

ISSN 2218-1172

Том 14, Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2024



МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



СОДЕРЖАНИЕ

Том 14, номер 6, 2024

Получение мембран из СВМПЭ методом термически индуцированного фазового распада:
влияние условий удаления растворителя на структуру и свойства

*А. В. Баско, М. Ю. Юров, Т. Н. Лебедева, И. В. Новиков, А. А. Юшкун, А. В. Волков,
К. В. Почивалов*

445

Транспортные характеристики перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных
кислым фосфатом циркония

*И. В. Фалина, Е. Е. Мещерякова, К. М. Ляпинев, К. С. Демиденко,
Е. В. Тицкая, С. В. Тимофеев, Н. А. Кононенко*

453

Проницаемость водорода через поверхностно модифицированные $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ мембранны

П. Д. Пушанкина, А. И. Симонов, С. С. Джимак, И. С. Петриев

462

Влияние присутствия тетрагидрофурана в смешанном растворителе на разделительные
свойства мембран из сополимера поли(акрилонитрил-со-метилакрилата)

*А. П. Небесская, Ю. В. Шворобей, А. В. Балынин, А. Ю. Канатьева,
А. А. Юшкун, А. В. Волков*

472

Влияние титаносиликатного минерала натисит на газотранспортные свойства сополиимида Р84

*А. Е. Мухин, Г. А. Погоцкая, Е. Б. Лодонова, И. С. Курындин, В. Н. Яковенчук,
Г. О. Калашникова, А. Ю. Пулялина*

484

Селективное предельное концентрирование растворов электролитов с одно- и двухзарядными
катионами

*Н. О. Ковальчук, А. А. Миненко, Н. А. Романюк, Н. В. Смирнова,
С. А. Лоза, В. И. Заболоцкий*

493

Влияние pH питающего раствора на эффективность электродиализного извлечения тартратов

О. А. Юрченко, К. В. Солонченко, Н. Д. Письменская

503

Очистка отработанных дезактивирующих растворов электролитно-плазменной полировки
от радионуклида Cr(III) с использованием ультрафильтрационных мембран

*В. В. Торопова, А. М. Зарубо, Д. А. Казимирский, А. В. Радкевич, П. К. Нагула,
А. В. Бильдюкевич, Т. А. Глевицкая*

517

Разложение и концентрирование подшламовых вод методом мембранныго электролиза

Н. В. Васюнина, И. В. Дубова, К. Е. Дружинин, Т. Р. Гильманшина, О. Ю. Шубкина

527

Contents

Vol. 14, No. 6, 2024

Preparation of UHMWPE Membranes via Thermally Induced Phase Separation:
Effect of Solvent Removal Conditions on Structure and Properties

*A. V. Basko, M. Yu. Yurov, T. N. Lebedeva, I. V. Novikov, A. A. Yushkin,
A. V. Volkov, K. V. Pochivalov*

445

Transport Properties of MF-4SK Perfluorinated Membranes Modified with Zirconium Hydrogen Phosphate

*I. V. Falina, E. E. Meshcheryakova, K. M. Lyapishev, K. S. Demidenko, E. V. Titskaya,
S. V. Timofeev, N. A. Kononenko*

453

Hydrogen Permeability through Surface-Modified $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ Membranes

P. Pushankina, A. Simonov, S. Dzhimak, I. Petriev

462

Effect of Tetrahydrofuran as a Co-Solvent on the Separation Properties
of Poly(Acrylonitrile-Co-Methylacrylate) Copolymer Membranes

A. P. Nebesskaya, Y. V. Shvorobey, A. V. Balynin, A. Y. Kanatieva, A. A. Yushkin, A. V. Volkov

472

Effect of Titanium Silicate Mineral Natisite on Gas Transport Properties of Copolyimide P84

*A. E. Mukhin, G. A. Polotskaya, E. B. Ladanova, I. S. Kuryndin, V. N. Yakovenchuk,
G. O. Kalashnikova, A. Y. Pulyalina*

484

Selective Limiting Concentration of the Electrolyte Solutions with Singly and Doubly Charged
Cations

N. O. Kovalchuk, A. A. Minenko, N. A. Romanyuk, N. V. Smirnova, S. A. Loza, V. I. Zabolotsky

493

Effect of Feed Solution pH on the Electrodialysis Performance in Tartrates Recovery

O. A. Yurchenko, K. V. Solonchenko, N. D. Pismenskaya

503

Treatment of Electrolyte-Plasma Polishing Spent Decontamination Solution from Cr(III)
Radionuclides Using Ultrafiltration Membranes

*V. V. Torapava, A. M. Zaruba, D. A. Kazimirsky, A. V. Radkevich, P. K. Nahula,
A. V. Bilyukovich, T. A. Hliavitskaya*

517

Decomposition and Concentration of Sludge Water by Membrane Electrolysis

N. V. Vasyunina, I. V. Dubova, K. E. Druzhinin, T. R. Gilmanshina, O. Yu. Shubkina

527

УДК 577.352.4

ПОЛУЧЕНИЕ МЕМБРАН ИЗ СВМПЭ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОГО ФАЗОВОГО РАСПАДА: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

© 2024 г. А. В. Баско¹, *, М. Ю. Юров¹, Т. Н. Лебедева¹, И. В. Новиков¹,
А. А. Юшкун², А. В. Волков², К. В. Почивалов¹

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук

*e-mail: avb@isc-ras.ru; basko-andrey@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.24

