 ± 0.04	0.21 ± 0.02
АМН-РЕS	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1–12	31 ± 2	585 ± 2	1.40 ± 0.04	0.17 ± 0.02
СМН-РЕS	$-\text{SO}_3^-$	1–12	28 ± 2	557 ± 2	1.45 ± 0.04	0.18 ± 0.03

проточной лабораторной ячейке [26] с помощью капилляров Луггина, подведенных к поверхностям исследуемой мембраны. Скорость прокачиваемого 0.02 М раствора NaCl равнялась 0.4 см/с. pH раствора на входе и выходе КО, которую образовывали исследуемая и вспомогательная мембрана, измеряли одновременно с регистрацией ВАХ, используя комбинированные электроды, соединенные с pH-метрами, Эконикс-Эксперт 001 (ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия). В случае исследования катионообменной мембраны вспомогательной являлась мембрана МА-41; в случае изучения анионообменной мембраны использовали вспомогательную мембрану МК-40.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Локализация компонентов вина в мембранах

Рис. 1 демонстрирует цифровые изображения поверхностей мембран СМН-PES и АМН-PES после их применения в электродиализном процессе стабилизации модельного виноматериала в режимах НЭП и ПЭП. На рис. 2 представлены оптические изображения поверхностей и срезов тех же мембран, полученные при значениях pH от 2 до 11.

Поверхность катионообменной мембраны СМН-PES, которая контактировала с модельным виноматериалом, приобретает яркую бургунистую (красно-фиолетовую) окраску при использовании режима НЭП (рис. 1а). Поверхность анионообменной мембраны АМН-PES имеет коричневый оттенок (рис. 1б). После применения режима ПЭП окраска поверхностей обеих мембран имеет островную структуру с регулярно чередующимися более насыщенными и более светлыми участками микрометрового масштаба (рис. 1в, г).

Анализ оптических изображений микрометрового масштаба позволяет заключить, что окрашенные вещества, в основном, локализуются на гранулах ионообменной смолы и на участках выходов нитей армирующей сетки на поверхность мембран. Окраска веществ, которые локализуются на поверхности и в приповерхностных слоях СМН-PES, является чувствительной к pH (рис. 2а). Она меняется от карминно-красной (pH 2) до зеленовато-коричневой (pH 11) и приобретает бургунистый (красно-фиолетовый) оттенок при pH 5. В случае анионообменной мембраны АМН-PES варьирование pH приводит лишь к изменениям оттенков коричневого (рис. 2б). Причиной наблюдаемых изменений цветов катионообменной мембраны являются антоцианидины. Они содержат хромениевый цикл, являющийся хромофором [27]. В кислой среде (pH < 3) антоцианидины трансформируются в красные флавилиум-катионы.

При pH 4–5 антоцианидины находятся в форме бесцветного псевдооснования, но могут

приобретать красно-фиолетовую окраску благодаря образованию комплексов с катионами кальция, железа, меди и других переходных металлов [16]. Аналогичные градиентные изменения цвета от ярко-фиолетового на поверхности, обращенной в КО, до светло-розового на поверхности, обращенной в КК, наблюдались нами в случае гомогенной алифатической катионообменной мембраны СМН-3, которую применяли для тартратной стабилизации того же виноматериала [28]. Причем это окрашивание сопровождалось увеличением интенсивности пика на ИК-спектрах в области 477 см^{-1} и приобретением им формы, характерной для комплексов антоцианидинов с ионом Fe^{3+} [29]. Причиной образования таких комплексов именно в катионообменной мембране является увеличение в ней концентрации металлов, являющихся противоионами, по сравнению с внешним раствором. В щелочной среде антоцианидины становятся анионами и приобретают окраски от синей до желтой. По правилам колористики их смесь может давать зеленовато-коричневые оттенки. В условиях осуществления тартратной стабилизации модельных виноматериалов (pH 3.2) антоцианидины являются катионами и вступают в электростатические взаимодействия с сульфатными фиксированными группами, которые имеют отрицательный электрический заряд. В случае анионообменных мембран противоионы – кислотные остатки галловой, пировиноградной, гидроксикоричной и других кислот могут взаимодействовать с флавилиум-катионами с образованием пироксикоричных. Их окраска меняется от желтой и красно-оранжевой до синей в зависимости от pH среды [27]. Кроме того, попадая в мембрану через макропоры на границе между гранулами смолы и инертным связующим или между нитями армирующей ткани и ионообменным композитом, антоцианидины могут превращаться в синие хиноидные формы и желтые халконы. Причиной этих трансформаций является увеличение pH внутреннего раствора по сравнению с внешним кислым раствором благодаря доннановскому исключению из анионообменных мембран протонов, как коионов [30]. Градиентное окрашивание срезов СМН-PES и АМН-PES позволяет предположить, что низкомолекулярные антоцианидины и другие полифенолы успевают достичь противоположной поверхности мембран, которая не контактировала с виноматериалом. Размеры комплексов металлов с полифенолами (СМН-PES) или карбоновыми кислотами (АМН-PES) увеличиваются в сравнении с размерами антоцианидинов. Поэтому эти высокомолекулярные соединения встречают стericкие затруднения при диффузии вглубь мембраны и, в основном, концентрируются у поверхности ИОМ, обращенной в КО. Аналогичное распределение антоцианидинов и их комплексов было

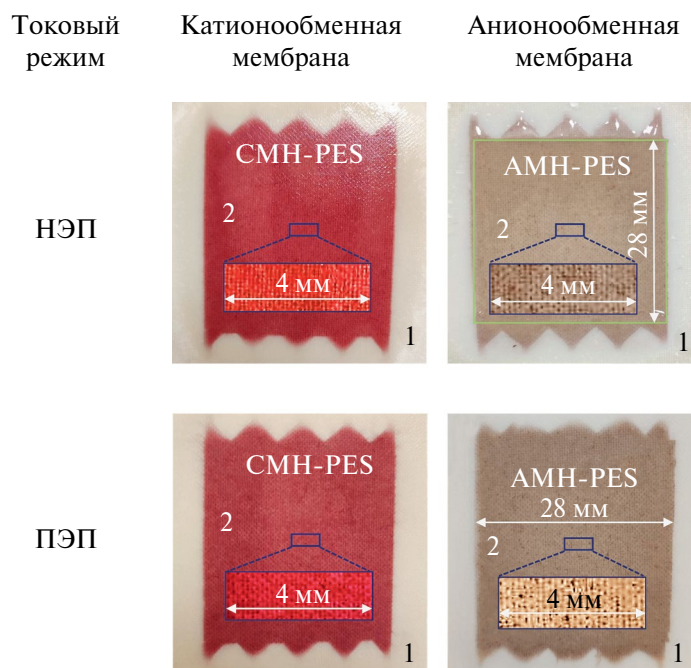


Рис. 1. Оптические изображения поверхностей катионообменной мембраны CMH-PES (а, в) и анионообменной мембраны AMH-PES (б, г) после их эксплуатации в электродиализном процессе тартратной стабилизации модельного виноматериала в режимах НЭП (а, б) и ПЭП (в, г). Цифры (1) и (2) обозначают не контактировавшие и контактировавшие с виноматериалом участки поверхности. Светло-зеленая рамка ограничивает поляризуемый участок мембран. Вставки в центре каждого из рисунков соответствуют увеличенным фрагментам изображений.

обнаружено в случае применения других ионообменных мембран для тартратной стабилизации виноматериалов [31], а также контакта гомогенных и гетерогенных катионообменных мембран с клюквенным соком [32]. В этих работах колористическая визуализация сопровождалась ИК-спектроскопией обеих поверхностей мембран [31] или анализом экстрактов с поверхности и объема мембран методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором [32]. Аналогичные результаты получены и для мембран МА-41, МК-40. Эти мембраны характеризуются меньшей долей ионообменной смолы на поверхности (табл. 1) и поэтому наблюдаемое окрашивание антоцианами и их соединениями является менее интенсивным.

Как и следовало ожидать, более высокая доля гидрофобного полиэтилена на поверхности мембран МА-41, МК-40 (табл. 1) предопределяет более высокие значения углов смачивания исходных мембран по сравнению с мембранами AMH-PES, CMH-PES (табл. 2). Адсорбция на поверхности всех исследуемых мембран сильно гидратированных полифенолов снижает значения контактных углов смачивания. Причем в наибольшей степени (на 20 градусов и более) увеличивается гидрофильность обеих катионообменных мембран. По-видимому, пироксанидины, адсорбируемые поверхностью анионообменных мембран, являются менее гидратированными. Кроме того,

эта поверхность может содержать достаточно гидрофобные танины и проантоцианидины, которые тоже имеют коричневый цвет.

На рис. 3 представлены ИК-спектры виноматериала, а также анионообменных гетерогенных мембран AMH-PES и МА-41. Идентификация всех компонентов вина является очень сложной задачей. Поэтому мы акцентируем внимание только на тех группах в составе компонентов вина, которые представляют интерес для лучшего понимания механизмов фаулинга мембран. Пики в области $1478-1768\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие амидов и карбонильных групп сложных эфиров [33–35]. Органические кислоты идентифицируют по появлению пика $\text{C}=\text{O}$ в окрестностях 1710 см^{-1} . Валентные колебания связей $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ в бензольных кольцах полифенолов (антоцианидинов, проантоцианидинов, танинов и др.) соответствуют пику 1612 см^{-1} [36]. Пики $1410, 1438\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связи в ароматических соединениях [33, 34]. Двойной пик $1041-1104\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие полисахаридов (глюканов и маннанов) (1104 см^{-1}) [37] и полифенолов (1041 см^{-1}) [15, 47]. Пики в области $1000-1265\text{ см}^{-1}$ характерны для спиртов и фенолов [15, 33, 34]. Совокупность пиков $928, 996\text{ см}^{-1}$ относится к деформационным плоскостным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ связей ароматического кольца, ряд полос в интервале $650-900\text{ см}^{-1}$ относится

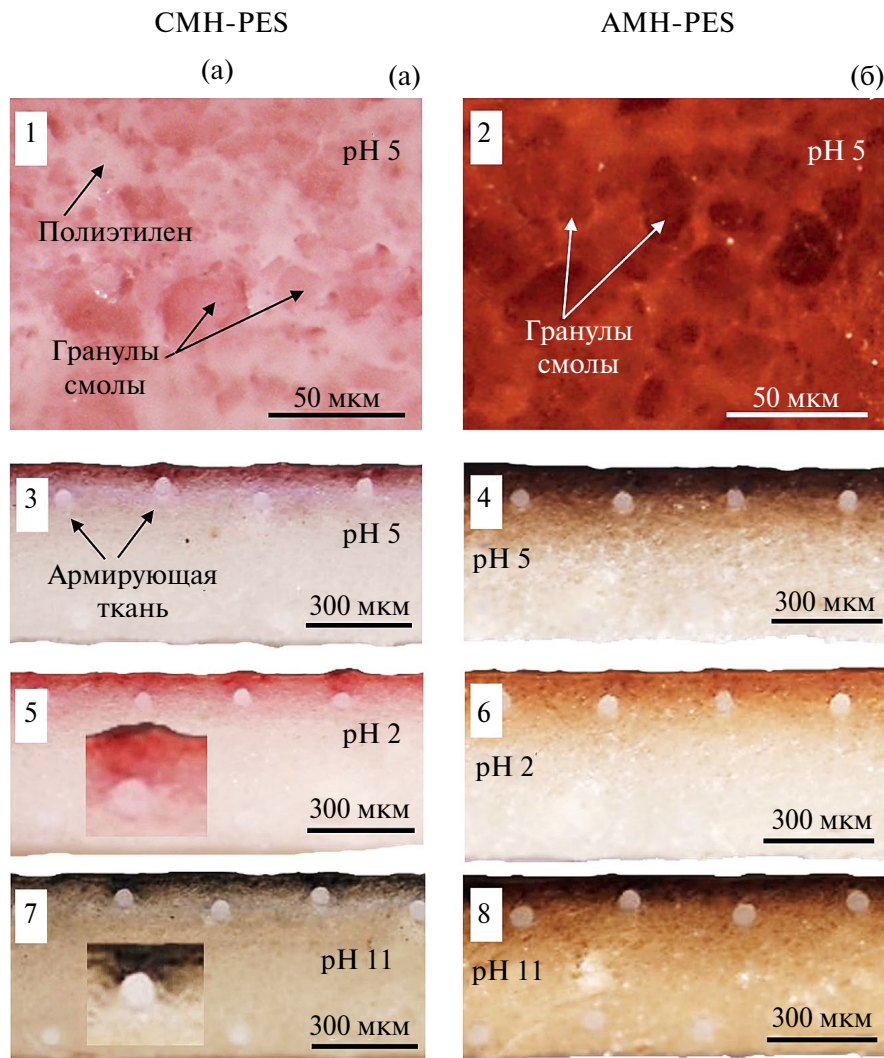


Рис. 2. Влияние pH на изменения окраски оптических изображений поверхностей (1, 2) и срезов (3–8) катионообменной мембраны CMH-PES (а) и анионообменной мембраны AMH-PES (б) после эксплуатации в режиме ПЭП.

к деформационным внеплоскостным колебаниям тех же групп. Более полный набор пиков представлен в статье Vdiri и соавторов [15], которые детально описали возможности ИК-спектроскопии для идентификации компонентов вина в ионообменных мембранах.

В исходном состоянии исследуемые мембраны имеют схожее химическое строение. Поэтому многие пики на их ИК-спектрах являются аналогичными. Пик в области $1637\text{--}1648\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям углерод-углеродных связей скелета бензольных колец полистирола

Таблица 2. Углы смачивания поверхности ионообменных мембран

Тип мембраны	Мембрана	*Исходная	**НЭП	**ПЭП
анионообменная	AMH-PES	60 ± 5	57 ± 3	57 ± 3
катионообменная	CMH-PES	55 ± 4	30 ± 4	31 ± 2
анионообменная	МА-41	69 ± 3	57 ± 4	56 ± 4
катионообменная	МК-40	70 ± 1	51 ± 2	52 ± 3

* Мембраны после солевой подготовки.

** Мембраны после электродиализа модельного виноматериала в режимах НЭП и ПЭП.

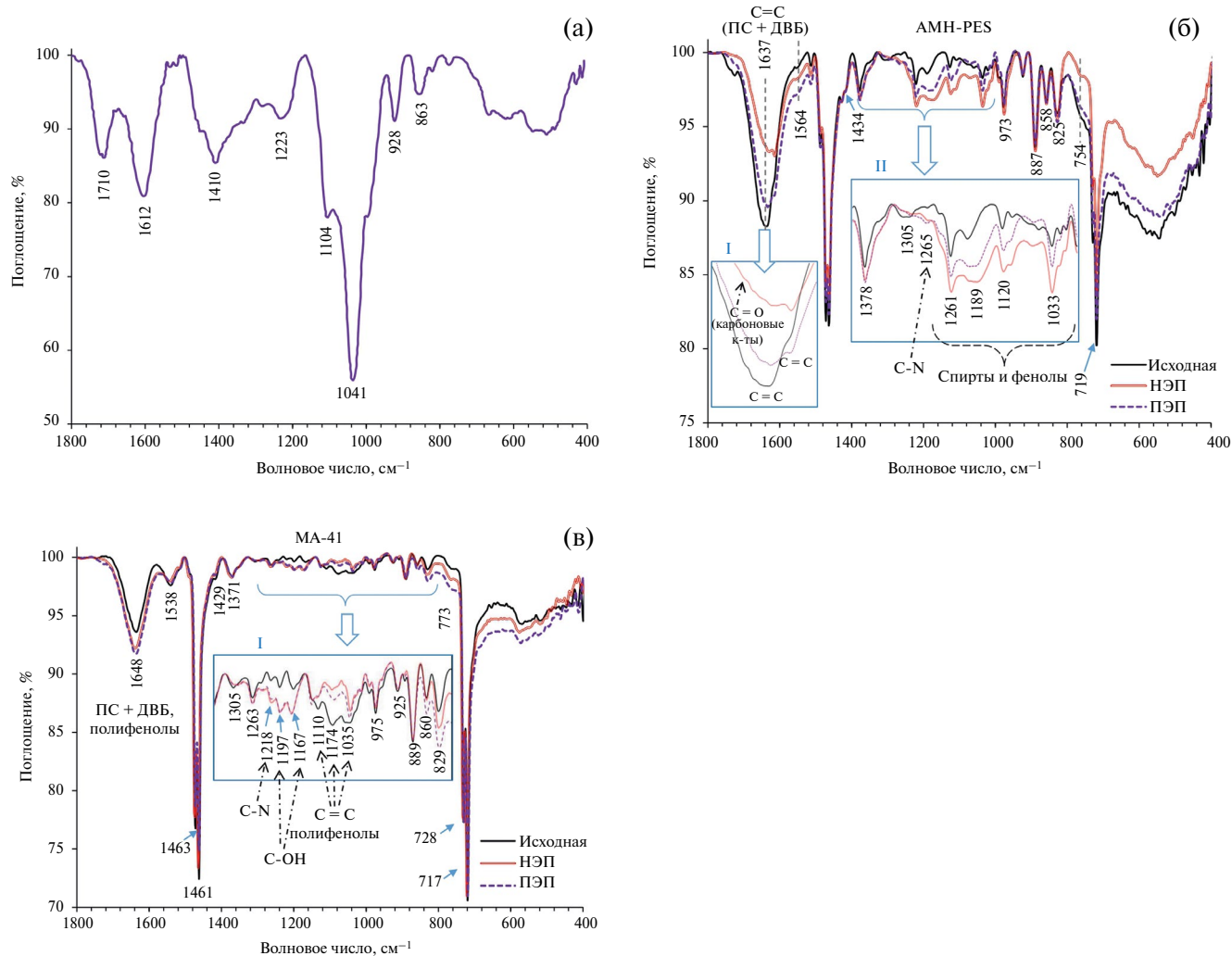


Рис. 3. ИК-спектры виноматериала (а), а также мембран АМН-РЕS (б) и МА-41 (в) до и после электродиализа при токовых режимах НЭП и ПЭП.