После доработки 25.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является перспективным материалом для получения мембран. В данной работе показано, что метод термически индуцированного фазового распада (ТИФР) может быть использован для получения СВМПЭ мембран из смеси этого полимера с декалином. Важно, что мембранны получали без традиционно используемой дополнительно вытяжки пленок, но с использованием различных способов удаления декалина: сушкой образца на воздухе при комнатной температуре или предварительной экстракцией в изопропаноле в течение различного времени с последующей сушкой на воздухе. Показано, что первый способ удаления растворителя приводит к значительной усадке и, соответственно, к получению мембран с пористостью ~24%, проницаемостью изопропанола ~150 л/м² ч атм, точкой пузырька ~1.7 атм и прочностью ~8.6 МПа. Структура и свойства образцов, полученных с использованием второго способа, зависят от длительности стадии экстракции. Установлено, что уменьшение времени экстракции с 24 до 1 часа приводит к уменьшению пористости мембран (с ~86 до ~81%) и проницаемости (с ~1700 до ~1550 л/м² ч атм), увеличению прочности (с ~0.73 до ~0.92 МПа), но при этом удлинение при разрыве (~280%), температура плавления (~136.5°C) и степень кристалличности (~82%) остаются практически без изменений. Обсуждены основные причины указанного выше изменения свойств мембран. Таким образом, контроль условий удаления растворителя позволяет регулировать структуру, физико-механические и транспортные свойства мембран.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, термически индуцированный фазовый распад, пористая структура, эксплуатационные свойства мембран

DOI: 10.31857/S2218117224060018, **EDN:** MBSSPE

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен в последние годы привлекает все больше внимания как перспективный материал для создания микро- и ультрафильтрационных мембран. В силу его высокой прочности, устойчивости к истиранию и других характеристик, он выгодным образом отличается от других полиолефинов [1]. При этом, как и полиэтилены низкой и высокой плотности, полипропилен, полибутилен и др., он обладает высокой термостабильностью и отличной химической стойкостью по отношению к полярным растворителям даже при повышенных температурах [2].

Однако высокая молекулярная масса (в литературе принято называть сверхвысокомолекулярными полимеры с молекулярной массой выше 10⁶ г/моль [3]) обеспечивая улучшенные эксплуатационные свойства изделий, осложняет его переработку из-за высокой вязкости расплавов и растворов. Анализ литературы показал, что в качестве растворителя для СВМПЭ более чем в 80% опубликованных работ авторы используют жидкий парафин (вазелиновое масло) и его аналоги [4–8]. В существенно меньшей степени используются алкилбензолы (в основном, ксилол) [9] и декалин [10].

Мембранны из СВМПЭ обычно получают методом двухосной вытяжки предварительно

экструдированных пленок из смесей, содержащих незначительное количество растворителя [7, 8, 11, 12]. В последнее время исследователи занимаются разработкой новых технологий получения мембран на основе СВМПЭ. Например, были предложены методы, основанные на самоорганизации полимера в структуры типа шиш-кебаб из разбавленных растворов в механическом поле [13], фильтрации частиц на подложке [14], спекания порошков [15] и т.д. При этом, насколько нам известно, в литературе отсутствуют работы, в которых мембранные из СВМПЭ были получены исключительно классическим методом термически индуцированного фазового распада (ТИФР) без последующей вытяжки предварительно экструдированных пленок. Вместе с тем отметим, что в работах [10, 16] методом ТИФР были получены капиллярно-пористые тела на основе СВМПЭ. Однако эти работы носят по сути теоретический характер, так как в них обсуждаются только результаты исследования морфологии образцов, а не механические и транспортные свойства мембран. Вероятно, это связано с возникшими у авторов сложностями при формировании плоских бездефектных образцов мембран.

Метод ТИФР заключается в приготовлении при повышенной температуре гомогенной смеси полимера с растворителем, ее формировании в тонкую монолитную пленку и последующем охлаждении с заданной скоростью. При охлаждении в зависимости от термодинамического средства растворителя к полимеру и концентрации последнего может реализоваться фазовый распад по типу жидкость – жидкость или по типу твердое тело – жидкость. В первом случае смесь самопроизвольно превращается в эмульсию капель обедненной полимером жидкой фазы в фазе им обогащенной, после чего полимер кристаллизуется в последней, образуя матрицу мембранны с ячеистой или губчатой структурой [17]. Во втором случае полимер кристаллизуется непосредственно из однородной смеси полимера с растворителем, образуя сферолитические, листьевидные или кружевные структуры [17]. Затем растворитель удаляют из прекурсора мембранны либо за счет сушки (в том числе при пониженном давлении) либо за счет экстракции с последующей сушкой от экстрагента.

Еще в 2002 г Matsuyama с сотр. [18] впервые обратили внимание на то, что природа экстрагента оказывает существенное влияние на структуру и свойства мембран, несмотря на то, что процесс формирования кристаллической структуры завершается еще на этапе охлаждения. Ими было показано, что увеличение коэффициента поверхностного натяжения экстрагента, а также уменьшение его температуры кипения (а, следовательно, увеличение упругости паров и, соответственно, скорости испарения) приводят к уменьшению

пористости мембран. Этот экспериментальный факт трактовался как результат коллапса стенок пористой структуры в результате действия напряжений со стороны мениска экстрагента, испаряющегося из пор мембраны. Впоследствии было опубликовано большое количество работ, направленных на уменьшение влияния этого фактора на усадку при сушке и, соответственно, на свойства готовых мембран, за счет, например, постадийной экстракции в жидкостях с уменьшающимся поверхностным натяжением [19], экстрагирования растворителя сверхкритическим диоксидом углерода [20] или сублимации экстрагента или растворителя при температурах ниже температуры кристаллизации последних [21]. При этом следует подчеркнуть, что усадка и соответствующие изменения пористой структуры как таковые, на наш взгляд, не следует рассматривать исключительно как негативный фактор, поскольку управление ими может быть использовано для направленного регулирования структуры мембран, обеспечивающей их применение в различных процессах разделения.

Цель данной работы заключалась в разработке нового, основанного на классическом методе ТИФР способа получения мембран из СВМПЭ и оценке влияния условий освобождения от растворителя (сушки/экстракции) на их структуру, физико-механические и транспортные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления мембран использовали СВМПЭ (GUR 4120, Celanese) с температурой плавления 133.6°C, плотностью при 25°C $0.935 \pm 0.001 \text{ г см}^{-3}$ и средневесовой молекулярной массой $\sim 4.7 \cdot 10^6 \text{ г моль}^{-1}$. Детали определения характеристик полимера можно найти в нашей предыдущей статье [22]. В качестве растворителя использовали декалин (Macklin) с показателем преломления 1.475 ± 0.001 и плотностью при 25°C $0.896 \pm 0.001 \text{ г см}^{-3}$, а экстрагента – изопропанол (99.7% масс. Ekos-1, Russia) с температурой кипения 82.5°C и плотностью при 25°C 0.785 г см^{-3} . В качестве антиоксиданта использовали Evernox 10 (Everspring Chemical) без дополнительной очистки.