и дивинилбензола. Присущая спектрам обеих мембран интенсивная двоякая полоса в области 1461–1471 см⁻¹ также обусловлена скелетными колебаниями ароматических колец. Кроме того, ИК-спектры содержат серию полос в интервале 925–1050 см⁻¹ и в интервале 650–900 см⁻¹, которые соответствуют деформационным плоскостным и внеплоскостным колебаниям С-Н связей ароматических структур [33–35]. Идентификация сильноосновных фиксированных групп анионообменных мембран, как правило, сильно затруднена, потому что характерные для них пики перекрываются широкой полосой в области 3000–3600 см⁻¹, которую относят к ОН-группам в составе свободной и связанной воды. Вместе с тем, на представленных спектрах удается обнаружить недифференцированный пик на длине волны 1434 см⁻¹ (АМН-РЕS) и 1429 см⁻¹ (МА-41), который соответствует деформационным колебаниям групп СН₃, связанных с азотом [33, 38]. Обе мембраны содержат

слабоосновные фиксированные аминогруппы. На присутствие первичных и вторичных аминов указывает широкая полоса в области 750–800 см⁻¹ [33]. Пики 1265, 1305 и 1378 см⁻¹ (АМН-РЕS) и 1263, 1305, 1371 см⁻¹ (МА-41) могут быть отнесены к колебаниям ароматических аминов разной степени замещения. Различные вариации полос в интервале 1020–1220 см⁻¹ могут соответствовать колебаниям С-Н в алифатических аминах [33, 34]. В сравнении с мембраной МА-41 ИК-спектры мембраны АМН-РЕS содержат более интенсивные и многочисленные пики, свидетельствующие о наличии в ней слабоосновных фиксированных групп.

Поскольку исследуемые гетерогенные мембраны имеют ароматическую матрицу, идентификация в них фаулантов сильно затруднена, как и в случае ароматических гомогенных мембран [28]. Вместе с тем после участия мембраны АМН-РЕS в электродиализе пик 1637 см⁻¹ становится менее интенсивным и видоизменяется,

приобретая двоякий вид. В случае применения режима НЭП эта трансформация является более выраженной по сравнению с режимом ПЭП. По-видимому, на полосу, характерную для ароматических фрагментов матрицы, накладывается пик, относящийся к колебаниям С=О связи анионов карбоновых кислот, являющихся противоионами (рис. 3а, вставка I) [15, 33]. Пики, характерные для слабоосновных фиксированных групп (1305 см^{-1}) становятся менее выраженными, что указывает на экранирование этих групп фаулантантами. Кроме того, в области $1000\text{--}1265\text{ см}^{-1}$ появляются дополнительные пики, характерные для спиртов и фенолов (рис. 3а, вставка II) [15, 33, 34].

Для мембраны МА-41 появление на ИК-спектрах образцов “НЭП” и “ПЭП” пиков в области $1167\text{--}1197\text{ см}^{-1}$, которые характерны для колебаний С-ОН (рис. 3б, вставка I), а также небольшое увеличение интенсивности пика на длине волны 1648 см^{-1} и перекрытие пиков слабоосновных фиксированных групп в области $1035\text{--}1110\text{ см}^{-1}$ могут служить индикатором проникновения в анионообменные мембраны полифенолов (антоцианидины, танины и др.) (рис. 3б, вставка I) [15, 33, 39]. Более выраженное присутствие карбоксильных групп и экранирование пика, характерного для первичных и вторичных ароматических аминов, косвенно указывают на более сильные взаимодействия между карбоксильными группами и аминами в случае мембраны АМН-РЕS по сравнению с МА-41.

ИК-спектры исходных катионообменных мембран полностью подтверждают ароматическую природу их полимерной матрицы и наличие сульфонатных групп. Обнаружить различия между ИК-спектрами исходных и участвовавших в электродиализе мембран МК-40, СМН-РЕS не удается

вследствие близкого химического состава мембран и фаулантов.

Транспортные и электрохимические характеристики мембран до и после электродиализа

Из рис. 4 следует, что удельная электропроводность исследуемых мембран после электродиализа не отличается от электропроводности исходных мембран в пределах погрешности измерений. По-видимому, антоцианидины и их соединения на поверхности и в макропорах мембран образуют сетчатые структуры, которые не препятствуют переносу противоионов. Высокая степень сшивки ионообменных полимеров сдерживает проникновение полифенолов внутрь гранул смолы, по крайней мере, в пределах 15 часов (максимальная длительность экспериментов по тартратной стабилизации вина методом электродиализа).

На рис. 5 и 6 представлены вольтамперные характеристики исходных и подвергнутых электродиализу мембран, а также полученные одновременно с ВАХ разности рН на выходе и входе КО.

Анализ этих данных дает представление о степени развития электроконвекции в растворе, прилегающем к поверхности исследуемых мембран, и генерации на этой поверхности H^+ , OH^- -ионов. Если генерация идет интенсивнее на анионообменной мембране, разность рН становится отрицательной (вкладка на рис. 5б). В том случае, если преобладает генерация H^+ , OH^- -ионов на поверхности катионообменной мембраны, образующей КО, разность рН является положительной (вкладка на рис. 5з).

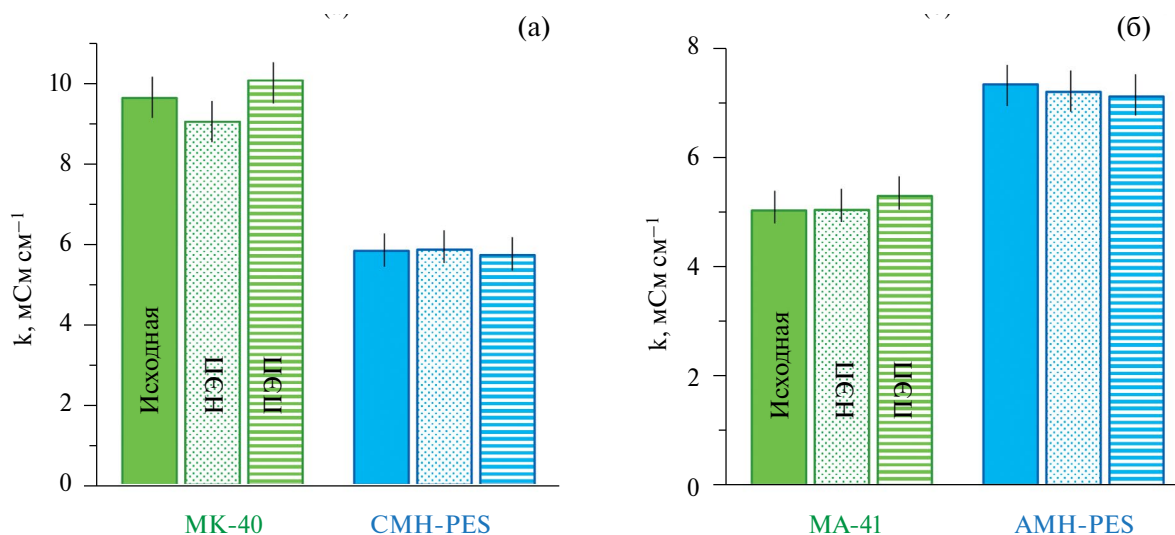


Рис. 4. Удельная электропроводность катионообменных (а) и анионообменных (б) мембран до и после их эксплуатации в электродиализном процессе при токовых режимах НЭП и ПЭП. Исследования выполнены в 0.5 М растворе NaCl.

Как следует из рис. 4, участие всех мембран в электродиализном процессе не приводит к заметному изменению их электрического сопротивления. Это значит, что фаулянты, которые частично экранировали фиксированные группы, не препятствуют в значительной мере переносу ими противоионов. Поэтому начальные участки всех полученных ВАХ являются идентичными для образцов “исходная”, “НЭП” и “ПЭП”. Влияние фаулинга проявляется в области предельных и сверхпредельных токов.

Весьма примечательным является тот факт, что для всех исходных мембран экспериментальные

предельные токи (i_{lim}^{exp}), найденные, как показано на рис. 5б, превышают теоретические предельные токи (i_{lim}^{Lev}). Последние рассчитаны по известному уравнению Левека [40, 41]. Они равняются 1.8 mA cm^{-2} (катионообменные мембраны) и 2.8 mA cm^{-2} (анионообменные мембраны). Наибольшее увеличение экспериментального предельного тока по сравнению с теоретическим предельным током имеет место в случае катионообменной мембраны CMH-PES: $i_{lim}^{exp}/i_{lim}^{Lev} = 1.9 \pm 0.1$. Заметим, что i_{lim}^{Lev} рассчитан в предположении, что 100% поверхности мембраны проводит электрический ток. В реальности мембрана CMH-PES

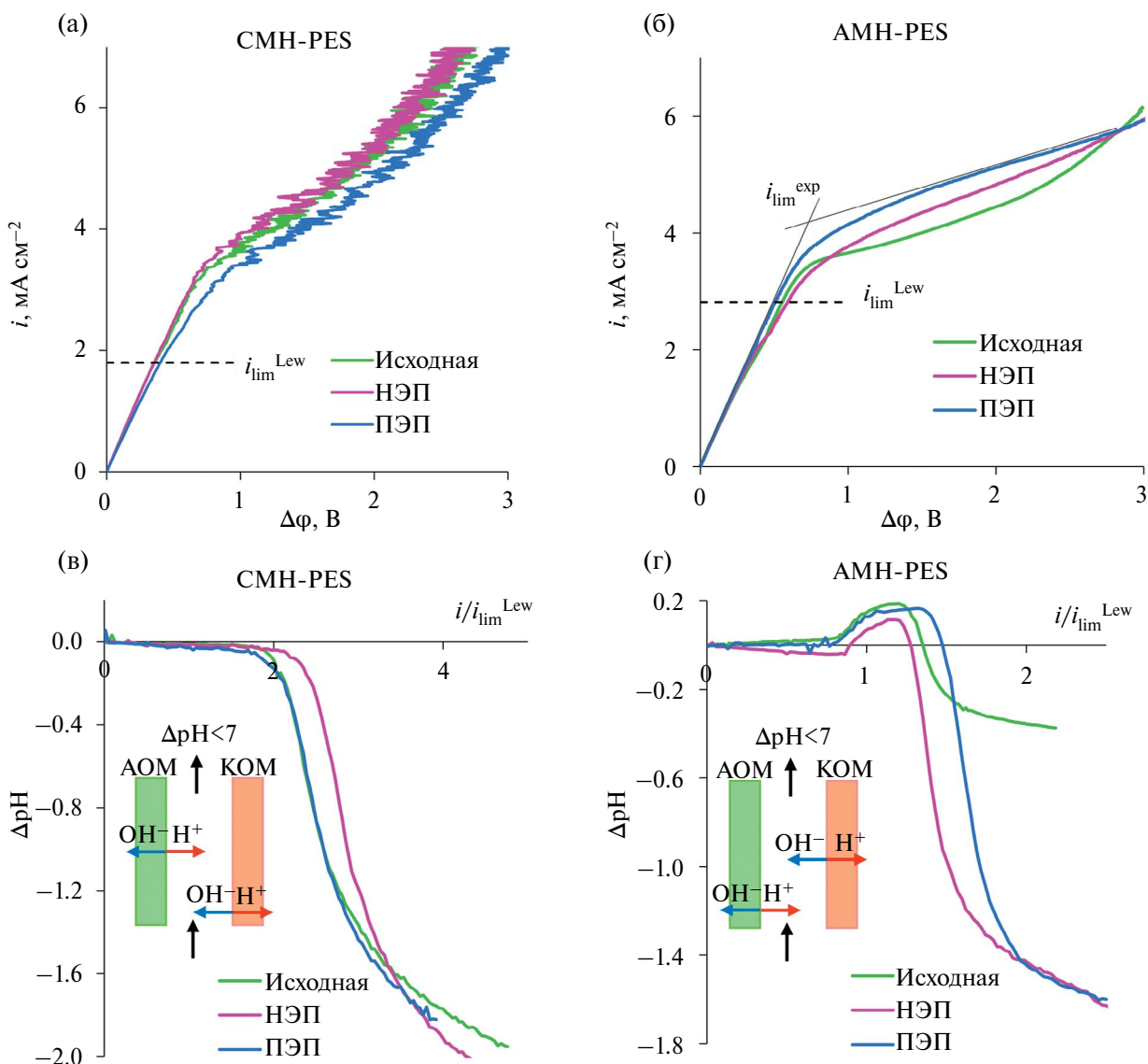


Рис. 5. Вольтамперные характеристики катионообменной мембраны CMH-PES (а) и анионообменной мембраны AMH-PES до и после электродиализа в режимах НЭП и ПЭП (б), а также разности рН на выходе и входе камер обессоливания (в, г), образованных исследуемой и вспомогательными мембранами МА-41 (а, в) или МК-40 (б, г) соответственно. Исследования выполнены в 0.02 М растворе NaCl. Значения теоретического предельного тока i_{lim}^{Lev} обозначены пунктирной линией.

имеет только $28 \pm 2\%$ проводящей поверхности. В соответствии с известным уравнением Пирса можно было бы ожидать значений теоретического предельного тока, равных $0.28 i_{lim}^{Lew}$, если бы к проводящим участкам поверхности не осуществлялась тангенциальная доставка электролита и если бы не развивалась электроконвекция. Поэтому реальный прирост предельного тока в сравнении с теоретическим оказывается еще выше. Он вызван возникновением небольших электроконвективных вихрей, развивающихся в беспороговом режиме по механизму электроосмоса I-го рода [42]. Эти вихри доставляют более концентрированный раствор из

глубины обедненного диффузионного слоя. Развитию такого рода электроконвекции, по-видимому, способствует высокий электрический заряд проводящей поверхности СМН-PES. Он обусловлен высокой обменной емкостью мембраны и высоким для гетерогенных мембран содержанием на поверхности ионообменного материала (табл. 1). Кроме того, СМН-PES имеет близкие к оптимальным [43, 44] соотношения линейных размеров гидрофильных проводящих выходов ионообменной смолы и гидрофобных участков полиэтилена, являющегося инертным связующим. На участке наклонного плато и участке сверхпредельного тока

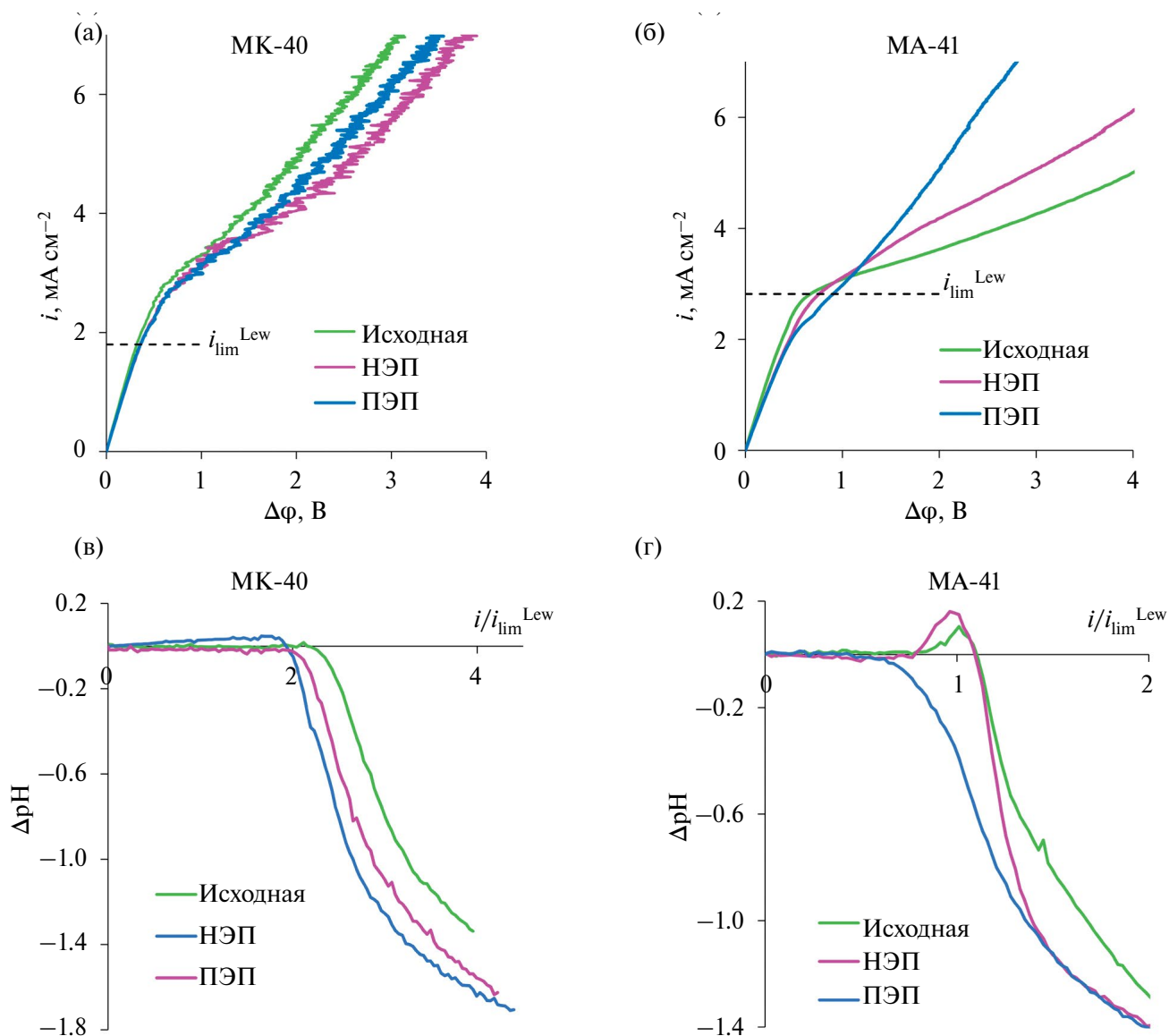


Рис. 6. Вольтамперные характеристики катионообменной мембраны МК-40 (а) и анионообменной мембраны МА-41 (б) до и после электродиализа в режимах НЭП и ПЭП, а также разности рН на выходе и входе камер обессоливания (в, г), образованных исследуемой и вспомогательными мембранами МА-41 (а, в) или МК-40 (б, г) соответственно. Исследования выполнены в 0.02 М растворе NaCl. Значения теоретического предельного тока i_{lim}^{Lew} обозначены пунктирной линией.

ВАХ исходной мембраны наблюдаются осцилляции скачков потенциала, амплитуда которых растет с увеличением степени поляризации мембранной системы. Эти осцилляции свидетельствуют о появлении у поверхности СМН-PES крупных вихревых кластеров благодаря развитию неравновесной электроконвекции Рубинштейна-Зальцмана [45]. Для катионообменных мембран с сульфонатными фиксированными группами весьма характерным является очень незначительный вклад в суммарные токи H^+ , OH^- -ионов, генерируемых по механизму каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп [44]. Косвенным подтверждением низкой скорости генерации H^+ , OH^- -ионов на границе СМН-PES/обедненный раствор является отсутствие участка положительных значений ΔpH в окрестностях предельных значений тока на рис. 5в. Это значит, что OH^- -ионы, генерируемые на границе СМН-PES/обедненный раствор, почти не влияют на пространственный заряд и, следовательно, не препятствуют развитию неравновесной электроконвекции. Вместе с тем участие СМН-PES в электродиализе в режиме НЭП приводит к незначительному подщелачиванию обессоливаемого раствора в сравнении с исходной мембраной (рис.5в). Это значит, что положительно заряженные фауланты образуют биполярную границу с отрицательно заряженной поверхностью мембраны. Результатом ее образования является усиление генерации H^+ , OH^- -ионов, как это происходит в случае биполярных мембран [46]. Однако это усиление не является существенным и слабо влияет на величину экспериментального предельного тока (рис. 7а). Заметим, что для подвергнутых электродиализу образцов СМН-PES значение i_{lim}^{exp} остается высоким, не

смотря на существенное увеличение гидрофильности поверхности (табл. 2). По-видимому, этот негативный для развития электроконвекции фактор компенсируется островным распределением фаулантов (рис. 1а), которое способствует развитию электроконвекции. Аналогичный эффект наблюдался нами для гомогенной мембраны АМХ [47]. В случае режима ПЭП островное распределение фаулантов, по-видимому, играет решающую роль и для подавления генерации H^+ , OH^- -ионов, и для нивелирования отрицательного воздействия на электроконвекцию увеличения гидрофильности поверхности (рис. 5а, в; рис. 7а).

Поведение катионообменной мембраны МК-40 (рис. 6а, в; рис. 7а) не отличается от описанного для СМН-PES. Разница состоит лишь в том, что линейные размеры проводящих и непроводящих участков ее поверхности являются менее благоприятными для развития электроконвекции. Поэтому значения i_{lim}^{exp} исходной мембраны превышают i_{lim}^{Lev} только в 1.5 ± 0.1 , а воздействие фаулантов на способность МК-40 к генерации H^+ , OH^- -ионов проявляется в большей степени в сравнении с СМН-PES (рис. 8а).

Исследуемые анионообменные мембраны характеризуются меньшей обменной емкостью по сравнению с катионообменными мембранами (табл. 1), и, соответственно, имеют меньший заряд проводящей поверхности. Кроме того, они содержат первичные и вторичные амины, обладающие высокой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды [46]. Наличие этих свойств поверхности ослабляет развитие электроконвекции по механизму электроосмоса I-го рода. Поэтому увеличение i_{lim}^{exp} исходных анионообменных мембран АМН-PES

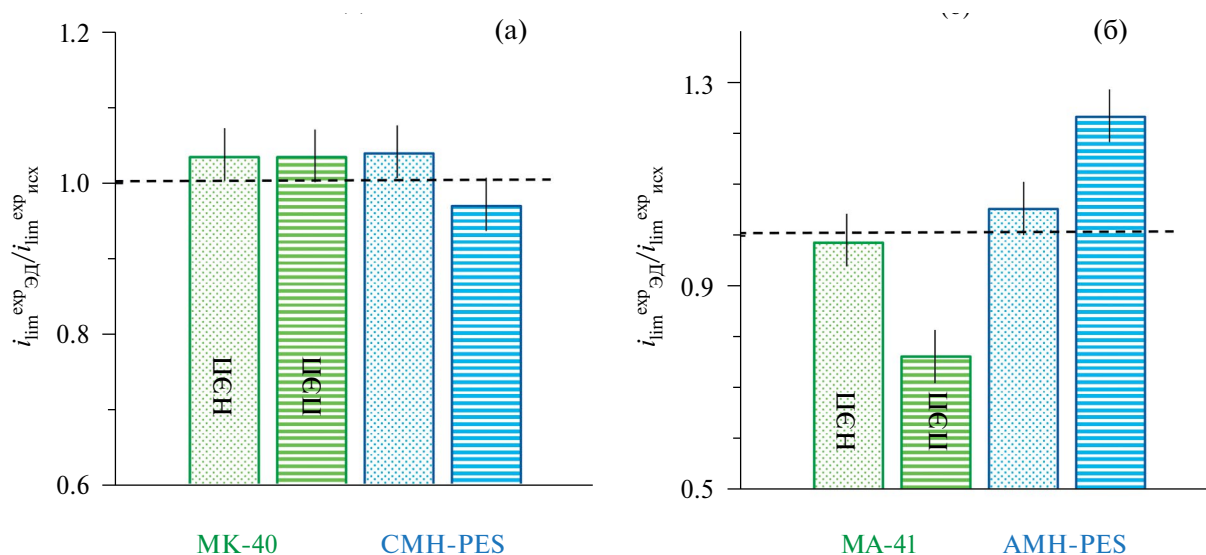


Рис. 7. Отношения найденных из ВАХ значений экспериментальных предельных токов для эксплуатирувавшихся в электродиализных процессах и исходных катионообменных (а) и анионообменных (б) мембран.

и МА-41 по сравнению с теоретическим значением i_{lim}^{Lev} оказывается меньше, чем в случае катионообменных мембран, и составляет 20% (АМН-PES) и 0% (МА-41). Использование этих мембран в тартратной стабилизации виноматериала методом электродиализа вызывает усиление генерации H^+ , OH^- -ионов. Причем в окрестностях экспериментальных предельных токов в случае мембраны АМН-PES каталитическая диссоциация воды оказывается выше в режиме НЭП по сравнению с режимом ПЭП (рис. 5з). В случае мембраны МА-41, напротив, режим ПЭП способствует усилению генерации H^+ , OH^- -ионов в большей степени, чем режим НЭП (рис. 6з). Однако в сверхпредельных токовых режимах ($i/i_{lim}^{Lev} = 2.5$) тип токового режима перестает влиять на количество протонов, поступающих в КО от анионообменной мембраны (рис. 8б). Вместе с тем генерация этих ионов на границе АМН-PES/обедненный раствор оказывается в несколько раз выше по сравнению с границей МА-41/обедненный раствор (рис. 5з; рис. 6з; рис. 8б).

В случае мембраны МА-41, эксплуатировавшейся в режиме ПЭП, усиление генерации H^+ , OH^- -ионов, которая начинается при токе ниже предельного, явно приводит к снижению значения i_{lim}^{exp} по сравнению с исходной мембраной (рис. 6б; рис. 7б). В случае мембраны АМН-PES, напротив, применение ПЭП вызывает рост экспериментального предельного тока по сравнению с исходной мембраной. В сверхпредельных токовых режимах форма ВАХ для этих мембран зависит от вкладов и электроконвекции, и каталитической диссоциации воды. Для разделения этих вкладов требуются

дополнительные эксперименты, например, визуализация электроконвективных течений.

Причиной усиления генерации H^+ , OH^- -ионов на анионообменных мембранах после электродиализа может являться формирование биполярных границ на их поверхности или в приповерхностных слоях. Подкисление раствора в допредельном токовом режиме в случае образца МА-41 (режим ПЭП), подтверждает это предположение. Такая биполярная граница может быть образована между слоем фауланта, который содержит комплексы антоцианов с анионами многоосновных органических кислот, и поверхностью мембраны, которая имеет положительный заряд [22]. Кроме того, слабоосновные фиксированные группы анионообменных мембран могут образовывать отрицательные “связанные частицы” с кислотными остатками многоосновных карбоновых кислот, в частности, с тартратами [48]. Механизм формирования “связанных частиц” подробно рассмотрен в статье [49] на примере фосфат содержащих растворов. Там же показано, что увеличение плотности тока и длительности пребывания в нем анионообменных мембран способствует формированию биполярных границ, на которых генерируются H^+ , OH^- -ионы. Данные ИК-спектроскопии (рис. 4) косвенно подтверждают возможность таких взаимодействий. Причем, судя по этим данным мембрана АМН-PES изначально содержит больше первичных и вторичных аминов по сравнению с мембраной МА-41. При небольших плотностях токов островное распределение фаулантов (рис. 1з) создает более благоприятные условия для развития электроконвекции в режиме ПЭП по сравнению с режимом НЭП. Электроконвективная доставка

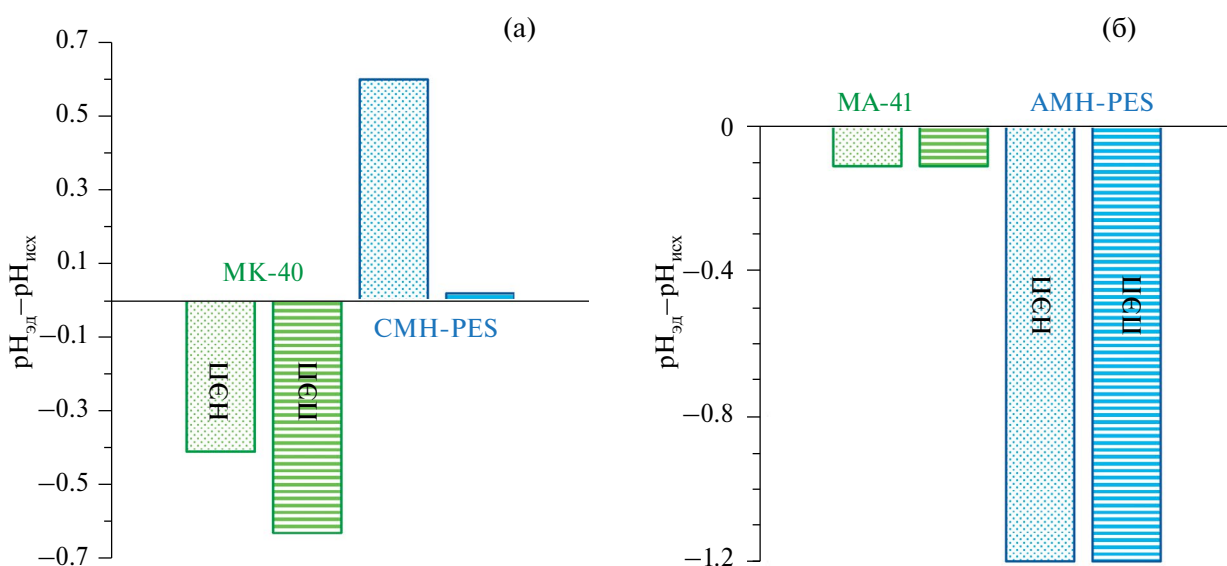


Рис. 8. Разница pH на выходе камер обессоливания, образованных использованными в электродиализе или исходными катионообменными (а) и анионообменными (б) мембранами. Данные представлены для $i/i_{lim}^{Lev} = 2.5$.

более концентрированного раствора к поверхности АМН-PES отодвигает начало генерации H^+ , OH^- -ионов в область более высоких плотностей токов. Начало такой генерации стимулирует накопление “связанных частиц” в приповерхностном слое АМН-PES. Формирование с их участием биполярных границ приводит к резкому увеличению поступления протонов в КО, ограниченный мембраной АМН-PES, по сравнению с каналом, ограниченным мембраной МА-41. По-видимому, развитие этого явления становится основной причиной увеличения длительности ЭД в режиме ПЭП в случае применения мембранного пакета, в состав которого входят мембраны чешского производства, в сравнении с мембранным пакетом, который состоит из мембран российского производства [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ ИК-спектров, оптических изображений поверхностей и срезов исследованных гетерогенных мембран, а также их электрохимических характеристик до и после электродиализной тарtratной стабилизации виноматериалов позволяет сделать следующие заключения:

1. Противоионы, которые переносятся через исследованные гетерогенные ионообменные мембраны, влияют на характер их фаулинга (засорения) компонентами виноматериалов. Поверхность и приповерхностные слои катионообменных мембран (МК-40, СМН-PES), по-видимому, обогащаются комплексами антоцианов с щелочно-земельными и переходными металлами. Поверхность и приповерхностные слои анионообменных мембран (МА-41, АМН-PES), вероятно всего, обогащаются комплексами антоцианов с карбоновыми кислотами и танинами. Кроме того, есть основания полагать, что в приповерхностных слоях анионообменных мембран формируются “связанные частицы” из первичных и вторичных аминов, являющихся фиксированными группами, и карбоксильных групп тарtratов и анионов других многоосновных кислот, которые содержат виноматериалы.

2. При кратковременном (до 15 часов) участии мембран в тарtratной стабилизации виноматериалов методом электродиализа фаулянты практически не влияют на удельную электропроводность МК-40, СМН-PES и МА-41, АМН-PES. Воздействие фаулянтов в основном проявляется в изменении способности поверхности мембран к генерации H^+ , OH^- -ионов и/или развитию электроконвективных вихрей в прилегающем обедненном растворе. И до, и после электродиализа поведение обеих исследованных катионообменных мембран в интенсивных токовых режимах (исходных и после электродиализа) в основном определяется благоприятным для развития электроконвекции соотношением линейных размеров проводящих

и непроводящих участков поверхности и отличается незначительно. Более сложное поведение анионообменных мембран обусловлено воздействием фаулянтов на усиление генерации H^+ , OH^- -ионов.

В случае мембраны АМН-PES, которая имеет оптимальную для развития электроконвекции морфологию поверхности, применение пульсирующего электрического поля вместо традиционного непрерывного постоянного электрического поля, способствует формированию островной структуры фаулянтов на ее поверхности. Результатом появления такой структуры является сдвиг начала генерации H^+ , OH^- -ионов в область более высоких токов. Вместе с тем, высокое содержание в АМН-PES слабоосновных фиксированных групп и быстрая деградация ионообменного материала вызывают более существенную каталитическую диссоциацию воды на этой мембране в сравнении с мембраной МА-41 при их эксплуатации в интенсивных токовых режимах. Поэтому применение мембран АМН-PES в тарtratной стабилизации вина методом электродиализа представляется менее целесообразным.

БЛАГОДАРНОСТИ

ИК-спектры исследуемых мембран получены в научно-образовательном центре “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” Центра коллективного пользования на базе ФГБОУ ВО “КубГУ”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/78.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *World Wine Production Outlook* // OIV. 2023. 9 pp.
2. *de Castro M., Baptista J., Matos C., Valente A., Briga-Sá A.* // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 930. P. 172383.
3. *El Rayess Y., Castro-Muñoz R., Cassano A.* // *Trends Food Sci. Technol.* 2024. V.147. P. 104453.
4. *Cui W., Wang X., Han S., Guo W., Meng N., Li J., Sun B., Zhang X.* // *Food Chemistry: X.* 2024. V. 23. P. 101728
5. *Granes D., Bouissou D., Lutin F., Moutounet M., Rousseau J.* // *Bulletin de l'OIV.* 2009. V. 82. № 935. P. 57.