Перед получением опытных образцов мембран были выполнены трудоемкие предварительные эксперименты, направленные на оценку возможности получения мембран классическим методом ТИФР. Результаты этих экспериментов показали, что действительно этим методом можно получить качественные (равнотолщинные) мембранны из смесей, содержащих 1.5% масс. СВМПЭ, 98.5% масс. декалина в присутствии 1% масс. антиоксиданта.

Смесь указанного состава нагревали в бюксе до 180°C и периодически перемешивали в течение 3 ч до получения однородной вязкой жидкости. Полученную гомогенную смесь выливали на лавсановую подложку толщиной 50 мкм, размещенную на предварительно разогретом до той же температуры устройстве типа ракли и формовали в тонкую пленку путем протягивания смеси через зазор толщиной 650 мкм. Затем пленку вместе с подложкой охлаждали на воздухе и после достижения комнатной температуры (через ~35 с) либо оставляли при комнатной температуре на воздухе на 5 суток (МС), чего было достаточно для практического полного испарения декалина из прекурсора мембраны, либо переносили в экстракционную ванну с изопропанолом (модуль ванны 1:500) на 1 ч (МЭ1), 3 ч (МЭ3) или 24 ч (МЭ24) для экстракции растворителя, а затем сушили на воздухе до постоянной массы. Затем, чтобы не было сомнения в полном отсутствии даже следов растворителя в готовых мембранных, их переносили в свежую ванну с изопропанолом еще на 24 ч и высушивали на воздухе до постоянной массы.

Температуру плавления и кристаллизации полимера в смесях оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH 204F1 Phoenix по следующей методике. Содержащую 1.5% масс. СВМПЭ и 98.5% масс. декалина смесь помещали в тигель, запрессовывали и записывали термограммы в режиме нагрев от 25°C до 180°C со скоростью 10°C/мин, выдерживали 15 минут при этой температуре, затем охлаждали с той же скоростью до 25°C, выдерживали 2 минуты и снова нагревали до 180°C. Для определения температуры плавления и степени кристалличности полимера в готовых мембранных, образцы последних помещали в тигель и нагревали от 25°C до 180°C со скоростью 10°C/мин. Прибор был откалиброван по значениям температуры плавления и энталпии плавления дистилированной воды (0°C; 334.5 Дж/г), индия (156.6°C; 28.45 Дж/г), олова (231.9°C; 60.56 Дж/г) и висмута (271.4°C; 54.45 Дж/г). Температуру помутнения той же смеси оценивали по методике, описанной в работе [22].

Определение механической прочности и относительного удлинения при разрыве пленок и мембран проводили на разрывной машине для испытания конструкционных материалов И11М (ООО “Точприбор-КБ”) со скоростью растяжения образца 50 мм/мин. Испытанию подвергались образцы длиной 25 мм с рабочим участком 15 мм и шириной 3 мм. Среднее значение прочности рассчитывали из пяти параллельных опытов как отношение разрывного усилия к площади поперечного сечения образца, включая площадь, занимаемую порами.

Относительное удлинение при разрыве рассчитывали из тех же пяти параллельных измерений как отношение длины рабочего участка образца в точке разрыва к длине рабочего участка исходного образца, умноженное на 100%.

Изучение морфологии плоских поверхностей и поверхности скола образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Чехия). Изображения регистрировали во вторичных электронах с использованием нижнего детектора при ускоряющем напряжении 1 кВ. Скол образца производился после его замораживания в жидком азоте. На образцы производилось напыление проводящего слоя из золота с помощью sputter coater Quorum Q150es plus.

Краевой угол смачивания мембран водой оценивали по методике, описанной в работе [23].

Пористость образцов оценивали гравиметрически. Для этого вырезали квадратный образец мембранных со стороной 50 мм, взвешивали, а пористость рассчитывали как отношение разности плотности полимера и сепаратора к плотности полимера.

Точку пузырька и производительность по чистому изопропанолу при трансмембранным давлении 1 атм мембран оценивали на лабораторной установке собственного изготовления по ГОСТ Р 50516-93. Производительность рассчитывали, как отношение объема фильтрата к произведению площади рабочего участка мембранных на время фильтрации и трансмембранное давление.

Термостабильность образцов оценивали по значению температуры, при которой образцы не претерпевали усадку. Эксперименты проводили в условиях ступенчатого повышения температуры от 60° до 140°C с шагом 20°C и выдерживанием при каждой температуре 1 час образцов размером 50×50 мм. Усадку образцов рассчитывали как отношение разности площадей исходного и претерпевшего усадку образца к исходной площади, умноженное на 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ДСК-термограммы смеси СВМПЭ с декалином, содержащей 1.5% масс. полимера, полученные при втором нагревании (нижняя кривая) и первом охлаждении (верхняя кривая). Видно, что обе термограммы содержат единственный пик, отражающий тепловой эффект плавления полимера в первом случае и тепловой эффект его кристаллизации – во втором. На том же рисунке приведены значения температуры плавления полимера в смеси ($T_{пл}$), определенной по температуре максимума эндотермического пика, энталпии плавления ($\Delta H_{пл}$), рассчитанной

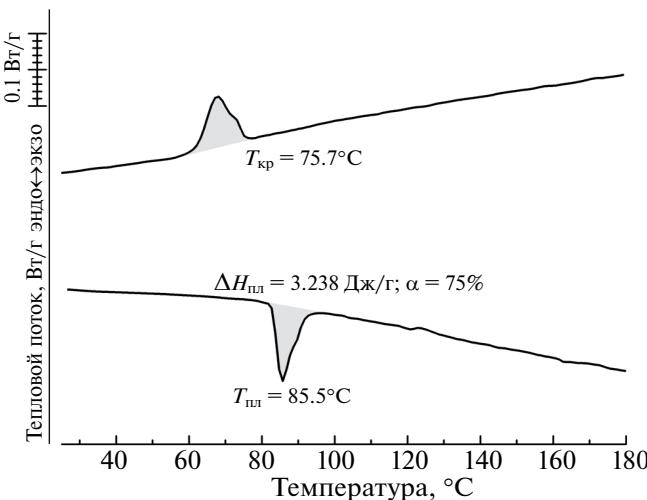


Рис. 1. ДСК-термограммы смеси СВМПЭ с декалином, содержащей 1.5% масс. полимера, полученные при втором нагревании (внизу) и первом охлаждении (вверху).

на единицу массы смеси, степени кристалличности полимера (α), рассчитанной по известному соотношению [22] и температуры кристаллизации полимера в смеси (T_{kp}), определенной по температуре начала экзотермического пика.

Определенная методом точек помутнения температура помутнения 74.5°C практически совпадает с определенной методом ДСК температурой начала кристаллизации полимера. Это означает, что фазовый распад смеси при ее охлаждении реализуется по типу твердое тело – жидкость, то есть за счет кристаллизации полимера непосредственно из его однородной смеси с растворителем.

На рис. 2 приведены СЭМ фотографии поверхности скола образцов мембран, отличающихся условиями удаления растворителя из пор образующегося капиллярно-пористого тела. Видно, что образцы МЭ24 и МЭ3, декалин из которых был удален путем экстракции в изопропанол в течение 24 и 3 ч соответственно, имеют практически идентичную листьевую структуру, возникающую, как известно [22], на стадии охлаждения в результате фазового распада по типу твердое

тело – жидкость и толщину, равную 49 ± 2 мкм. Уменьшение времени экстракции до 1 ч (образец МЭ1) приводит к заметному уменьшению толщины мембраны до 38 ± 2 мкм при сохранении общего характера морфологии (листевой структуры). Небольшое количество волокноподобных образований является артефактом скола при его получении и поэтому не характеризует истинную пористую структуру мембран. В силу того, что условия формирования мембран до стадии удаления растворителя из пор сформировавшихся капиллярно-пористых тел оставались неизменными, можно говорить, что уменьшение толщины (увеличение усадки) реализуется только на стадии сушки от экстрагента.

Наблюдаемую зависимость толщины мембраны от времени пребывания прекурсора в экстракционной ванне можно объяснить следующим образом.

После погружения охлажденного до комнатной температуры прекурсора мембранные процессы, в результате которых находящийся в порах образца растворитель постепенно обогащается экстрагентом, а находящийся в ванне экстрагент – растворителем. Это означает, что увеличение времени пребывания прекурсора в экстракционной ванне сопровождается уменьшением концентрации декалина в растворе, находящемся в порах образца, достигая некоторого предельного (зависящего от модуля ванны) значения. Несложные расчеты показали, что в после полного смешения растворителя к экстрагентом концентрация декалина в изопропаноле как в экстракционной ванне, так и внутри мембраны составит $\sim 0.2\%$ масс.

С учетом изложенного становится очевидным, что толщина мембраны (а, следовательно, ее пористость) в данном случае зависит от концентрации декалина в порах образца перед началом стадии его сушки (после извлечения из экстракционной ванны): чем больше эта концентрация, тем меньше толщина мембраны (больше усадка). Равенство значений толщины и пористости образцов МЭ24 и МЭ3, свидетельствует о том, что для

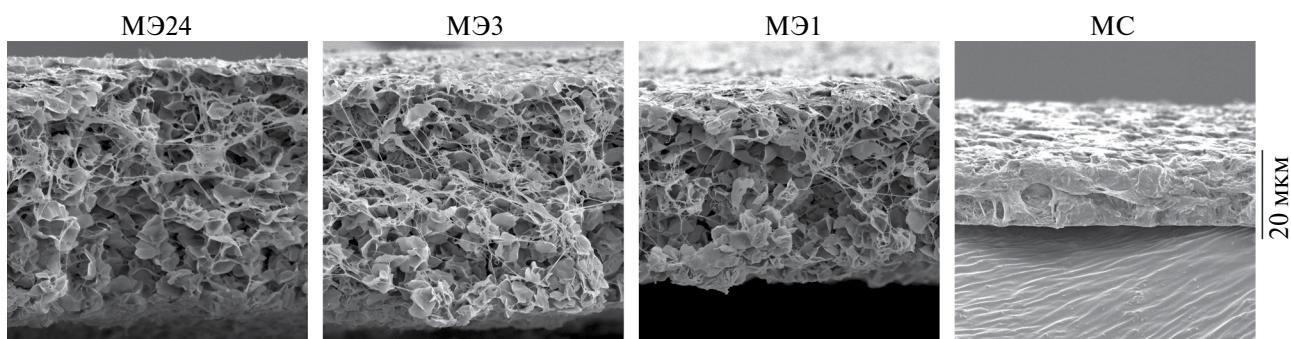


Рис. 2. РЭМ фотографии поверхности скола образцов мембран (шифр образца указан над фотографиями).

выравнивания концентраций растворителя и экстрагента по всему объему экстракционной ванны, в том числе в порах прекурсора мембранны достаточно трех часов пребывания последнего в экстракционной ванне. Меньшая толщина и пористость образца МЭ1 говорит о том, что одного часа экстракции было недостаточно для полного смешения низкомолекулярных жидкостей и, соответственно, поры мембранны на момент извлечения из экстракционной ванны содержали несколько обогащенную декалином смесь.

Усадка пористых образцов в процессе сушки, как известно [18, 24], зависит по крайней мере от двух факторов: глубины релаксации внутренних напряжений в проходных цепях полимерной матрицы и схлопывания пор за счет действия сил поверхностного натяжения со стороны мениска испаряющейся из пор жидкости.