6. *Payan C., Gancel A.-L., Jourdes M., Christmann M., Teissedre P.-L.* // *OENO One*. – 2023. V. 57. № 3. P. 113–126.
7. *Escudier J., Saint-Pierre B., Battle J., Moutounet M.* Automatic Method and Device for Tartaric Stabilization of Wines, WO9506110. 1995.
8. *El Rayess Y., Mietton-Peuchot M.* // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2016. V. 56. № 12. P. 2005–2020.
9. *Vecino X., Reig M., Gibert O., Valderrama C., Cortina J.L.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 35. P. 13387–13399.
10. *Chen M.V.* An electrolytic method for tartrate stabilization in Chardonnay wine. 2016. Master's Theses. California Polytechnic State University, San Luis Obispo. P. 1–74.
11. *Gnilomedova N., Anikina N., Vesytova A., Oleinikova V., Gavrish V., Chayka T.* // *Food Processing: Techniques and Technology.* 2022. V. 52. № 3. P. 490–499.
12. *Benítez J.G., Macías V.P., Gorostiaga P.S., López R.V., Rodríguez L.P.* // *J. Food. Eng.* 2003. V. 58. № 4. P. 373–378.
13. *Pismenskaya N., Bdiri M., Sarapulova V., Kozmai A., Fouilloux J., Baklouti L., Larchet C., Renard E., Dammak L.* // *Membranes.* 2021. V. 11. № 11. P. 811.
14. *Jackson R.S.* Wine Science: Principles and Applications, Academic Press: UK. 2020.
15. *Bdiri M., Perreault V., Mikhaylin S., Larchet C., Hella F., Bazinet L., Dammak L.* // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 233. P. 115995.
16. *Fabjanowicz M., Płotka-Wasyłka J.* // *Trends Food Sci. Technol.* 2021. V. 112. P. 382–390.
17. *Zhang X., Kontoudakis N., Wilkes E., Scrimgeour N., Hirlam K., Clark A.C.* // *Food Chem.* 2021. V. 357. P. 129764.
18. *Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Ge L., Bakangura E., Xu T.* // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 522. P. 267–291.
19. *Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L.* // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 566. P. 317–328.
20. *Vasil'eva V.I., Zhiltsova A.V., Akberova E.M., Fataeva A.I.* // *Condensed Matter and Interphases.* 2014. V. 16. № 3. P. 257–261.
21. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. № 1-2. P. 3–28.
22. *Tsygurina K., Pasechnaya E., Chuprynina D., Melkonyan K., Rusinova T., Nikonenko V., Pismenskaya N.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 12. P. 1187.
23. *Pasechnaya E.L., Klevtsova A.V., Korshunova A.V., Chuprynina D.A., Pismenskaya N.D.* // *Membr. Membr. Technol.* 2024. V. 6. № 4. P. 273–289.
24. *Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., Nikonenko V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Pismenskaya N.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 8. P. 765.
25. *Lteif R., Dammak L., Larchet C., Auclair B.* // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. № 7. P. 1187–1195.
26. *Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A., Nebavsky A.V., Lebedev K.A., Nikonenko V.V.* // *Electrochimica Acta.* 2012. V. 59. P. 412–423.
27. *Kolbas N.Y.* // *Scientific notes of the Brest State University named after A. S. Pushkin.* 2014. V. 10. P. 30–38.
28. *Пасечная Е.Л., Пономарь М.А., Клевицова А.В., Коршунова А.В., Сарapulova В.В., Письменская Н.Д.* // *Мембраны и мембранные технологии.* 2024. Т. 14. № 4. с. 317–332.
29. *Mollaamin F., Mohammadian N.T., Najafloo N., Monajjemi M.* // *SN Appl. Sci.* 2021. V. 3. P. 1–18.
30. *Helferich F.G., Dranoff J.S.* Ion Exchange, McGraw-Hill: New Yor, 1963.
31. *Pasechnaya E., Tsygurina K., Ponomar M., Chuprynina D., Nikonenko V., Pismenskaya N.* // *Membranes.* 2023. V. 13. P. 84.
32. *Perreault V., Sarapulova V., Tsygurina K., Pismenskaya N., Bazinet L.* // *Membranes.* 2021. V. 11. P. 136.
33. *Bellamy L.J.* The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, 3rd ed. Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1975.
34. *Tarasevich B.N.* Infrared Spectrum of Basic Classes of Organic Compounds. Moscow, 2012.
35. *Coates J.* Interpretation of Infrared Spectra. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
36. *Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Chaabane L., Dammak L., Larchet C., Deabate S.V., Nevakshenova E., Nikonenko V., Grande D.* // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 436. P. 68.
37. *Simoes Costa A.M., Costa Sobral M.M., Delgadillo I., Cerdeira A., Rudnitskaya A.* // *Sensor. Actuat. B-Chemical.* 2015. V. 207. P. 1095.
38. *Garcia-Vasquez W., Ghalloussi R., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Grande D.* // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 452. P. 104–116.
39. *Scano P.* // *LWT.* 2021. V. 147. P. 111604.
40. *Newman J.S.* Electrochemical Systems. John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, New Jersey, 2004.
41. *Nikonenko V., Nebavsky A., Mareev S., Kovalenko A., Urtenov M., Pourcelly G.* // *Applied Sciences.* 2018. V. 9. № 1. P. 25.
42. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. № 11. P. 114502.
43. *Zabolotsky V.I., Novak L., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Urtenov M.H., Lebedev K.A., But A Yu.* // *Petroleum Chemistry.* 2017. V. 57. P. 779–789.
44. *Zabolotsky V.I., Vasil'eva V.I., Lebedev K.A., Akberova E.M., Achoh A.R., Davydov D.V., Loza S.A., Dobryden S.V.* // *Chem. Eng. Sci.* 2024. V.295. P. 120137.

45. Rubinstein I., Zaltzman B. // Adv. Colloid. Interface Sci. 2007. V. 134. P. 190–200.
46. Pärnamäe R., Mareev S., Nikonenko V., Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotskii V., Hamelers H.V.M. // J. Memb. Sci. 2021. V. 617. P. 118538.
47. 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.
48. Dressick W.J., Wahl K.J., Bassim N.D., Stroud R.M., Petrovykh D.Y. // Langmuir. – 2012. V. 28. № 45. P. 15831–15843.
49. Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Butylskii D., Nikonenko V. // Membranes. 2023. V. 13. № 7. P. 647.

Manifestations of Fouling of Heterogeneous Membranes by Wine Components in the Process of their Tartrate Stabilization by Electrodialysis Method

E. L. Pasechnaya, M. A. Ponomar, A. V. Klevtsova, K. A. Kirichenko, K. V. Solonchenko, N. D. Pismenskaya*

Kuban State University, 350040, Krasnodar, Russia

**e-mail: n_pismen@mail.ru*

Tartrate stabilization of wine components by electrodialysis makes it possible to speed up and automate this process, as well as reduce the loss of valuable components. The widespread introduction of electrodialysis into industrial wine production is hampered due to fouling of ion-exchange membranes with wine components, as well as due to the very limited range of membranes currently used. This study is devoted to a comparative analysis of the properties of relatively inexpensive heterogeneous ion exchange membranes MA-41, МК-40 and АМН-PES, СМН-PES before and after their use in the tartrate stabilization of wine materials by electrodialysis. It has been shown that the mechanisms of fouling and its impact on transport characteristics, as well as on the development of electroconvection and the generation of H^+ , OH^- ions are largely determined by the counterions that are transferred through cation-exchange (transition metal cations) and anion-exchange (carboxylic acid anions) membranes. Membranes MA-41, МК-40 demonstrate higher resistance to fouling during operation in electrodialysis units for less than 15 hours.

Keywords: electrodialysis, wine tartrate stabilization, fouling, heterogeneous ion-exchange membranes, electrical conductivity, generation of H^+ and OH^- ions, electroconvection

УДК 66.081.63

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НЕФТИ И ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

© 2024 г. А. П. Небеская^{1,*}, А. В. Балынин¹, А. А. Юшкин¹, А. В. Маркелов^{1,2},
В. В. Волков¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», Ярославль, Россия

*e-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 07.10.24

После доработки 20.10.24

Принята к публикации 28.10.24

Ежедневно в мире перерабатывается около 90 миллионов баррелей сырой нефти, при этом на такие разделительные процессы, как дистилляция, приходится 10–15% мирового потребления энергии. В связи с этим перед научным сообществом ставится амбициозная задача поиска альтернативных технологий фракционирования, не основанных на летучести отдельных компонентов сложных жидких смесей. Движущей силой ультрафильтрации является перепад давления на мембране, поэтому разделение проходит без фазовых переходов и с существенно меньшими энергозатратами по сравнению с дистилляцией. В последние годы существенно возрос интерес исследователей к разработке мембранных технологий для очистки и повторного использования отработанного смазочного масла. Одна из ключевых проблем мембранной фильтрации нефти и масла заключается в их высокой вязкости. В обзоре рассматриваются два подхода снижения вязкости этих систем: фильтрация при повышенной температуре и предварительное разбавление сырья с последующей фильтрацией. Анализ литературы показал, что в подавляющем числе публикаций в первом случае разделение проводится с использованием ультрафильтрационных керамических мембран, а во втором – применяются более дешевые полимерные мембраны.

Ключевые слова: баромембранное разделение, ультрафильтрация, керамические мембраны, полимерные мембраны, нефть, отработанное масло

DOI: 10.31857/S2218117224050073, **EDN:** MXNQTN

ВВЕДЕНИЕ

Нефтеперерабатывающие заводы по всему миру ежедневно перерабатывают около 90 миллионов баррелей сырой нефти, при этом на такие разделительные процессы, как дистилляция, приходится 10–15% мирового потребления энергии [1]. В качестве перспективной альтернативы дистилляции в последние годы исследуются мембранные технологии – микро- и ультрафильтрация – для разделения вязких жидких сред. Так как движущей силой этих процессов является перепад давления на мембране, то разделение проходит в непрерывном режиме и в относительно мягких условиях без фазовых переходов, что позволяет разделять жидкие системы с меньшими энергозатратами по сравнению с традиционной дистилляцией. Достоинствами мембранных процессов является также простота их масштабирования и легкость интегрирования в существующие и вновь создаваемые процессы.

Однако высокая вязкость нефти и нефтепродуктов является сдерживающим фактором для применения фильтрационных процессов для разделения таких сред.

Снижение вязкости исходной смеси достигается фильтрацией при повышенных температурах или предварительным разбавлением исходной смеси растворителем. Оба эти подхода изначально были успешно использованы в процессах мембранного разделения сырой нефти: фильтрация при повышенных температурах 80–190°C через керамические мембраны [2] и фильтрация нефти, разбавленной нефтью (продуктом, получаемым на первой стадии перегонки сырой нефти), через полимерные мембраны [3].

Важной задачей фильтрационной очистки сырой нефти является снижение содержания асфальтенов, которые вызывают загрязнение оборудования на производственных объектах.

Асфальтеновые отложения приводят к снижению потока по трубопроводам и способствуют сокращению срока службы катализаторов при переработке нефти в результате содержащихся в них металлов, отравляющих катализатор. Молекулярный радиус различных фракций асфальтенов может варьироваться от 2 до 15 нм [3]. К фильтрационным процессам относятся обратный осмос, нано-, ультра- и микрофильтрация (рис. 1). Как видно из рисунка, наиболее эффективным процессом для удаления асфальтенов является ультрафильтрация.

В настоящем обзоре обсуждены результаты исследований последних десятилетий в области ультрафильтрационного разделения вязких сред – сырой нефти и отработанного масла. Целью этих исследований является решение таких важных и актуальных задач, как разработка высокоэффективных мембранных технологий, позволяющих снизить энергопотребление и нагрузку на окружающую среду процессов разделения сырой нефти и отработанного масла, а также минимизировать количество вредных отходов в результате переработки отработанного масла в полезные продукты с использованием альтернативных технологий.

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ НЕФТИ

К весьма перспективным направлениям фильтрационного разделения вязких сред следует отнести задачи фракционирования нефти. Так, журнал “Nature” выделил семь разделительных процессов “жизненно важных” для развития химической промышленности, развитие которых принесло бы существенные глобальные выгоды [1]. Первым в данном ряду обозначен процесс разделения нефти и нефтепродуктов. Нефть и природный газ являются главными источниками получения углеводородов, которые являются основным сырьем для производства нефтепродуктов, пластмасс

и полимеров. В качестве альтернативы дистилляции могут выступать способы разделения молекул в соответствии с их химическими свойствами или размером, в частности мембранная фильтрация. Отмечается, что мембранная фильтрация может быть на порядок более энергоэффективной и экологичной, чем дистилляция или другие термические методы [1].

Полимерные мембраны для разделения нефти

Впервые мембранную фильтрацию в качестве метода разделения вязких продуктов нефтяной промышленности применили для деасфальтизации и деметаллизации нефти в 1980-х годах. Так, Kutow и др. [3, 4] исследовали процесс фильтрации нефти канадской компании Muddale при температуре 60°C и трансмембранном давлении 1.5 МПа с использованием полисульфоновых мембран. Было показано, что фильтрация позволяет удалять N, S, Al, Cr, Cu, Ni, V и асфальтены из отработанного дизельного топлива, смазочного масла, сырой нефти, тяжелых масел или битума. Важно отметить, что разбавления нефти нефтью позволило снизить ее вязкость с 968 мПа с до приемлемых для фильтрации 10 мПа с.

Эта же группа канадских исследователей изучила ультрафильтрационное разделение растворов битума в легкой нефти [5]. Для этого испытания использовался битуминозный (нефтяной) песок среднего качества, добытый на месторождении компании Suncor в регионе Атабаска в Альберте (Канада). Лабораторные образцы плоских полисульфоновых мембраны были сформованы из растворов полимера в НМП с добавками поливинилпирролидона в качестве порообразователя. Для адаптации мембран к использованию в неводных средах, мембраны после отмывки в ледяной воде были последовательно выдержаны в 95% этаноле,

Размер задерживаемых компонентов, нм	1	10	100	1000	10000			
Молекулярная масса задерживаемых компонентов	100	200	1.000	10.000	20.000	100.000	500.000	
Разделительный процесс	Обратный осмос		Ультрафильтрация			Микрофильтрация		
		Нанофильтрация						

Рис. 1. Спектр фильтрационных процессов.

гексане и минеральном масле. В работе также использовались коммерческие плоские мембраны фирмы DDS (Дания) из поливинилиденфторида, полисульфона Udel и сульфонируемого полисульфона с молекулярной массой отсечения 6.000. Ультрафильтрационное разделение проводилось в режиме, когда рециркуляционный поток сырья в пять–десять раз превышал потока пермеата. Образец сырья, разбавленный 37% нефти, можно было фильтровать только до степени извлечения 46%, так как при этом вязкость сырья увеличивалась с 22 до 123 мПа с и дальнейшее разделение на использованном оборудовании не представлялось возможным. Хроматографический и ЯМР-анализы показали отсутствие асфальтенов в пермеате. Так как удаление асфальтенов позволяет снизить содержание тяжелых металлов [6], то использование мембранной фильтрации имеет перспективы в области переработки сырой нефти.

В работе [7] была сделана попытка отделения асфальтенов из различных проб нефти с содержанием асфальтенов 0–7.6% с помощью мембран из политетрафторэтилена (Gore-Tex) с размером пор 30 нм при температуре 80°C. Было показано, что в результате фильтрации не происходит изменение концентрации асфальтенов, из чего авторы сделали вывод, что размер агрегатов асфальтенов в исследованных нефтях менее 30 нм.

С целью фракционирования различных по размерам асфальтенов, исследователями из Французского института нефти (IFPEN) были изучены мембраны из полиэфирсульфона производства NADIR (Франция) с величиной молекулярной массы отсечения (MWCO) 20 кДа [8]. Было изучено разделение асфальтенов, полученных осаждением н-гептаном из вакуумного остатка арабской тяжелой нефти (Safaniya vacuum residue). Асфальтены растворяли в толуоле, после чего фильтровали. В результате были получены две отдельные фракции асфальтенов. В другой работе этой исследовательской группы, наряду с указанной выше ультрафильтрационной мембраной, была использована нанофильтрационная мембрана Starmem 240 из полиимида с величиной отсечения MWCO 0.4 кДа [9]. При ультрафильтрации (20 кДа, 10 атм, 25°C) была получена фракция фильтрата асфальтенов, содержащая мелкие агрегаты с максимум распределения в области 1000 г/моль (по полистиролу). Наиболее крупные агрегаты находились в ретентате. При этом концентрация асфальтенов в фильтрате была существенно снижена до уровня 1.7–7.8% от исходного их содержания в сырье. При нанофильтрации (0.4 кДа, 30 атм, 25°C) фракция фильтрата асфальтенов демонстрировала узкое молекулярно-массовое распределение с максимум в области 200–400 г/моль (по полистиролу).

В работе [10] был исследован процесс ультрафильтрационного выделения асфальтенов из

нефти и растворов нефти в толуоле с использованием ПАН мембран с различным размером пор от 4.6 до 27 нм. При фильтрации разбавленных толуолом растворов нефти (1 г/л) задерживающая способность таких мембран по асфальтенам составила $73 \pm 4\%$ и более 95%, если содержание нефти в растворе было 10 г/л или более. Показано, что после разделения растворов нефти при фильтрации толуола мембрана восстанавливала до 99% от исходной проницаемости, что говорит о высокой устойчивости мембраны к засорению.

Аналогичные исследования были проведены с использованием модифицированных ПАН мембран. Модификация мембран заключалась в добавлении в формовочный раствор различных углеродных частиц: оксида графена, наноалмазов и частиц активированного угля, полученных методом пиролиза порошка ПАН под воздействием ИК-излучения [11]. Показано, что добавление указанных углеродных частиц незначительно снижает средний размер пор мембран с 17 до 12–15 нм, что приводит к снижению проницаемости мембран по воде со 158 до 80.9–119.9 кг/(м² ч атм). При этом добавление частиц приводило к гидрофиллизации поверхности, что способствовало увеличению потока растворов нефти в толуоле в 2–3 раза по сравнению с ПАН мембраной. В то же время, добавление оксида графена и частиц активированного угля способствовало значительному усилению необратимого засорения мембраны, в то время как добавление наноалмазов не только позволило снизить общее засорение мембраны и повысить проницаемость по разделяемой смеси с 4.93 до 8.47 кг/(м² ч атм), но и позволяет восстанавливать более 96% потока чистого толуола. Задерживающая способность мембран с добавлением наноалмазов при фильтрации растворов нефти в толуоле 10 г/л составила 85–89%.

Весьма выдающимся результатом в области создания химически и термически стойких полимерных мембран стали нанофильтрационные мембраны из политриазола [12]. Плоские мембраны из политриазола с 10 нм селективным слоем были изготовлены с использованием классического метода NIPS и термической сшивки. Эффективность мембран оценивалась с использованием разбавленной сверхлегкой нефти Arab Extra Light в качестве исходной разделяемой смеси и толуола в качестве разбавителя. Рабочие характеристики мембран исследовались в ячейке тупикового режима фильтрации при давлениях от 2 до 5 бар и температурах 30 и 65°C. Поскольку селективность мембраны можно регулировать, контролируя условия сшивки, была предложена двухэтапная схема фракционирования. На первом этапе проводилось выделение более крупных молекул, таких как асфальтены, с использованием мембраны с более рыхлой структурой тонкого слоя.

Пермеат, полученный на первом этапе, использовался в качестве фильтруемого раствора на втором этапе фильтрации через мембрану с более высокой степенью сшивки. В результате более 90% углеводородов с числом атомов углерода ниже C_{10} были сконцентрированы в пермеате на втором этапе. Кроме того, были проведены эксперименты по фильтрации нефти без разбавления при температурах 90, 120 и 150°C под давлением 15 бар. Таким образом, в этом исследовании успешно применены оба основных подхода к снижению вязкости сырой нефти, а именно разбавление толуолом и повышение температуры. В обоих случаях мембраны продемонстрировали высокую эффективность разделения, что по мнению авторов открывает возможности интегрирования мембран в гибридные процессы для энергоэффективного фракционирования сырой нефти, например, гибридный процесс дистилляция–ультрафильтрация.