Как следует из справочных данных [25, 26] давление насыщенного пара при 20°C изопропанола составляет 4400 Па, а декалина – 127 Па. Из общих соображений ясно, что столь существенное (в ~35 раз) отличие приводит к тому, что даже из очень разбавленных растворов декалина в изопропаноле сначала испаряется последний. В результате на поздних этапах сушки в порах остается практически чистый декалин, который, с одной стороны, имеет более высокий коэффициент поверхностного натяжения (31.2 мН/м [27]) по сравнению с изопропанолом (21 мН/м [28]), а, с другой стороны, в отсутствие изопропанола вызывает набухание полимерной матрицы, тем самым облегчая релаксационные процессы. Степень влияния этих факторов на усадку мембран зависит от абсолютного количества декалина

в порах на момент извлечения мембранны из экстракционной ванны, которое было для образца МЭ1 было несколько выше, чем для образцов МЭ24 и МЭ3.

Очевидно, что при удалении растворителя из образца путем его сушки на воздухе (без промежуточной стадии экстракции) роль действия сил поверхностного натяжения и облегчения релаксации пористой структуры резко возрастает, что приводит к существенно большей усадке образца МС по сравнению с другими образцами.

Из анализа данных, приведенных на рис. 2 следует, что, изменяя условия удаления растворителя (например, за счет изменения длительности экстрагирования или за счет изменения жесткости экстрагента в результате добавления к нему растворителя), можно регулировать структуру и свойства мембранны.

На рис. 3 приведены РЭМ фотографии поверхностей образцов мембранны. Видно, что образцы, экстрагированные в изопропаноле имеют практически идентичную структуру поверхностей. Образец же, который освобождали от растворителя путем испарения на воздухе, имеет намного меньшую пористость обеих поверхностей, что хорошо согласуется с данными, показанными на рис. 2.

В табл. 1 приведены результаты оценки свойств опытных образцов мембранны: значения пористости, прочности и относительного удлинения при разрыве, точки пузырька, производительности по чистому изопропанолу, температуры плавления, степени кристалличности, краевого угла смачивания водой и температурной зависимостью усадки готовых мембранны.

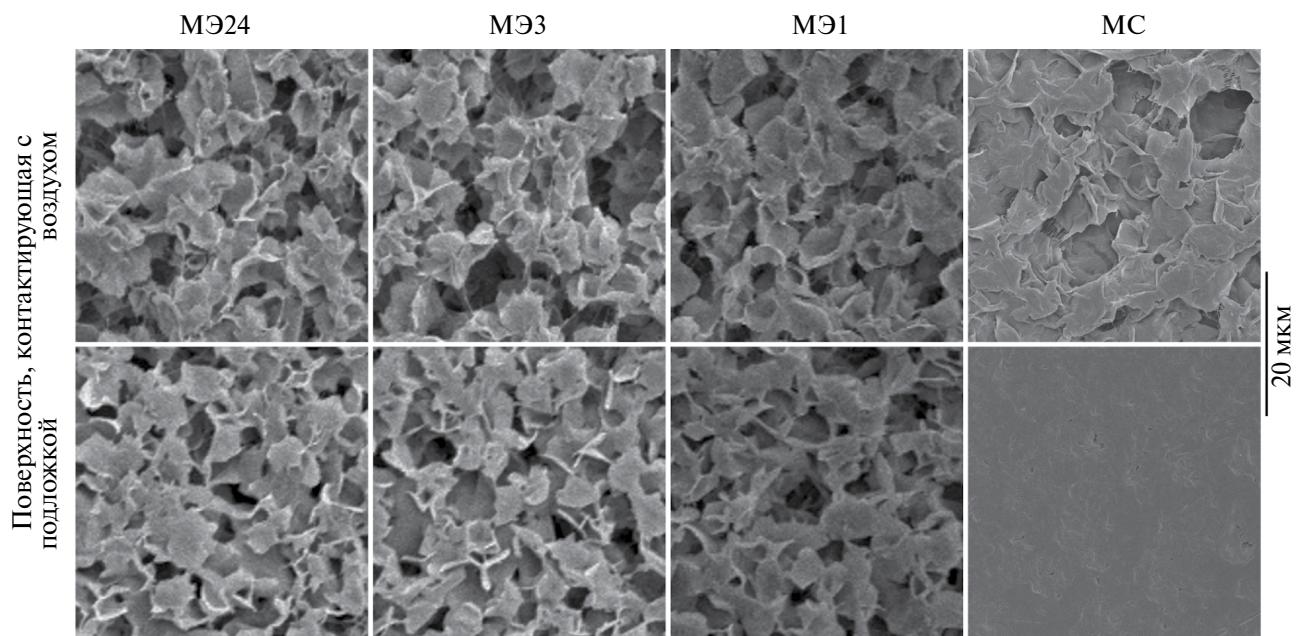


Рис. 3. РЭМ фотографии поверхностей образцов мембранных материалов (шифр образца указан над фотографиями).

Таблица 1. Характеристики мембран

Образец	МЭ24	МЭ3	МЭ1	МС
Пористость, %	86 ± 3	86 ± 3	81 ± 2	24 ± 1
Прочность, МПа	0.73 ± 0.08	0.76 ± 0.07	0.92 ± 0.05	8.6 ± 1.0
Относительное удлинение при разрыве, %	300 ± 30	280 ± 30	260 ± 30	310 ± 40
Точка пузырька, атм.	1.30 ± 0.05	1.30 ± 0.05	1.30 ± 0.05	1.7 ± 0.05
Производительность по чистому изопропанолу, л/м ² ч атм	1700 ± 100	1700 ± 100	1550 ± 100	150 ± 10
Температура плавления, °С	136.5	136.3	136.4	136.2
Степень кристалличности, %	83	83	81	82
Краевой угол смачивания водой поверхности, контактирующей с воздухом, °	111 ± 2	110 ± 2	110 ± 2	90 ± 2
Краевой угол смачивания водой поверхности, контактирующей с подложкой, °	96 ± 2	96 ± 2	96 ± 2	76 ± 2
Усадка при 60°C, %	0	0	0	0
Усадка при 80°C, %	0	0	0	0
Усадка при 100°C, %	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1
Усадка при 120°C, %	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1

Изложенные выше представления о влиянии способа удаления растворителя из прекурсора мембраны на толщину (усадку) мембран хорошо согласуются с наблюдаемой тенденцией изменения пористости образцов. Из цифр, приведенных в таблице видно, что пористость образцов МЭ24 и МЭ3 практически совпадает, пористость образца МЭ1 немного ниже в результате большей усадки при сушке на воздухе, а пористость образца МС значительно ниже.