Керамические мембраны для разделения нефти

Канадские исследователи изучили разделение тяжелой нефти месторождения нефтеносных песков Колд-Лейк (Cold Lake heavy oil) фильтрацией при повышенных температурах через два типа керамических мембран с близким размером пор 0,1 мкм: асимметричная одноканальная трубчатая керамическая мембрана [2] и 19-канальная монолитная керамическая мембрана [13]. Ультрафильтрационное разделение в обоих случаях исследовалось на установке периодического действия с частичной рециркуляцией ретентата.

В работе [2] эксперименты проводились при трансмембранном давлении ~600 кПа, температурах 80–160°C и скоростях поперечного потока в диапазоне 2–10 м/с. Ультрафильтрация привела к быстрому засорению мембран, что значительно снизило поток пермеата, но увеличило задержание асфальтенов. Для мембраны с размером пор 0,1 мкм, температурой ультрафильтрации 120°C и потоком 7 м/с, массовый поток пермеата снизился на порядок с начального значения 660 кг/(м² день) до 60 кг/(м² день) после 6 ч ультрафильтрационного разделения. При этом задержание асфальтенов за тот же период увеличилось с < 1% до 80%. Полученные результаты позволили авторам заключить, что вначале загрязнение мембраны происходит по механизму сужения пор, а образование гелевого слоя становится важным ближе к концу исследованного временного цикла (6 ч). Схожие результаты были получены и при ультрафильтрации через 19-канальную монолитную керамическую мембрану [13]. Показано, что первоначальное загрязнение мембран происходит по механизму сужения пор, что приводит к снижению потока пермеата и увеличению задерживания асфальтенов. В дальнейшем сопротивление

загрязненной мембраны определяется образованием гелевого слоя на стенке мембраны, и, следовательно, размер пор мембраны оказывает незначительное влияние на поток пермеата и задержание асфальтенов в широком диапазоне размеров пор (0,1–1,4 мкм). При этом сопротивление гелевого слоя возрастает с увеличением концентрации асфальтенов в ретентате. Моделирование процесса показало, что скорость адсорбции/осаждения асфальтенов в порах мембраны с использованием модели 2-го порядка описывает данные лучше, чем модель 1-го порядка [14]. При этом молекулярный радиус асфальтена, оцененный как параметр модели, находился в диапазоне 3,8–14,2 нм в зависимости от диаметра пор мембраны.

Схожий результат был получен при фильтрации иранской сырой нефти с содержанием асфальтенов 1–10% через керамические мембраны с размером пор 50 и 200 нм при температуре процесса 75–190°C [15, 16]. Задержание асфальтенов составляло 60–87%. Показано, что увеличение температуры приводит к тому, что изначально наноразмерные агрегаты асфальтенов в результате нагревания слипаются в частицы микронного размера. В процессе фильтрации, крупные частицы постепенно оседают на поверхности мембраны, что приводит к образованию гелевого слоя, который существенно снижает производительность процесса.

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА

В последние годы существенно возрос интерес исследователей к разработке технологий вторичного использования отработанного смазочного масла. Так, Wenten и соавторы [17] на основании анализа научных публикаций за период 1997–2017 годы по тематике “waste engine oil” показали резкий рост числа публикаций, начиная с 2008 года. Не теряет важности данное направление исследований и за прошедший период (например, последние обзоры [18–28]). В 2017 году мировой рынок смазочных материалов оценивался примерно в 35,7 миллиона тонн [20]. По другим оценкам общая потребность в смазочных материалах в 2020 составляла 31 миллиона тонн, при этом мировой спрос на смазочные материалы оценивался в размере 37,4 миллиона тонн в 2023 [28]. Важно отметить, что динамика развития потребности в смазочных маслах различна в различных регионах мира. Так, с 2007 по 2017 годы спрос возрос в Азиатско-Тихоокеанском регионе с 35 до 43% мирового потребления смазочных масел, а в Северной Америке и Европе спрос наоборот снизился с 22 до 18% и с 23 до 19% [20]. Как правило, смазочное масло на 70–90% состоит из базового масла, а остальное – присадки [26].

В процессе эксплуатации смазочные масла теряют свои антифрикционные свойства, что приводит к образованию большого объема отходов. Отработанные смазочные масла считаются опасными отходами и оказывают огромное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Они содержат тяжелые металлы (например, Cr, Cd, As и Pb) и вредные химические соединения, такие как бензол, полихлорированный дифенил и полициклические ароматические углеводороды [23].

Кроме того, что отработанные смазочные материалы представляют серьезную опасность для окружающей среды, они являются ценным вторичным сырьем. В этой связи, отработанные масла должны быть собраны и переработаны в полезные продукты. За последние десятилетия было разработано множество способов переработки отработанных масел. Наиболее известными традиционными способами являются: (i) кислотно-глинистая обработка, (ii) вакуумная дистилляция, (iii) гидроочистка, (iv) экстракция–флокуляция с процессом адсорбции [26, 28]. Тем не менее приблизительно только 35% собранного отработанного масла перерабатывается в базовое масло; остальные 65% сжигаются в качестве замены угля (10%), используются в качестве мазута (45%) и других неизвестных продуктов (10%) [29]. В то же время, традиционные технологии переработки отработанных смазочных масел и их модернизированные варианты являются относительно дорогостоящими из-за высокого энергопотребления и вторичного загрязнения окружающей среды [17]. В качестве одного из альтернативных подходов исследуются перспективы использования мембранных технологий для микро- и ультрафильтрации отработанных масел [17–19].

Керамические мембраны для очистки масла

Для фильтрации отработанного масла при повышенных температурах чаще всего используют керамические мембраны. Так, в работе [30] изучалась регенерация отработанных трансформаторных и моторных масел на промышленных установках с помощью лабораторных образцов керамических мембран при рабочем давлении 0.4–0.6 МПа и температуре 50–80°C. В процессе эксплуатации поры мембраны существенно засорялись (забивались) компонентами фильтруемого масла. Это приводило к существенному снижению проницаемости в первые 3–4 часа работы при одновременном повышении селективности (степени регенерации). Проблему засорения удалось решить применением циклической регенерации мембран продувкой сжатым воздухом под давлением 0.6 МПа. При этом достигалось восстановление целевых характеристик мембран на уровне 85–90% после каждого цикла регенерации [30].

Обработка отработанного масла в режиме проточной фильтрации с использованием микрофильтрационных керамических мембран была изучена в работе [31]. Модуль на основе керамических трубчатых мембран был предоставлен компанией Tami Deutschland GmbH. Содержание золы в пермеате после его сжигания снизилось по меньшей мере на 65% по сравнению с исходным маслом. Прямая и обратная промывка мембран позволила частично восстанавливать фактор обогащения до 80% от первоначального значения.

Уникальное сочетание свойств керамических мембран – термическая стойкость и механическая прочность – успешно были реализованы с использованием сверхкритического CO₂ в качестве разбавителя для снижения вязкости отработанного масла и, как результат, увеличения потока через мембрану [32–35]. Была изучена регенерация отработанных масел и некоторых других высоковязких жидкостей методом проточной ультрафильтрации, усиленной добавлением сверхкритического CO₂. Было показано, что чем выше давление CO₂, тем ниже вязкость, а чем ниже температура, тем выше эффект снижения вязкости. Экспериментальная установка позволяла проводить исследования при давлениях и температурах до 200 бар и 150°C, поэтому выбор именно керамических мембран позволил работать в таких жестких условиях без разрушения мембран. Достижимое снижение вязкости позволяло в четыре раза увеличить эффективный поток пермеата. При этом задерживающая способность по металлам превышала 95% [34].

Лимитирующим фактором при ультрафильтрации вязких растворов, в том числе и отработанных масел, является образование слоя геля и осадка на поверхности мембраны. В работах [36, 37] представлены результаты исследования по моделированию данных процессов, раскрыты проблемы решения уравнений математических моделей и способов их преодоления путем использования принципов квазистационарности в пределах фиксированных отрезков времени и продольной координаты (метод микропроцессов). На основе разработанных моделей предложены методики по определению наиболее эффективных технологических режимов разделения подобных растворов.

В работе [38] исследован гибридный процесс коагуляции–ультрафильтрации отработанных моторных масел на трубчатых керамических мембранах. Отмечается, что коагуляция за счет агрегации частиц и органических веществ способствует образованию более пористого слоя осадка, что уменьшает закупорку пор и повышает эффективность фильтрации. Процесс фильтрации проводился в мембранном модуле, который состоит из одного трубчатого керамического элемента с размером пор 0.1–0.01 мкм. Трансмембранное давление поддерживали на уровне 0.1–0.5 МПа.

Эффективность гибридного процесса подтверждается составом и свойствами регенерированного масла: содержание металлов, снизилось в 2–5 раз, в составе практически отсутствуют асфальтеномолые продукты старения, а также снизилась вязкость и базовое число, указывающее на отделение отработанных вязких присадок от масла.

Полимерные мембраны для очистки масла

Использование полимерных мембран, особенно высокотемпературных полимерных мембран, имеет много существенных преимуществ по сравнению с дорогостоящими керамическими мембранами. В этой связи, ряд плоских и полуволоконных мембран, полученных на основе традиционных полимерных мембранных материалов, а именно полифениленсульфон (ПФС) [39], поливинилиденфторид (ПВДФ) [39, 40], полиакрилонитрил (ПАН) [39], полиимид (ПИ) [41], полипропилен (ПП) [42, 43], политетрафторэтилен (ПТФЭ) [44] были исследованы для переработки отработанного масла.

Так, в работе [39] три типа полуволоконных мембран, а именно ПФС мембрана с размером пор 0.1 мкм, ПВДФ с размером пор 0.1 мкм и ПАН с величиной молекулярного веса отсечения (Molecular weight cut-off – MWCO) 50 кДа, использовались для разделения отработанного смазочного масла. Фильтрацию проводили при температуре 40°C и давлении 0.1 МПа. Как и следовало ожидать, ультрафильтрационная мембрана ПАН демонстрировала более высокую степень очистки, чем микрофильтрационные мембраны ПФС и ПВДФ. Задерживающая способность мембраны ПАН составляла 99.6%. Анализ состава ретентата показал, что в основном задерживались ароматические соединения, являющиеся продуктами окисления и деструкции, а также частицы металлов, сажа и т. д.

Близкие значения производительности были получены в работе [43] при фильтрации отработанного моторного масла на полуволоконных ультрафильтрационных мембранах из ПП с размером пор 0.05 мкм. Полученные потоки пермеата для ПП-мембраны при рабочем давлении 1 бар и 50°C были соизмеримы с данными для ультрафильтрационной мембраны ПАН [39]. Анализ качества отработанного масла показывает, что полуволоконная ПП мембрана способна эффективно удалять загрязнения из отработанного моторного масла.

В литературе имеются также публикации по разработке термически стойких полимерных мембран для регенерации отработанного масла при повышенных температурах. Так, в работе [44] были разработаны армированные полуволоконные композитные мембраны ПТФЭ/графен, обладающие высокой термостойкостью. Сначала графен был нанесен на трубчатую оплетку из стекловолокна

диаметром 2.5 мм (согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)). После этого плоские мембраны из ПТФЭ, растянутые в двухосном направлении, были прижаты к поверхности армированной мембраны из графена с получением полуволоконной мембраны ПТФЭ/графен. Фильтрационные эксперименты проводились при температурах 60, 90, 120 и 150°C и в качестве сырья использовались смазочные материалы с добавлением частиц активированного угля для оценки разделительных характеристик мембран. Проницаемость мембран вначале существенно снижалась и затем стабилизировалась приблизительно через 12 часов фильтрационного эксперимента. При этом задерживание частиц активированного угля мембранами было стабильным и превышало 99%.

В работе [40] были исследованы композиционные плоские ультрафильтрационные мембраны из ПВДФ с добавками измельченных крупных частиц стекловолокна. Плоские мембраны из ПВДФ и ПВДФ-стекловолоконного композита были изготовлены методом инверсии фаз, индуцированного жидким осадителем (non-solvent induced phase separation – NIPS). Фильтрацию отработанного моторного масла проводили на установке проточного типа при давлении 4 бар и температуре 80°C в течение 60 минут. Задерживание металлов в композитной мембране было примерно таким же, как и в мембране ПВДФ. Кроме того, сравнение физико-химических свойств отработанного и отфильтрованного масла показало высокую степень регенерации для обеих мембран, однако индекс вязкости и температура вспышки оказались выше при использовании композитной ПВДФ-стекловолоконно мембраны.

В 2016 году компания New Logic Research Inc. опубликовала экономическую оценку эффективности процесса регенерации отработанного масла на примере разделительной системы V-SEP (Vibratory Shear Enhanced Process) на основе полимерной мембраны и показала, что данное производство является многообещающим и прибыльным [45]. На заводе используется один микрофильтрационный высокотемпературный модуль площадью 100 м², который способен перерабатывать более 20 000 галлонов отработанных смазочных масел всего за 1.75 дня. По качеству получаемый на заводе пермеат сопоставим с дизельным топливом морского класса или бункерным топливом. Однако остаются нерешенными вопросы недолговечности использования полимерных мембран и разработки эффективных способов их регенерации.

Важным фактором проницаемости и селективности процесса ультрафильтрации является свойство материала мембраны и его взаимодействие с разделяемым раствором. В работе [46] проведены исследования по разделению отработанных моторных минеральных масел на полимерных мембранах

из полиэфирсульфона, поливинилхлорида, полисульфонамида, полисульфона, фторопласта и керамических мембранах на основе Al_2O_3 . Отработанные масла марки М8 содержали асфальтено-смолистые примеси и продукты износа. Показано, что при одинаковом среднем размере пор всех мембран 0.03 мкм удельная производительность была различна и процесс запорупоривания пор протекал неодинаково. Наиболее эффективными оказались мембраны из фторопласта и керамики. Авторами сделан вывод о том, что изменение механизма загрязнения мембран связано с равномерностью распределения пор по размерам.

В работе [47] проводились исследования по оценке эффективности отечественных полимерных мембран “Владипор” для регенерации отработанных моторных масел после предварительной очистки от механических примесей на автотранспортных предприятиях. Была показана возможность применения полимерных мембран, имеющих наибольшую производительность и высокую степень селективности по отношению к органическим соединениям, коллоидным суспензиям примесей отработанного моторного масла. При этом самыми оптимальными параметрами обладали трубчатые мембраны БТУ-0,5/2 марок А-1, Ф-1, ПСА-1.

В работе [48] было исследовано разделение отработанного моторного масла с помощью ультрафильтрационных мембран, из сополимера поли(акрилонитрил-со-метилакрилата). Для фильтрации были использованы мембраны с размером пор 23 нм. В работе отработанное моторное масло разбавляли толуолом, а фильтрацию проводили в тупиковом режиме. В процессе фильтрации проницаемость мембраны снизилась с исходного значения 2.9 л/(м² ч атм), а затем стабилизировалась на уровне 0.75 л/(м² ч атм). Показано, что при промывке толуолом мембрана восстанавливала 79% исходной проницаемости, что свидетельствует о весьма привлекательной стойкости мембраны к необратимому загрязнению компонентами моторного масла. Анализ образцов до и после фильтрации показал, что при прохождении через мембрану из масла удалялись основные загрязняющие вещества включая продукты полимеризации и металлы (задерживание – 96.3%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ежедневно в мире перерабатывается около 90 миллионов баррелей сырой нефти, а мировой спрос на смазочные материалы оценивается в размере 37.4 млн тонн. В процессе эксплуатации смазочные масла теряют свои антифрикционные свойства, что приводит к образованию 2.7 млн тонн в год отработанного масла, которое относится к категории опасных отходов ввиду

негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду. В то же время, отработанные масла являются ценным вторичным сырьем и должны быть собраны и утилизированы. Однако только 35% собранного отработанного масла перерабатывается в базовое масло; остальные 65% сжигаются в качестве замены угля (10%), используются в качестве мазута (45%) и других неизвестных продуктов (10%). Перед научным сообществом стоит амбициозная задача разработки энергосберегающих мембранных технологий фракционирования сырой нефти и переработки отработанных смазочных масел. В большинстве исследований для этих целей используется ультрафильтрация, где разделение осуществляется без фазовых переходов и с меньшими энергозатратами по сравнению, например, с дистилляцией. Проблема высокой вязкости нефти и масел решается двумя путями: повышение температуры фильтрации и предварительное разбавление сырья. В первом случае используются керамические мембраны, а во втором – более дешевые полимерные мембраны. В качестве разбавителей исследуются нефтя, толуол и сверхкритический CO_2 . В отличие от нефти и толуола, в случае сверхкритического CO_2 ультрафильтрационные эксперименты проводились при высоких давлениях до 200 атм и температурах до 150°C, что потребовало использование не полимерных, а керамических мембран.