Освобожденные от растворителя путем экстракции мембранные имеют относительно невысокую прочность (менее 1 МПа), что связано с высокими значениями пористости этих образцов. При уменьшении пористости прочность возрастает и, для образца МС, достигает почти 10 МПа. При этом относительное удлинение при разрыве образцов в пределах погрешности совпадает для всех образцов. Это означает, что на возникшую на стадиях охлаждения и экстракции дефектность исходной структуры не влияет усадка на стадии сушки от экстрагента (образцов МЭ24, МЭ3 и МЭ1) или удаления растворителя на воздухе (МС).

Точка пузырька, характеризующая наибольший размер проходных пор (чем выше точка пузырька, тем ниже размер пор), совпадает для экстрагированных образцов мембран и заметно выше для образца, полученного путем сушки от растворителя на воздухе. Учитывая значения пористости образцов и данные РЭМ, это вполне ожидаемо. Практически совпадают и значения производительности экстрагированных образцов, тогда как образец МС

имеет значение производительности на порядок ниже. Однако, учитывая значение точки пузырька этого образца, он имеет значительно меньший размер проходных пор и, соответственно, может быть использован для фильтрации жидкостей от более мелких примесей.

На рис. 4 приведены ДСК-термограммы образцов мембран, а результаты их анализа также приведены в табл. 1. Видно, что образцы имеют практически одинаковую температуру плавления и степень кристалличности. Это служит дополнительным подтверждением того факта, что процесс формирования кристаллической структуры

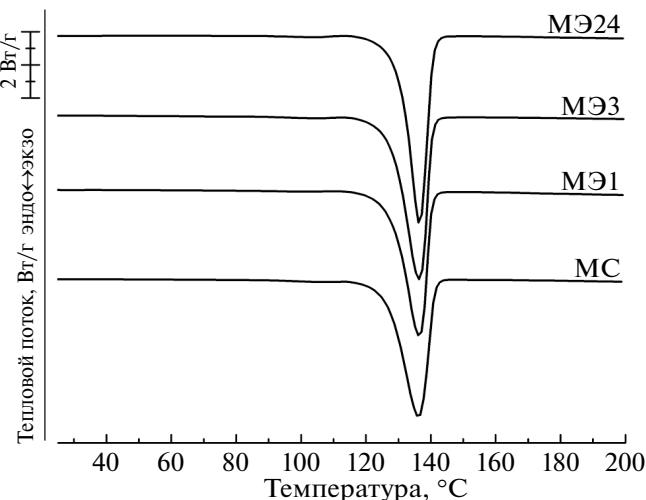


Рис. 4. ДСК термограммы образцов мембран.

завершается до начала стадии сушки образцов, а последующие изменения пористой структуры при комнатной температуре практически не меняют кристаллических свойств образца.

Значения краевого угла смачивания мембран водой уменьшаются с уменьшением пористости (шероховатости) поверхностей, как обычно для гидрофобных полимеров [29].

Результаты исследования усадки мембран в условиях ступенчатого повышения температуры показывают, что сформировавшиеся после удаления растворителя/экстрагента образцы сохраняют неизменной пористую структуру вплоть до температуры, равной 100°C, но и при повышении температуры до 120°C усадка остается незначительной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что метод термически индуцированного фазового распада (ТИФР) может быть использован для получения СВМПЭ мембран из смеси этого полимера с декалином даже без традиционно используемой дополнительно вытяжки пленок. Показано, что от способа удаления растворителя из пор капиллярно-пористого тела зависят структура, значение пористости, толщина, физико-механические и транспортные свойства мембран. В частности установлено, что удаление растворителя путем сушки на образца на воздухе приводит к формированию тонких (~14 мкм) относительно малопористых (~24%), прочных (~8.6 МПа) мембран. Свойства и структура мембран, полученных путем удаления растворителя за счет предварительной экстракции в изопропанол и последующей сушки на воздухе зависят от длительности экстракции. Уменьшение длительности экстракции приводит к увеличению толщины и пористости мембран. При этом физико-механические и транспортные свойства остаются практически постоянными. Сделан вывод о том, что уменьшение толщины (пористости) и проницаемости мембран с ростом количества растворителя в порах перед стадией их сушки связано с более высоких коэффициентом поверхностного натяжения и величиной давления насыщенного пара декалина по сравнению с изопропанолом, что, соответственно, приводит к более активному схлопыванию пор за счет напряжений со стороны мениска испаряющейся жидкости и облегчению релаксационных процессов в более пластифицированной матрице.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-29-00433).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patel K., Chikkali S.H., Sivaram S. // *Progress in Polymer Science*. 2020. V. 109. P. 101290.
2. Заболотнов А.С., Гостев С.С., Гудков М.В., Новокшонова Л.А., Челмодеев Р.И. // Высокомолекулярные соединения, серия А. 2023. Т. 65. С. 230. (англоязычная версия *Zabolotnov A.S., Gostev S.S., Gudkov M.V., Novokshonova L.A., Chelmodeev R.I.* // *Polymer Science Series A*. 2023. V. 65. P. 296.)
3. Bistolfi A., Giustra F., Bosco F., Sabatini L., Aprato A., Bracco P., Bellare A. // *J. Orthopaedics*. 2021. V. 25. P. 98.
4. Liu S., Yu W., Zhou C. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. P. 6309.
5. Li N., Lu Q., Yin W., Xiao C., Li J. // *J. Membrane Science*. 2020. V. 595. P. 117527.
6. Sheng L., Zhang Y., Xie X., Yang L., Bai Y., Liu G., Dong H., Wang T., Huang X., He J. // *Iranian Polymer J.* 2022. V. 31. P. 1047.
7. Babiker D.M.D., Wan C., Mansoor B., Usha Z.R., Yu R., Habumugisha J.C., Chen W., Chen X., Li L. // *Composites Part B*. 2021. V. 211. P. 108658.
8. Wu Y., Yang F., Cao Y., Xiang M., Kang J., Wu T., Fu Q. // *Polymer*. 2021. V. 230. P. 124081.
9. Maksimkin A.V., Kharitonov A.P., Nematulloev S.G., Kaloshkin S.D., Gorshenkov M.V., Chukov D.I., Shchetinin I.V. // *Materials & Design*. 2017. V. 115. P. 133.
10. Ding H., Tian Y., Wang L., Liu B. // *J. Applied Polymer Science*. 2007. V. 105. P. 3355.
11. Babiker D.M.D., Yu R., Usha Z.R., Chen W., Chen X., Li L. // *Materials Today Physics*. 2022. V. 23. P. 100626.
12. Li R., Gao P. // *Global Challenges*. 2017. V. 1. P. 1700020.
13. Quan J., Yu J., Wang Y., Hu Z. // *Separation Purification Technology*. 2022. V. 290. P. 120847.
14. Quan J., Yu J., Wang Y., Hu Z. // *J. Membrane Science*. 2022. V. 648. P. 120353.
15. Cao X., Li Y., He G. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 1335.
16. Sheng L., Du Y., Zhang H., Chen Z., Pan J., Wang T., Huang X., He J. // *Polymer Bulletin*. 2020. V. 77. P. 165.
17. Basko A., Pochivalov K. // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 1137.
18. Matsuyama H., Kim M.M., Lloyd D.R. // *J. Membrane Science*. 2002. V. 204. P. 413.
19. Quan J., Song Q., Yu J., Wang Y., Zhu J., Hu Z. // *Advanced Fiber Materials*. 2022. V. 4. P. 235.
20. Zhang C.F., Zhu B.K., Ji G.L., Xu Y.Y. // *J. Applied Polymer Science*. 2006. V. 103. P. 1632.
21. Huang T., Song J., He S., Li T., Li X.M., He T. // *J. Membrane Science*. 2019. V. 589. P. 117273.