К сожалению, ультрафильтрация приводила к быстрому засорению как керамических, так и полимерных мембран, что значительно снижало поток фильтрата (пермеата), но увеличивало задерживание, например, асфальтенов. В ряде работ показано, что вначале засорение мембраны происходит по механизму сужения пор, а образование гелевого слоя становится важным ближе к концу фильтрационного эксперимента. В ближайшем сопротивлении загрязненной мембраны определяется образованием гелевого слоя на стенке мембраны, и, следовательно, размер пор мембраны оказывает незначительное влияние на поток пермеата и задерживание асфальтенов. При этом сопротивление гелевого слоя возрастает с увеличением концентрации асфальтенов в ретентате. Таким образом, лимитирующим фактором при ультрафильтрации вязких растворов – нефти и отработанного масла – является образование слоя геля и осадка на поверхности мембраны (эффект гелиевой поляризации). Проблему засорения удавалось решить применением циклической регенерации мембран продувкой сжатым воздухом или прямой и обратной промывкой мембран. Например, после разделения растворов нефти через плоскую ультрафильтрационную мембрану из полиакрилонитрила прямая промывка мембраны толуолом позволила восстановить до 99% ее исходной проницаемости. Тем не менее перспективы использования

ультрафильтрации для фракционирования растворов сырой нефти в толуоле продемонстрированы на примере полимерных мембран из политриазола с различной степенью сшивки (Science 2022). По мнению авторов, интегрирование мембран в гибридную схему дистилляция–ультрафильтрация для фракционирования сырой нефти может рассматриваться, как возможная перспектива снижения энергозатрат нефтепереработки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 24-63-00026.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sholl D.S., Lively R.P.* // Nature. 2016. V. 532. N 7600. P. 435–437.
2. *Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W.Y., Smith K.J.* // Fuel. 1997. V. 76. N 9. P. 821–828.
3. *Kutowy O., Guerin P., Tweddle T., Woods J.* // Proc. 35th Can. Chem. Eng. Conf. 1985. V. 1. – P. 241.
4. *Kutowy O., Tweddle T.A., Hazlett J.D.* // Patent № US4814088A United States.
5. *Sparks B., Hazlett J., Kutowy O., Tweddle T.* // American Institute of Chemical Engineers. 1990. V. 36. N 8.
6. *Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92. N 12. P. 1634–1648.
7. *Ching M.-J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C.,*
8. *Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.-P.* // Fuel Processing Technology. 2014. V. 119. P. 185–189.
9. *Marques J., Merdrignac I., Baudot A., Barré L., Guillaume D., Espinat D., Brunet S.* // Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles. 2008. V. 63. N 1. P. 139.
10. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.* // Мембраны И Мембранные Технологии. 2023. Т. 13. N 6. С. 521–534.
11. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева (Антошкина) А.Ю.* // Мембраны И Мембранные Технологии. 2023. Т. 13. N 4. С. 331–344.
12. *Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskyi S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P.* // Science. 2022. V. 376. N 6597. P. 1105–1110.
13. *Lai W.-C., Smith K.J.* // Fuel. 2001. V. 80. N 8. P. 1121–1130.
14. *Duong A., Smith K.J.* // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 1997. V. 75. N 6. P. 1122–1129.
15. *Ashtari M., Ashrafzadeh S.N., Bayat M.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2012. V. 82–83. P. 44–49.
16. *Ashtari M., Bayat M., Sattarin M.* // Energy & Fuels. 2011. V. 25. N 1. P. 300–306.
17. *Widodo S., Ariono D., Khoiruddin K., Hakim A.N., Wenten I.G.* // Environmental Progress & Sustainable Energy. 2018. V. 37. N 6. P. 1867–1881.
18. *Boadu K.O., Joel O.F., Essumang D.K., Ebuomwan B.O.* // Chemical Science International Journal. 2019. V. 26. N 4. P. 1–11.
19. *Ratiu S.A., Mihon N.L., Armioni M.D.* // Romanian Journal of Automotive Engineering. 2020. V. 26. N 2.
20. *Pinheiro C.T., Quina M.J., Gando-Ferreira L.M.* // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2021. V. 51. N 18. P. 2015–2050.
21. *Anisuzzaman S.M., Jumaidi M.H., Nasir N.N.M.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. V. 1195. No. 1. P. 012031.
22. *Islam M.S., Sanzida N., Rahman M.M., Alam M.D.* // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. 2021. V. 4. P. 100159.
23. *Sánchez-Alvarracín C., Criollo-Bravo J., Albuja-Arias D., García-Ávila F., Pelaez-Samaniego M.R.* // Recycling. 2021. V. 6. N 1. P. 10.
24. *Wang Y., Yang Q., Ke L., Peng Y., Liu Y., Wu Q., Tian X., Dai L., Ruan R., Jiang L.* // Fuel. 2021. V. 283. P. 119170.
25. *Ratiu S.A., Tirian G.O., Mihon N.L., Armioni M.D.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2022. V. 1220. N 1. P. 012034.
26. *Mandloi H., Thakur L.S.* // International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology. 2023. V. 11. N 6. P. 4368–4371.
27. *Nissar A., Hanief M., Mir F.Q.* // International Journal of Energy and Water Resources. 2023. V. 7. N 3. P. 453–464.
28. *Sarkar S., Datta D., Deepak K.S., Mondal B.K., Das B.* // Journal of Material Cycles and Waste Management. 2023. V. 25. N 4. P. 1935–1965.
29. *Kupareva A., Mäki-Arvela P., Murzin D.Y.* // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2013. V. 88. N 10. P. 1780–1793.
30. *Mynin V.N., Smirnova E.B., Katsereva O.V., Komyagin E.A., Terpugov G.V., Smirnov V.N.* // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2004. V. 40. N 5. P. 345–350.

31. *Psoch C., Wendler B., Goers B., Wozny G., Ruschel B.* // *Journal of Membrane Science*. 2004. V. 245. N 1. P. 113–121.
32. *Gourgouillon D., Schrive L., Sarrade S.* // *Environmental Science & Technology*. 2000. V. 34. N 16. P. 3469–3473.
33. *Gourgouillon D., Schrive L., Sarrade S., Rios G.M.* // *Separation Science and Technology*. 2000. V. 35. N 13. P. 2045–2061.
34. *Sarrade S., Schrive L., Gourgouillon D., Rios G.M.* // *Application to used oil regeneration. Separation and Purification Technology*. 2001. V. 25. N 1. P. 315–321.
35. *Rodriguez C., Sarrade S., Schrive L., Dresch-Bazile M., Paolucci D., Rios G.M.* // *Desalination*. 2002. V. 144. N 1. P. 173–178.
36. *Федосов С.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* // *Мембраны И Мембранные Технологии*. 2020. Т. 10. N 3. С. 177–189.
37. *Федосов С., Осадчий Ю., Маркелов А., Соколов А.* // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. N 6. С. 435–446.
38. *Fedosov S.V., Markelov A.V., Sokolov A.V., Osadchy Yu.P.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2022. V. 4. N 5. P. 297–305.
39. *Cao Y., Yan F., Li J., Liang X., He B.* // *Desalination and Water Treatment*. 2009. V. 11. N 1–3. P. 73–80.
40. *Rouzegari F., Sargolzaei J., Ramezani N.* // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. V. 0. N 0. P. 1–16.
41. *White L.S., Nitsch A.R.* // *Journal of Membrane Science*. 2000. V. 179. N 1. P. 267–274.
42. *Ariono D., Widodo S., Khoiruddin K., Wardani A.K., Wenten I.G.* // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. V. 395. N 1. P. 012018.
43. *Widodo S., Khoiruddin K., Ariono D., Subagjo S., Wenten I.G.* // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. V. 8. N 3. P. 103789.
44. *Zhu H., Chen K., Sun G., Zhao W., Jiang Q., Xiao C.* // *Journal of Water Process Engineering*. 2023. V. 55. P. 104163.
45. *New Logic Research – Innovative separation solutions since 1987.* – URL: <https://www.vsep.com/> (дата обращения: 04.10.2024).
46. *Федосов С.В., Блиничев В.Н., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58. N 8. С. 79–82.
47. *Морозов И.В., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* // *Аграрный вестник Верхневолжья*. 2014. N 3 (8). С. 25.
48. *Nebesskaya A., Kanateva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A.* // *Polymers*. 2024. №16. P. 2910.

Ultrafiltration Separation of Crude Oil and Waste Oil

A. P. Nebesskaya^{1,*}, A. V. Balynin¹, A. A. Yushkin¹, A. V. Markelov^{1,2}, V. V. Volkov¹

¹*A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russia*

²*Yaroslavl State Technical University (YSTU), 150023, Yaroslavl, Russia*

*e-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

Approximately 90 million barrels of crude oil are processed daily worldwide, with separation processes such as distillation accounting for 10–15% of global energy consumption. In this regard, the scientific community is faced with the ambitious task of finding alternative fractionation technologies that are not based on the volatility of individual components of complex liquid mixtures. The driving force of ultrafiltration is the pressure differential across the membrane, enabling separation without phase transitions and with significantly lower energy consumption compared to distillation. In recent years, there has been a growing interest in the development of membrane technologies for the purification and reuse of used lubricating oil. One of the key challenges in membrane filtration of oil and lubricants is their high viscosity. This review examines two approaches to reducing the viscosity of such systems: filtration at elevated temperatures and pre-dilution of the feedstock followed by filtration. A literature analysis revealed that in most cases, ultrafiltration with ceramic membranes is employed in the former approach, while the latter uses more cost-effective polymer membranes. Special attention in the review is given to the issues of membrane fouling and regeneration.

Key words: baromembrane separation, ultrafiltration, ceramic membranes, polymer membranes, crude oil, waste oil

УДК 66.081.3

ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕННЫХ ТРЕБОВАНИЙ К СТЕПЕНИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА КАПИТАЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВУХСТУПЕНЧАТЫХ МЕМБРАННЫХ УСТАНОВОК

© 2024 г. В. И. Соломахин

ООО “ЭйПиАй-Технолоджи”, 117246, Москва, Научный проезд, д. 17, подъезд 1, офис 14-4

e-mail: svi@api-tech.ru, 5174594@mail.ru

Поступила в редакцию 26.09.2024

После доработки 23.10.2024

Принята к публикации 28.10.2024

Рассмотрены последствия повышенных требований к степени извлечения гелия из гелийсодержащего природного газа на эффективность работы двухступенчатых мембранных установок на примере газа, близкого по составу к Ковыктинскому месторождению. При увеличении степени извлечения гелия $\geq 95\%$, наблюдается несоразмерный рост капитальных и эксплуатационных затрат. При этом ощутимо растут потери метана в составе “гелиевого концентрата”. Дополнительно, показана зависимость соотношения перепада давления в газоразделительных мембранах на эффективность работы мембранной установки, которая так же влияет на капитальные и эксплуатационные затраты. При малом влиянии нелинейных эффектов рекомендовано использовать в проникших через мембраны потоках (пермеате) давление 0.11–0.15 МПа абс. Рабочее давление в напорных каналах мембранных элементов фиксировалось на уровне в 10.0 МПа абс. Применение на второй ступени мембранной установки двух последовательных стадий газоразделения с разным использованием двух пермеатных потоков является более эффективным технологическим решением по основным характеристикам, чем с одностадийным мембранным блоком.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, гелийсодержащий природный газ, двухступенчатые мембранные установки, извлечение гелия, установка подготовки газа, многоступенчатая компрессорная станция, потери метана

DOI: 10.31857/S2218117224050089, EDN: MXKUAY

ВВЕДЕНИЕ

Единственным промышленным источником получения гелия являются месторождения гелийсодержащего природного газа (ГПГ). Основная составляющая баланса гелия в природных газах представлена в разных источниках, например в [1]. Там же делается прогноз о том, что наибольший интерес по рентабельности получения товарного гелия в России до 2030 года в большинстве случаев будут месторождения ГПГ с исходной концентрацией гелия $\geq 0.15\%$ об. По российской терминологии (ГОСТ Р 53521-2009): “гелийсодержащий природный газ: Природный газ, концентрация гелия в котором превышает 0.05 % об.”.

Однако это будет справедливо для тех случаев, где отсутствует промышленное производство СПГ. Например, на заводах СПГ в Алжире и Катаре

достаточно малая исходная концентрация гелия в компонентном составе природного газа ($\approx 0.04\%$). Но гелий вместе с азотом и малой долей водорода остается в газовой фазе как ценное и предварительно сконцентрированное сырье (азотно-гелиевый концентрат появляется как побочный, но полезный промежуточный продукт) для дальнейшей переработки.

В отсутствие промышленного производства СПГ в регионах добычи Восточной Сибири достаточно процесса подготовки ГПГ к транспорту по ТУ СТО Газпром 089-2010 для его транспортировки по магистральному газопроводу (МГ) с целью более глубокой переработки на Амурском газохимическом комплексе (ГХК), включая получение товарного гелия заданной чистоты в объемах, востребованных рынком. Потенциал по количеству гелия в составе ГПГ, поставляемого по

МГ “Сила Сибири”, является избыточным и его необходимо регулировать в зависимости от потребностей внешнего и внутреннего рынков, а так же от готовности и технической оснащенности Амурского ГХК производить требуемые объемы товарного гелия заданной чистоты. Некоторые вопросы данной задачи частично обсуждались, например, в работах [2, 3].

В рассматриваемом материале как раз анализируется эффективность некоторых решений в задаче извлечения и концентрирования избыточных объемов гелия с помощью сравнения нескольких схемных решений на базе технологии мембранного газоразделения и обоснованности выбора параметров эксплуатации применяемых мембранных элементов (МЭ), включая рассмотрение последствий от завышенных требований по степени извлечения целевого газа. Принципам мембранного газоразделения посвящено достаточно много книг, например [4, 5], а также большой объем научно-технических публикаций.

Двухступенчатая установка мембранного выделения гелиевого концентрата (УМВГК) Чаюдинского НГКМ в промышленном исполнении была внедрена с применением разных производителей МЭ и с наиболее простой технологической архитектурой. УМВГК применяется только для части подготовленного ГПГ (на байпасном отводе). Выбор в качестве технологического решения процессов газоразделения на базе мембранных технологий для ГПГ известен достаточно давно. Наибольшее внимание и развитие этих технологий было в США, что вероятно мотивировалось государственной поддержкой на основе закона “О гелии”. Так Конгрессом США в 1960 году были внесены существенные поправки в данный закон, который действовал с 1925 года. В результате появилось подземное хранилище для азотно-гелиевого концентрата на базе ранее выработанного гелийсодержащего месторождения в Клиффсайде с достаточно плотным и протяженным базальтовым куполом, что давало относительную герметичность подземного хранилища.

Из большого числа обоснованных технологических решений, где на первом этапе применяется мембранная установка по извлечению и концентрированию гелия из подготовленного ГПГ, а на втором этапе – последующая адсорбционно-криогенная переработка гелиевого концентрата приведем только один пример [6]. Целью является иллюстрация даты на примере патента США (заявлено в декабре 1964 года), чтобы показать давно известную и обоснованную комбинацию этих технологий.

Для ГПГ Чаюдинского НГКМ (возможно даже и для ГПГ Ковыктинского ГКМ) последующая адсорбционно-криогенная переработка гелиевого

концентрата не требуется, так как гелиевый концентрат закачивается обратно в недра этих месторождений в отдельно выбранные скважины. Данное решение на перспективу может сохранить в месторождениях часть ценного инертного газа в своем компонентном составе. В таком подходе на первый план выходит задача по минимизации затрат, как капитальных, так и эксплуатационных при сравнении разных технологических решений в классе двухступенчатых конфигураций мембранных установок, обоснованности требований по степени извлечения гелия и оптимизации выбора важных параметров эксплуатации самих МЭ с учетом их свойств.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЕЕ СПЕЦИФИКА

Целью является определение оптимальной степени извлечения гелия с учетом исходного состава ГПГ и его параметров. Подобным критерием может быть начало нелинейного роста капитальных вложений и энергозатрат при повышении с каждым дополнительным процентом требования по степени извлечения гелия (например, более 90%). Это более общая постановка задачи при разных концентрациях гелия в процессе оптимизации мембранной установки с требуемыми свойствами самих мембран.

Из класса двухступенчатых мембранных установок с одностадийным блоком мембранного газоразделения на первой ступени будем анализировать наиболее эффективный вариант из [7], принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Одностадийный мембранный блок (МБ) состоит из необходимого количества параллельно работающих МЭ с целью обеспечения заданной степени извлечения гелия, который формируется в составе проникшей через мембраны газовой смеси (в пермеате). В работе [7] сравнивались варианты двухступенчатых схем с одинаковыми требованиями по допустимой остаточной концентрации гелия в ретентате, поэтому выводы в данной статье будут дополнительными к рекомендациям уже сделанным в указанном источнике.

Для двухступенчатых мембранных установок характерно следующее:

- при извлечении гелия из основного потока ГПГ используется первая ступень и поэтому она наиболее капиталоемкая в составе всей мембранной установки в части мембранного оборудования и формирования основной энергетической нагрузки для межступенчатой компрессорной станции КС-1;

- при последующем концентрировании гелия из проникшего потока газа первой ступени с заданной степенью его извлечения используется уже вторая ступень.

Как правило, на первой ступени мембранной установки в большинстве случаев достаточно одностадийного мембранного газоразделения, поскольку:

– исходная концентрация гелия в ГПГ для ряда российских гелийсодержащих месторождений находится в диапазоне 0.10–0.60% моль;

– для полимерных полуволоконных мембран с асимметричной структурой доступен фактор разделения (селективность) по паре газов He/CH₄ на уровнях 80–120 и при высоких коэффициентах проницаемости самого гелия, например, представленные в [5] для мембранной продукции Ube.

Селективность по паре газов He/CH₄ ($\alpha_{\text{He/CH}_4}$) это отношение коэффициента проницаемости гелия к аналогичному коэффициенту проницаемости метана при одинаковых рабочих параметрах эксплуатации МЭ и в составе той же газовой смеси.