22. Basko A.V., Lebedeva T.N., Yurov M.Y., Zabolotnov A.S., Gostev S.S., Gusarov S.S., Pochivalov K.V. // Thermochimica Acta. 2024. V. 738. P. 179787.
23. Pochivalov K., Basko A., Yurov M., Lebedeva T., Shalygin M., Lavrentyev V., Yushkin A., Anokhina T., Volkov A. // J. Membrane Science. 2024. V. 703. P. 122839.
24. Koyama T., Tanaka H. // Physical review E. 2018. V. 98. P. 062617.
25. ILO-WHO International Chemical Safety Card for DECAHYDRONAPHTHALENE (cis/trans isomer mixture). ICSC: 1548 (October 2004).
26. ILO-WHO International Chemical Safety Card for ISOPROPYL ALCOHOL. ICSC: 0554 (July 2020).
27. Khalil K., Dupuis D. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1998. V. 145. P. 1.
28. Bartus C.P., Hegedus T., Kozma G., Szenti I., Vajtal R., Konya Z., Kukovecz A. // J. Molecular Structure. 2022. V. 1260. P. 132862.
29. Кравец Л.И., Алтынов В.А., Ярмоленко М.А., Гайнутдинов Р.В., Сатулу Б., Миту Б., Динеску Г. // Мембранные и Мембранные Технологии. 2022. Т. 4. С. 151. (англоязычная версия Kravets L.I., Altynov V.A., Yarmolenko M.A., Gainutdinov R.V., Satulu D., Mitu B., Dinescu G. // Membranes Membrane Technologies. 2022. V. 4. P. 133.)

Preparation of UHMWPE Membranes via Thermally Induced Phase Separation: Effect of Solvent Removal Conditions on Structure and Properties

**A. V. Basko¹, *[,] M. Yu. Yurov¹, T. N. Lebedeva¹, I. V. Novikov¹, A. A. Yushkin²,
A. V. Volkov², K. V. Pochivalov¹**

¹G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153031, Russian Federation

²A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation

*e-mail: avb@isc-ras.ru; basko-andrey@mail.ru

Due to its high mechanical strength and other outstanding properties the ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is a promising material for membrane preparation. In this work, it was shown that thermally induced phase separation (TIPS) method can be used for preparation of UHMWPE membranes from a mixture of this polymer with decalin even without subsequent drawing of the films. Two ways of decalin removal from the membrane precursor were used: drying from solvent at ambient conditions and extraction into iso-propanol with subsequent drying in air. It was shown that the former way leads to significant shrinkage and thus to membranes with a thickness of ~14 μ m, porosity of ~24%, permeance of ~150 l/m² h bar, bubble point of ~1.7 bar and tensile strength of ~8.6 MPa. The structure and properties of the samples prepared using the latter way of decalin removal depend on the duration of the extraction stage. It was established that the decrease of extraction time from 24 to 1 hour results in a decrease of membrane porosity (from ~86 to ~81%) and permeance (from ~1700 to ~1550 l/m² h bar), and an increase of tensile strength (from ~0.73 to ~0.92 MPa), while elongation at break (~280%), melting temperature (~136.5°C) and crystallinity degree (~82%) remain almost unchanged. The main reasons for the observed tendencies are discussed. The obtained data showed that changing the conditions of solvent removal may be used as an effective method of controlling the structure, physico-mechanical and transport properties of the membranes.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene, thermally induced phase separation, porous structure, membrane performance

УДК 544.076.34, 621.352.6

ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН МФ-4СК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КИСЛЫМ ФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ

© 2024 г. И. В. Фалина^{1,*}, Е. Е. Мещерякова¹, К. М. Ляпишев¹, К. С. Демиденко¹, Е. В. Тицкая¹, С. В. Тимофеев², Н. А. Кононенко¹

¹ФГБОУ ВО “Кубанский государственный университет”, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040, Россия