Под степенью извлечения (R–Recovery) целевой газовой компоненты при газоразделении для одностадийного мембранного блока понимается:

$$R = (C_p * Q_p) / (C_f * Q_f), \quad (1)$$

где C_p – концентрация компоненты в пермеатном потоке, % моль; Q_p – расход пермеата, приведенный к атмосферному давлению, нм³/ч;

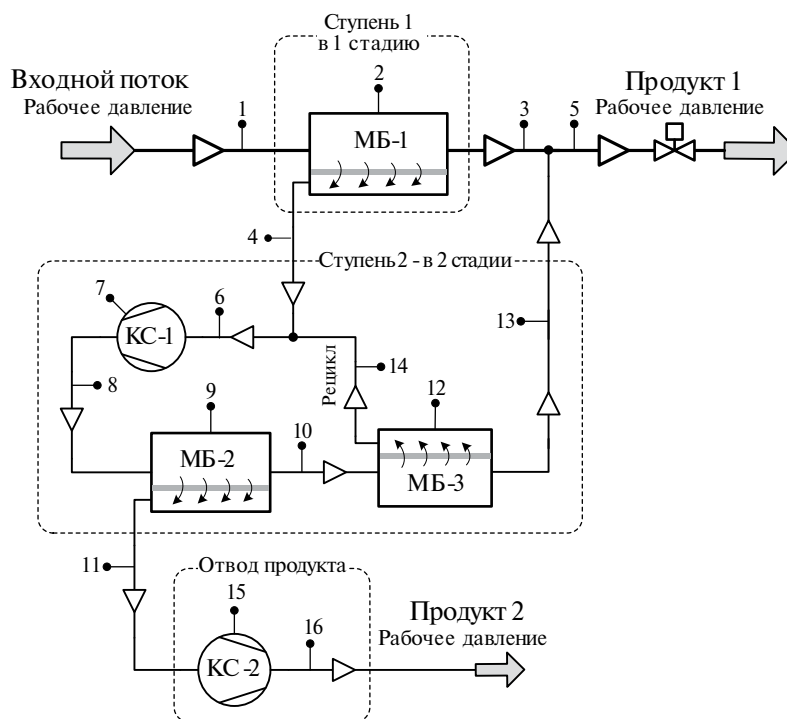


Рис. 1. Принципиальная двухступенчатая схема мембранного извлечения гелия и его концентрирования в соответствии с российским патентом [8], где 1 – трубопровод для подачи ГПГ при рабочем давлении, удовлетворяющий ТУ СТО Газпром 089-2010 и, прошедший тщательную фильтрацию от механических примесей; 2 – одностадийный мембранный блок МБ-1 из параллельно работающих МЭ; 3 – трубопровод отвода ретентата от МБ-1 с малым остаточным содержанием гелия; 4 – трубопровод пермеата низкого давления от МБ-1 с извлеченными газами; 5 – трубопровод для отвода объединенных двух газовых потоков (3 и 13) при рабочем давлении (от первой и второй ступеней) и с малым остаточным содержанием гелия как один из конечных результатов мембранного газоразделения – Продукт 1; 6 – трубопровод подачи газа на вход КС-1, после объединения двух пермеатных потоков низкого давления от МБ-1 и от МБ-3 с целью их сжатия до рабочего давления; 7 – многоступенчатая компрессорная станция КС-1 со вспомогательным оборудованием; 8 – трубопровод отвода сжатого потока газа из КС-1 для последующего газоразделения; 9 – одностадийный мембранный блок МБ-2 для реализации первой стадии газоразделения на второй ступени мембранной установки; 10 – трубопровод отвода ретентата от МБ-2 и его подачи в МБ-3 для последующей стадии газоразделения в составе второй ступени; 11 – трубопровод отвода пермеата от МБ-2 для формирования Продукта 2, который можно условно назвать “гелиевым концентратом”; 12 – одностадийный мембранный блок МБ-3 для реализации финальной стадии газоразделения для достижения требуемых итоговых результатов от второй ступени; 13 – трубопровод отвода ретентата от МБ-3 с малым остаточным содержанием гелия с его концентрацией, как и в ретентате от МБ-1 для объединения этих двух потоков; 14 – трубопровод отвода циркулирующего пермеата низкого давления от МБ-3 для последующей подачи совместно с пермеатом от МБ-1 на вход КС-1; 15 – многоступенчатая компрессорная станция КС-2 с целью восстановления начального рабочего давления у пермеатного потока от МБ-2 для корректной оценки суммарной удельной энергоёмкости всех процессов в двухступенчатой мембранной установке; 16 – трубопровод отвода гелиевого концентрата с рабочим давлением, как второго конечного продукта – Продукт 2 для принятия решения по его дальнейшему использованию.

C_f – концентрация компоненты во входном потоке ГПГ, % моль; Q_f – расход входного потока, приведенный к атмосферному давлению, $\text{нм}^3/\text{ч}$.

Другим важным параметром для одностадийного мембранного блока является величина коэффициента деления потока θ при обеспечении требуемой степени извлечения целевого газа. Он определяется как соотношение величины расхода пермеата к величине входного потока (расходы при атмосферном давлении):

$$\theta = Q_p / Q_f. \quad (2)$$

Важность этого параметра заключается в том, что он определяет основной вклад в затраты по капитальным вложениям для компрессоров и на величину их мощности с учетом соотношения давлений (над- и под мембранным пространством).

Вопрос повышенного требования к степени извлечения гелия, особенно на первой ступени мембранного газоразделения для одностадийного мембранного блока, не должен оставаться без анализа возможных негативных последствий. Малое увеличение требования по величине R_{He} , например, в диапазонах 85%–99% может оказать нелинейный рост требуемых капитальных и эксплуатационных затрат. Первой ступени достается основная нагрузка по входному потоку ГПГ да еще с не высокой концентрацией гелия. Вторая ступень по концентрированию извлеченного гелия будет уже работать с потоком в $\approx 20 \pm 5$ раз меньшим по его расходу и с повышенной входной концентрацией извлеченного

гелия. Кроме быстрых газовых компонент (БГК) таких как гелий, водород, пары воды, CO_2 , в пермеат МБ-1 будут попадать в относительно меньшей степени медленные газовые компоненты (МГК), например, азот, метан, этан и т.д. Однако высокая исходная концентрация метана в составе ГПГ будет оказывать еще свое влияние на доминирование в компонентном составе пермеатного потока, выходящего из МБ-1 по трубопроводу 4.

Для численного моделирования мембранного газоразделения в качестве примера взят прототип мембран со следующими значениями селективности к метану:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{He}/\text{CH}_4} &= 90; \alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4} = 80; \alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \\ &= 25; \alpha_{\text{N}_2/\text{CH}_4} = 1.25; \\ \alpha_{\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4} &= 0.5; \alpha_{\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4} = 0.25; \alpha_{\text{C}_{4+}/\text{CH}_4} = 0.12. \end{aligned}$$

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПОВЫШЕННЫХ ТРЕБОВАНИЙ К СТЕПЕНИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ

При дальнейшем анализе выберем ГПГ с компонентным составом, близким к группе Ковыктинских месторождений. В составе ГПГ, подготовленного по ТУ СТО Газпром 089-2010, включая тщательную фильтрацию от механических примесей, на входе в МБ-1, концентрация гелия для проведения численного моделирования выбрана $\approx 0.28\%$ моль. Компонентный состав входного потока для моделирования представлен в табл. 1.

Таблица 1. Результаты численных расчетов газоразделения ГПГ на первой ступени в МБ-1 при трех требованиях к степени извлечения гелия (85%, 90% и 98%)

Номера потоков	Входной поток 1	Поток 3 (Ретентат)	Поток 4 (Пермеат)	Поток 3 (Ретентат)	Поток 4 (Пермеат)	Поток 3 (Ретентат)	Поток 4 (Пермеат)
Давление, МПа абс.	10.0	10.0	0.15	10.0	0.15	10.0	0.15
Расходы потоков	100.0%	96.12%	3.88%	95.48%	4.52%	93.23%	6.77%
Компонентные составы, % моль							
Метан	91.34	91.490	87.621	91.486	88.254	91.437	89.999
Этан	4.85	4.950	2.366	4.967	2.387	5.024	2.450
Пропан	1.10	1.133	0.270	1.139	0.273	1.159	0.281
Бутаны ⁺	0.72	0.746	0.087	0.750	0.086	0.766	0.089
Гелий	0.28	0.044	6.133	0.029	5.576	0.006	4.053
Водород	0.05	0.009	1.061	0.006	0.972	0.002	0.718
Азот	1.62	1.608	1.926	1.605	1.939	1.595	1.970
CO_2	0.04	0.020	0.536	0.018	0.513	0.011	0.440
Степень извлечения гелия		85.0%		90.0%		98.0%	
Степень извлечения метана		3.72%		4.37%		6.67%	

Численное моделирование проводилось без учета нелинейных эффектов в режиме идеального вытеснения при организации противоточной конфигурации движения потоков внутри МЭ. Математическая модель расчетов аналогична методике, представленной в [9]. Задавалось три варианта по степени извлечения гелия: 85%, 90% и 98%.

Из сравнения результатов расчетов следует, что при стремлении обеспечить более высокую степень извлечения гелия в диапазоне 85%–98%:

- концентрация извлеченного гелия в пермеате от МБ-1 (поток 4), тем не менее, снижается за счет увеличения доли проникших МГК (в основном – метана);

- величина потока 4 возрастает на 74.4% при повышении степени извлечения гелия с 85% до 98% по тем же причинам, что однозначно негативно скажется на капитальных вложениях в компрессор КС-1, а также потребует ощутимо повысить его мощность, и это только из-за вклада увеличения расхода пермеата от МБ-1;

- остается еще открытым вопрос по необходимости повышения капитальных вложений для

МБ-1 (по количеству МЭ) при требовании повысить степень извлечения гелия более 90%, например, переходя в диапазон 95%–99%.

Более детальный анализ по результатам численного моделирования в расчетах процессов газоразделения исходного ГПГ, параметров работы одностадийного МБ-1 и характеристик применяемых мембран, представлен на рис. 2.

Из графических зависимостей на рис. 2 однозначно следует, что основной вклад в капитальные и энергетические затраты формирует доля проникшего метана. Нелинейный рост явно проявляется при требовании степени извлечения гелия > 90%.

Основные выводы и рекомендации для рассмотренного примера с применением одностадийного МБ-1 в составе первой ступени следующие:

- ограничить требование по степени извлечения гелия уровнем до 90;

- при достаточно веском обосновании допустим диапазон требований 90–93%;

- крайне нежелательным является требование – не менее 95%.

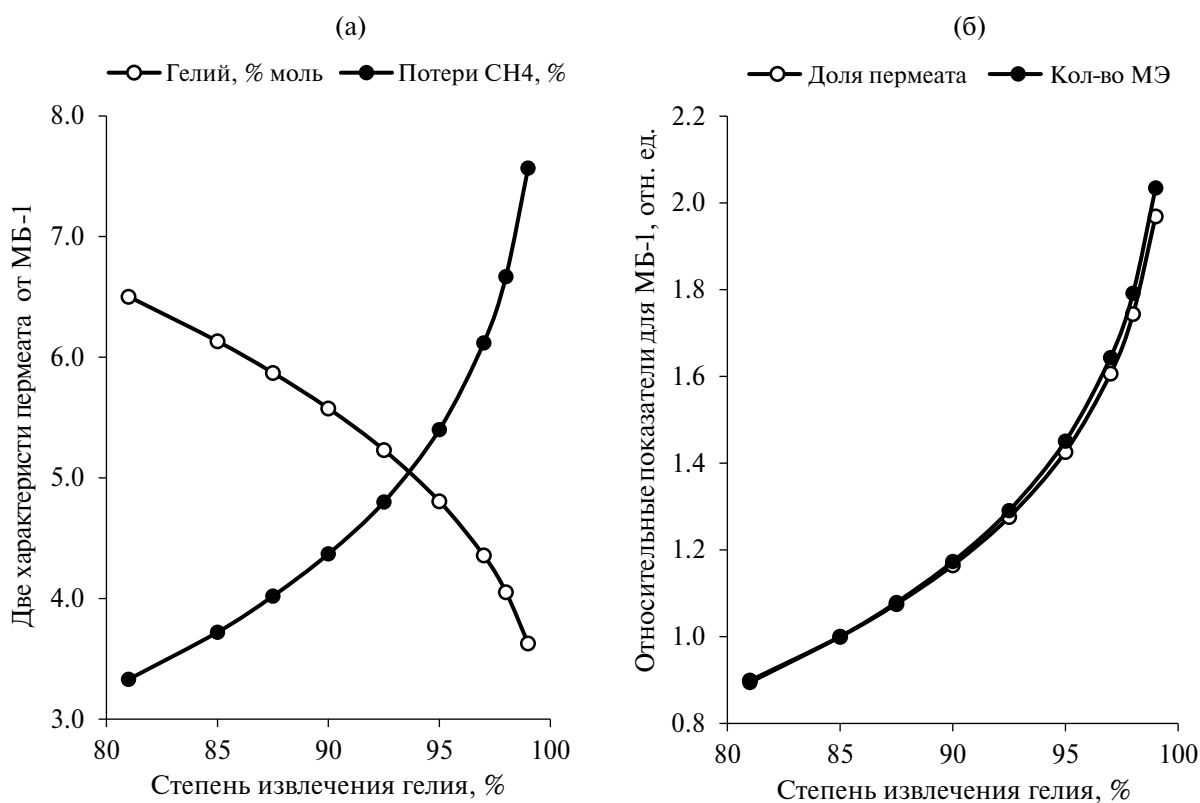


Рис. 2. Наиболее характерные зависимости последствий повышенных требований к степени извлечения гелия для МБ-1 на первой ступени установки, где а) график снижения концентрации извлеченного гелия в потоке пермеата МБ-1 за счет увеличения доли проникшего/потерянного метана при требовании увеличить степень извлечения гелия более 90% и, тем более, при требовании – более 95%; б) графики относительных показателей (нормировано на значения при 85% степени извлечения гелия) в увеличении расхода пермеата МБ-1 и в увеличении капитальных вложений по требуемому количеству МЭ.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ДАВЛЕНИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ МБ-1

В приведенном анализе использовалось рабочее давление в 10.0 МПа абс., а в области пермеата 0.15 МПа абс. Требуется учитывать не разницу в этих давлениях, а особо обратить внимание на соотношение этих давлений. При заданной степени извлечения гелия в МБ-1 на уровне 90% и фиксированном давлении в над-мембранном пространстве на уровне 10.0 МПа абс. будем менять давление в пермеате МБ-1 в диапазоне 0.11÷0.30 МПа абс. Результаты численного анализа при таких изменениях показаны на рис. 3.

Нагрузка на КС-1 по расходу пермеата увеличивается на 35% при повышении давления пермеата с 0.15 МПа абс. до 0.30 МПа абс. Дополнительно, требуемое количество МЭ в составе МБ-1 придется увеличить на 40% для обеспечения заданной степени извлечения гелия в 90%. К соотношению давлений на МЭ следует относиться особенно внимательно из-за проиллюстрированных негативных последствий. Если характеристики применяемых полимерных полволоконных мембран позволяют

стабильно работать на перепаде давлений в 10.0 МПа при 30–50°C, то целесообразнее в пермеатной области оставаться при давлениях 0.11–0.15 МПа абс. Увеличение требуемого коэффициента компримирования пермеата низкого давления будет с запасом компенсироваться снижением расхода пермеата на входе в КС-1, что не приведет к увеличению его мощности.

Стоит отметить, что некоторые полимерные полволоконные мембраны не выдерживают высокие перепады давлений особенно при повышенных температурах, кроме того, при увеличении давления, газоразделительные свойства мембран могут изменяться нелинейным образом, как, например, представлено в [10]. Применяемая численная модель газоразделения, как отмечалось выше, не учитывает подобные или иные нелинейные эффекты. Однако значения селективностей могут быть взяты из экспериментального тестирования МЭ на стендовых испытаниях при планируемых параметрах их эксплуатации. Минимизация влияния нелинейных эффектов при повышенных давлениях является важной, но отдельной темой. Таким образом, сохраняя рекомендации по режиму давлений, перейдем к анализу второй ступени.

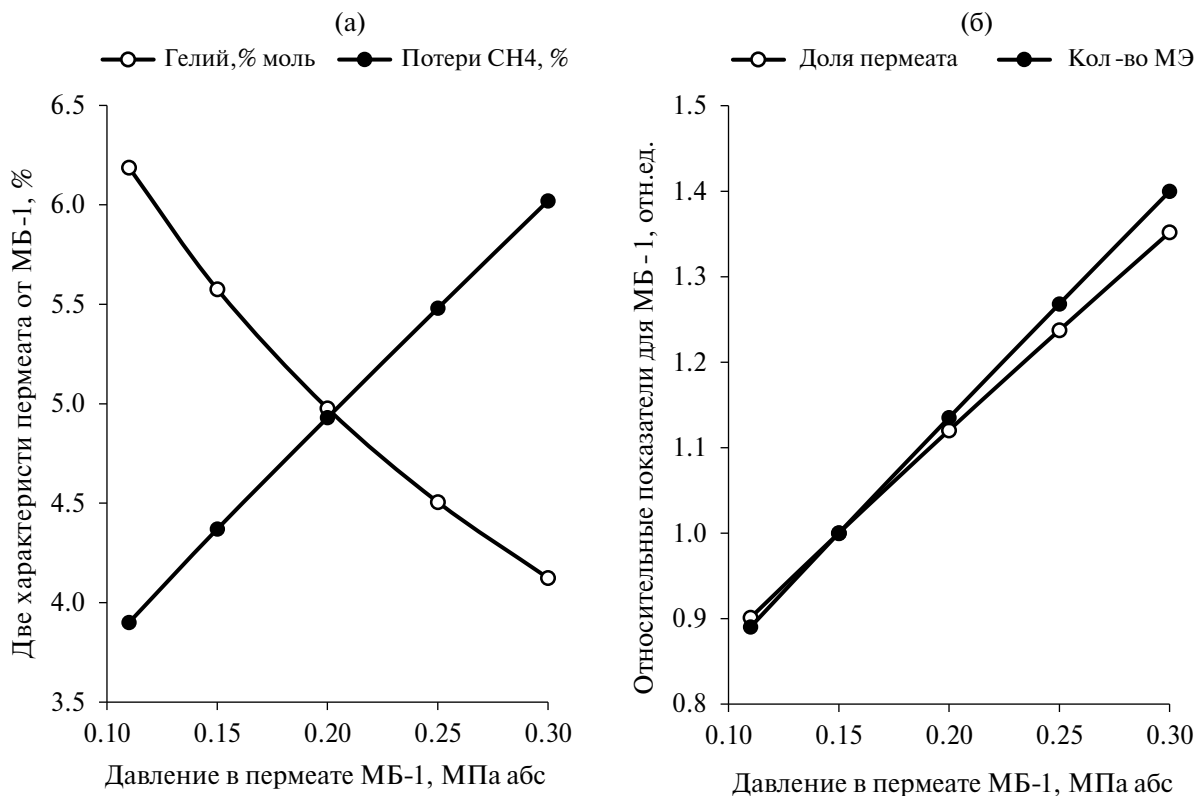


Рис. 3. Графики зависимостей от изменений соотношений давлений на МЭ в составе МБ-1 при обеспечении одинаковой степени извлечения гелия в 90%, где а) график снижения концентрации извлеченного гелия в потоке пермеата МБ-1 за счет увеличения доли проникшего/потерянного метана; б) графики относительных показателей (нормировано на значения при давлении пермеата 0.15 МПа абс.) по влиянию на величину доли пермеата θ_1 и по аналогичным изменениям капитальных вложений в количество МЭ для МБ-1.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕННОГО ГЕЛИЯ С ПОМОЩЬЮ ВТОРОЙ СТУПЕНИ

Для второй ступени будут совсем иные начальные условия по расходу и компонентному составу исходной газовой смеси. Кроме того, остаточная величина концентрации гелия на выходе газа второй ступени (в потоке 13) должны быть не более чем остаточная концентрация гелия на выходе первой ступени (в потоке 3), то есть $\approx 0.029\%$ моль. В процессе численной оптимизации процессов газоразделения на второй ступени могут быть определены коэффициенты деления потоков для МБ-2 и МБ-3 как θ_2 и θ_3 соответственно. Суммарный коэффициент деления потока θ_{2+3} для второй ступени из двух стадий (МБ-2 + МБ-3) определяется алгебраическим выражением:

$$\theta_{2+3} = Q_{11} / Q_4 = \theta_2 / (1 - \theta_3(1 - \theta_2)). \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что при стремлении к нулю значения θ_3 , физически это означает ликвидацию второй стадии (МБ-3), происходит вырождение второй ступени в одностадийную конфигурацию — как частный случай, который показан на рис. 4. Такой “усеченный” вариант исполнения второй ступени в виде одностадийного

мембранного блока известен и он соответствует другому российскому патенту [11].

Данное технологическое схемное решение даже реализовано в крупнотоннажном промышленном исполнении. Снижение эффективности такого решения состоит в том, что придется примерно в 150–200 раз снизить концентрацию гелия в одну стадию на МБ-2*. Остаточная концентрации гелия в потоке ретентата МБ-2* (трубопровод 24) не должна превышать 0.029% моль для последующего объединения с потоком ретентата МБ-1 (трубопровод 3). Это потребует в МБ-2* реализовать степень извлечения гелия $\approx 99.6\%$ со всем набором ожидаемого негатива, как было показано выше на примере первой ступени.

Для численных расчетов второй ступени в две стадии из МБ-2 и МБ-3, как основного варианта схемного решения, представленного на рис. 1, используем полимерные мембраны с теми же газоразделительными свойствами. На первой ступени выбран вариант со степенью извлечения гелия с уровнем 90%, а соотношение давлений на всех МЭ принято везде одинаковым 10.0 : 0.15. Численное моделирование газоразделения всей мембранной установки проводилось аналогично первой ступени без учета нелинейных эффектов.

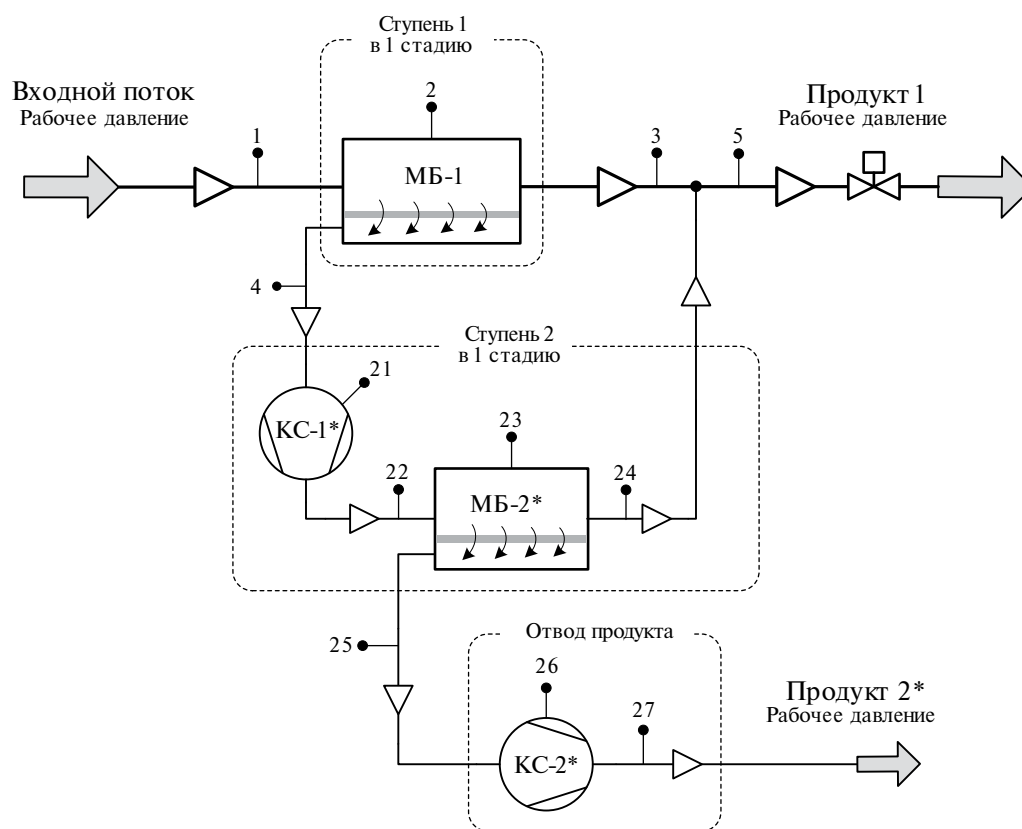


Рис. 4. Принципиальная двухступенчатая схема мембранного извлечения гелия и его концентрирования с “усеченным” исполнением второй ступени [11].

Соотношение МЭ в составах МБ-2 и МБ-3 выбрано $\approx 1 : 2$, то есть в составе МБ-3 используется в два раза больше МЭ, чем в МБ-2. Наличие МБ-3 является важным звеном для концентрирования извлеченного гелия. Результаты расчетов показаны в табл. 2.

Циркулирующий по трубопроводу 14 поток пермеата от МБ-3 добавляется к потоку пермеата от МБ-1 в режиме обогащения по гелию. Дополнительная нагрузка для КС-1 по увеличению величины расхода поступающего газа составляет $\approx 7.28\%$ относительно величины расхода пермеата МБ-1. Однако одновременно снижаем нагрузку для КС-2 из-за уменьшения величины расхода пермеатного потока от МБ-2. Суммарная нагрузка на входе для двух компрессоров по величине расходов составит:

$4.520\% + 0.329\% + 0.439\% = 5.288\%$ от величины входного потока ГПГ.

Применение двух последовательных стадий газоразделения на второй ступени, в отличие от ее “усеченного” варианта, минимизирует степень извлечения (потерь) метана до 0.133% и, тем самым, повышает концентрацию извлеченных БГК (гелия, водорода, CO_2) в составе Продукта 2. Соотношение требуемого количества МЭ в составах МБ-1/(МБ-2+МБ-3) прогнозно составляет $\approx 33/(1+2)$, то есть на второй ступени требуемое суммарное количество МЭ примерно в 11 раз меньше, чем в составе МБ-1. Отметим, что степень извлечения гелия только для МБ-3 в диапазоне $95\text{--}98\%$,

может быть обоснована, так как пермеат МБ-3 не выводится из схемы, а циркулирует внутри второй ступени. Рекомендуется формировать пермеат МБ-3 с более высокой концентрацией гелия, чем в пермеате МБ-1, создавая режим обогащения по гелию. Это уменьшает потери метана в составе гелиевого концентрата, повышая концентрацию извлеченного гелия в нем.

Расчетные показатели по эффективности работы двухступенчатой мембранной установки, представленной на рис. 1, получены:

- для выбранного компонентного состава ГПГ (аналог Ковыктинского ГПГ);
- при заданных газоразделительных свойствах мембранной продукции;
- для рекомендованной степени извлечения гелия в МБ-1 на уровне $\approx 90\%$;
- при не высоком давлении пермеатных потоков – 0.15 МПа абс.;

Для сравнения рассчитаем процесс газоразделения в “усеченной” версии двухступенчатой мембранной установки, представленной на рис. 4. Для этого:

- немного повысим требование по степени извлечения гелия с 90 до 95% ;
- аналогично, давление в пермеате поднимем с 0.15 до 0.20 МПа абс.

Суммарная нагрузка на входе для двух компрессоров по величине расходов потоков для сжатия

Таблица 2. Результаты расчетов извлечения гелия и последующего его концентрирования для двухступенчатой установки, представленной на рис. 1

Номера потоков	Входной поток 1	Поток 3	Поток 4	Продукт 1 поток 5	Поток 14 (рецикл)	Продукт 2 поток 16
Давление, МПа абс.	10.0	10.0	0.15	10.0	0.15	10.0
Расходы потоков	100.0%	95.480%	4.520%	99.561%	0.329%	0.439%
Компонентные составы, % моль						
Метан	91.34	91.486	88.254	91.620	76.795	27.705
Этан	4.85	4.967	2.387	4.870	1.049	0.366
Пропан	1.10	1.139	0.273	1.105	0.060	0.021
Бутаны +	0.72	0.750	0.086	0.723	0.010	0.003
Гелий	0.28	0.029	5.576	0.029	12.958	57.192
Водород	0.05	0.006	0.972	0.006	2.749	9.936
Азот	1.62	1.605	1.939	1.624	2.100	0.,767
CO₂	0.04	0.018	0.513	0.023	4.279	4.010
Суммарная степень извлечения гелия, %						89.576%
Суммарная степень извлечения водорода, %						87.148%
Суммарная степень извлечения/потерь метана, %						0.133%

Таблица 3. Результаты расчетов извлечения гелия для “усеченной” версии двухступенчатой установки, представленной на рис. 4

Номера потоков	Входной поток 1	Поток 3	Поток 4	Поток 24	Продукт 2* Поток 25	Продукт 1 Поток 5
Давление, МПа абс.	10,0	10,0	0,20	10,0	0,20	10,0
Расходы потоков	100.0%	93.852%	6.148%	5.263%	0.885%	99.115%
Компонентные составы, % моль						
Метан	91.34	91.447	89.694	94.753	59.636	91.623
Этан	4.85	5.008	2.444	2.713	0.839	4.886
Пропан	1.10	1.154	0.281	0.319	0.049	1.110
Бутаны +	0.72	0.761	0.089	0.104	0.008	0.726
Гелий	0.28	0.015	4.327	0.015	29.973	0.015
Водород	0.05	0.003	0.761	0.004	5.256	0.003
Азот	1.62	1.598	1.962	2.020	1.602	1.620
СО ₂	0.04	0.014	0.442	0.072	2.637	0.017
Суммарная степень извлечения гелия, %					94.753%	
Суммарная степень извлечения водорода, %					93.047%	
Суммарная степень извлечения/потерь метана, %					0.578%	

составит для “усеченного” варианта двухступенчатой схемы:

$6.148\% + 0.885\% = 7.033\%$ от величины входного потока ГПГ.

Нагрузка для компрессоров по расходам потоков увеличилась с 5.288% до 7.033%, что потребует использовать более высокие по мощности компрессорные агрегаты. При этом потери метана в составе гелиевого концентрата выросли в 4.34 раза: вместо 0.133% теряется 0.578% чистого метана от его исходного количества. Количество дополнительно теряемого метана более чем достаточно [8] для энергетических приводов двух компрессорных станций в составе всей мембранной установки. Капитальные вложения в требуемое количество МЭ для рассмотренного варианта “усеченной” схемы возрастут на $\approx 40\%$. Такие негативные последствия получены:

- при переходе на технологическую схему по “усеченному” варианту;
- при повышении требования по степени извлечения гелия с 90 до 95%;
- при увеличении давления пермеатных потоков с 0.15 до 0.20 МПа абс.

При малом содержании в магистральном ГПГ кислых газов (СО₂ и Н₂S) и низкой доли газообразных углеводородов С₃₊, обычной математической модели мембранного газоразделения без учета нелинейных эффектов показывают близкие к экспериментальным показателям результаты, особенно

при сравнении разных вариантов в относительных единицах (лучше/хуже в процентах).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двухступенчатая мембранная установка извлечения гелия из ГПГ по патенту РФ [8] имеет ряд преимуществ: по эффективности, ресурсосбережению, удельной энергоёмкости и капитальным вложениям, чем в варианте по патенту РФ [11], во всяком случае, по прогнозным результатам расчетов в относительных единицах.

Оптимизацию соотношения давлений следует соотносить с величиной селективности целевой газовой компоненты к метану. Для рассмотренного примера величина давления в пермеатах рекомендуется поддерживать в интервале 0.11–0.15 МПа абс. Если свойства полимерных мембран позволят снизить давление в пермеате до атмосферной величины, то положительный эффект будет еще более выраженным. Обоснованное требование по степени извлечения гелия на первой ступени мембранной установки (в одну стадию) для высокоселективных полволоконных мембран находится на уровне $\approx 90\%$. Это значение соответствует снижению концентрации гелия в над-мембранном пространстве МЭ первой ступени примерно в 10 раз. Исключением может быть ГПГ с повышенной концентрацией гелия (0.50–0.60% моль), где при корректном обосновании, степень извлечения гелия можно выбрать в диапазоне

90–93%. В противном случае прогнозируется нелинейный рост капитальных и эксплуатационных затрат с ощутимым увеличением потерь метана в составе гелиевого концентрата.

Корректирующие поправки к результатам любых расчетов в каждом случае целесообразно делать на основе экспериментального тестирования промышленных МЭ при планируемых параметрах их эксплуатации и с учетом их ограничений по потребительским свойствам, которые заранее должны быть проанализированы. Тестирование желательно проводить при аналогичном компонентном составе ГПГ, фиксируя наличие или отсутствие степени влияния нелинейных эффектов для применяемой структуры полимеров в МЭ. Ресурсные испытания работы прототипа мини установки будут весьма полезны для анализа стабильности ее работы во время пробной эксплуатации в аналогичных условиях.

Отдельная благодарность от автора за обсуждение выводов и рекомендаций по материалам настоящей статьи: Каграманову Г.Г., профессору, д.т.н., зав. кафедрой мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якуцени В.П. Сырьевая база гелия в мире и перспективы развития гелиевой промышленности // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2009 (4). С.1–24.
2. Голубева И.А., Настин А.Н., Соломахин В.И., Павловский В.В. Гелий в России сегодня: проблемы и пути решения // Газовая промышленность. 2021. № 4 (815). С. 70–78.
3. Голубева И.А., Настин А.Н., Соломахин В.И., Павловский В.В. Мембранные технологии извлечения гелия из природных газов, перспективы развития Российской гелиевой промышленности // Газовая промышленность. 2021. № 5 (816). С. 20–26.
4. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. С. 344
5. Richard W. Baker. Membrane technology and applications. Wiley; 3rd edition, 2012 – 590 p.
6. US Patent 3 324 626 A. Grant 1967/06/13, Priority 1964/12/03. T. Dresser and al. Process for recovery of Helium.
7. Соломахин В.И. Технологический способ оптимизации интегрального ресурсо- и энергосберегающего фактора в задаче мембранного извлечения гелия из подготовленного природного газа высокого давления // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 1. С. 38–46. DOI: 10.1134/S2218117218060081.
8. Патент № 145348 Российская Федерация, МПК В01D 63/00 (2006.01), В01D 53/22 (2006.01). Установка мембранного разделения газовой смеси высокого давления: № 2014122480/05: заявл. 04.06.2014 г.; опубл. 20.09.2014 г. / Соломахин В.И.; заявитель ДОО ЦКБН ОАО “Газпром”.
9. Лагуницов Н.И., Курчатова И.М., Карасева М.Д., Соломахин В.И. Оценка эффективности применения мембранных технологий для извлечения гелия из природного газа при повышенных давлениях // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. №4, С. 272–279. <https://doi.org/10.1134/S2218117214040051>
10. Каграманов Г.Г., Гуркин В.Н., Фарносова Е.Н. Влияние растворимости газов на эффективность мембранных процессов, на примере разделения смесей He/CH₄ и CO₂/CH₄ // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 4, С. 249–256. <https://doi.org/10.1134/S2218117220040069>
11. Патент № 114423 Российская Федерация, МПК В01D 53/00 (2006.01), В01D 63/02 (2006.01). Установка очистки природного газа высокого давления от гелия: № 2011145825/05: заявл.11.11.2011г.; опубл. 27.03.2012г. / Гулянский М.А., Докучаев Н.Л., Котенко А.А. и др.; заявители: ЗАО “Грасис”, ООО “Газпром развитие”.

Impact of Increased Helium Recovery Requirements from Natural Gas on Capital and Operational Performance of Two-Stage Membrane Equipment

V. I. Solomakhin

API-Technology LLC, Moscow, Russian Federation

e-mail: svi@api-tech.ru, 5174594@mail.ru

The article discusses consequences of increased requirements for the degree of helium recovery from helium-containing natural gas on the efficiency of two-stage membrane system are considered on the example of composition gas of the Kovykta field. With an increase in the degree of helium recovery $\geq 95\%$, there is a disproportionate increase in capital and operating costs. At the same time, methane losses in the composition of the “helium concentrate” are increasing. With a low influence of nonlinear effects, it is recommended to use a pressure 0.11–0.15 MPa abs. of the permeate gas. Use of two successive steps of gas separation at the second stage with different use of two permeated streams is a more effective technological solution for all basic characteristics than the version with a single-stage membrane block.

Keywords: membrane gas separation, helium-containing natural gas, two-stages membrane equipment, helium removal, gas treatment unit, multi-stages compressor system, methane losses