²ОАО “Пластполимер”, Полюстровский просп., 32, Санкт-Петербург, 195197, Россия

*e-mail: irina_falina@mail.ru

Поступила в редакцию 05.11.24

После доработки 21.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Исследованы физико-химические и транспортные характеристики поливных и экструзионных перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных кислым фосфатом циркония в количестве 3–10%. Формирование неорганической фазы происходило непосредственно в объеме мембраны. Изучено влияние содержания кислого фосфата циркония на обменную емкость, влагосодержание, диффузионную проницаемость для раствора электролита, газопроницаемость по водороду и электропроводность при ограниченной влажности мембраны МФ-4СК, а также эффективность ее использования в низкотемпературном водородном топливном элементе. Показано немонотонное изменение транспортных характеристик в зависимости от содержания допанта, при этом наименьшая диффузионная проницаемость и максимальная электропроводность при пониженной влажности наблюдалась у мембраны, содержащей 6% кислого фосфата циркония. Установлено, что перспективность применения модифицированных кислым фосфатом циркония мембран в качестве полимерного электролита в мембранны-электродном блоке водородно-воздушного топливного элемента обусловлена большей максимальной удельной мощностью на 17% за счет снижения омического сопротивления мембранны-электродного блока примерно в 2 раза по сравнению с исходной МФ-4СК и уменьшения вклада кинетических ограничений для модифицированных образцов по сравнению с немодифицированной мембраной, обнаруженного на основании анализа спектров его импеданса.

Ключевые слова: перфторированная мембрана, модификация, кислый фосфат циркония, низкотемпературный топливный элемент

DOI: 10.31857/S2218117224060021, **EDN:** MBQTOC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко ведутся исследования в области разработки гибридных материалов на основе полимеров, допированных неорганическими компонентами. Такие материалы находят применение как разделительные перегородки между катодом и анодом в альтернативных источниках энергии, например, водородные топливные элементы с полимерной мембраной, метанольные топливные элементы, проточные редокс батареи [1–3]. Как правило, для этих целей используют мембранны на основе перфторсульфокислот благодаря их высокой химической и термической стабильности. Рабочая температура

низкотемпературного водородного топливного элемента ограничена 80°C, поскольку при более высокой температуре снижается степень гидратации и протонная проводимость перфторированной мембраны. Поэтому в качестве неорганических допантов выступают оксиды кремния, церия и циркония [1, 4, 5], которые обладают способностью удерживать воду при повышенных температурах, что способствует сохранению высоких значений проводимости мембраны. В качестве допантов могут выступать также малорастворимые кислые соли циркония [6], гетерополикислоты [7, 8] и проводящие кластеры, образованные металло-органическими каркасами различной природы [2, 9], которые, как и перфторсульфокислоты,

обладают собственной протонной проводимостью. Кроме того, соединения церия, циркония и иттрия способны выступать в качестве ловушек радикалов, которые образуются при протекании реакции восстановления кислорода по двухэлектронному механизму, а также в результате реакции прямого взаимодействия между кислородом и водородом в анодной области [10–13].

Отличительной особенностью кислого фосфата циркония (КФЦ) является способность удерживать воду до температуры примерно 270°C [14–16], благодаря чему он сохраняет высокие значения протонной проводимости. Сочетание КФЦ и ионной жидкости, иммобилизованных в пленке полистого ПТФЭ, позволяет обеспечивать величину протонной проводимости 0.06 См см^{-1} при температуре 200°C в отсутствии воды [17]. По данным работы [18], мембрана Нафлон с высоким содержанием КФЦ (более 23%) показывает высокие значения удельной мощности МЭБ при температуре 130°C благодаря, с одной стороны, высокой гидрофильности КФЦ, с другой – уменьшению объема свободного пространства в мембране из-за присутствия неорганического допанта и капиллярной конденсации, что в совокупности приводит к снижению химического потенциала воды в мембране, увеличению “удерживая воды” и повышению протонной проводимости мембранны. По данным работы [15], при высокой концентрации носителей протонов для их переноса не требуется вода (packed-acid mechanism), и протонный транспорт перестает зависеть от относительной влажности (RH). По этой же причине КФЦ используют как гидрофильную добавку в каталитический слой низкотемпературных топливных элементов, в состав которого входит перфторсульфокислота, которая обеспечивает протонную проводимость и механическую прочность [19, 20]. Как отмечается в работе [20], эффект увеличения протонной проводимости полимерного электролита в присутствии КФЦ значим также в метанольных топливных элементах, несмотря на то, что мембрана находится в контакте с водно-метанольным раствором. Так, использование мембраны Нафлон, модифицированной 2.5 и 5% КФЦ, позволяет повысить рабочую температуру метанольного топливного элемента до 100°C благодаря повышению протонной проводимости мембранны, а также достичь снижения кроссовера метанола.

Модификация готовых полимерных пленок кислым фосфатом циркония, как правило, осуществляется методами насыщения-осаждения (pore-filling) [1, 11, 21–23]. Данный метод заключается в выдерживании готовой полимерной пленки в растворе прекурсора с последующим осаждением фосфатов циркония внутри полимера в результате обработки раствором фосфорной кислоты. В качестве прекурсоров КФЦ выступают ацетилацетонат

циркония [15], фторидный комплекс циркония, полученный смешиванием растворов цирконий-хлорида и плавиковой кислоты [24], оксохлорид, пропоксид либо бутоксид циркония [25] и другие. При таком методе модификации количество допанта определяется концентрацией раствора прекурсора и количеством операций насыщения – осаждения.

Получение модифицированных мембран возможно непосредственно из смешанного раствора полимера и допанта методом полива (solution-casting). В таком случае количество допанта определяется составом раствора. Также известен метод приготовления мембран из смешанного раствора полимера и прекурсора допанта с последующим его осаждением после отливки и сушки пленки. В случае осаждения неорганической фазы непосредственно внутри полимера размеры наночастиц ограничены поровым пространством мембраны, которое в случае гомогенных мембран определяется способом их получения. В работе [26] показано, что введение КФЦ в экструзионную и поливную мембранны приводит к увеличению максимального влагосодержания и площади внутренней удельной поверхности мембран. Однако систематического исследования влияния метода получения и состава мембран МФ-4СК, модифицированных КФЦ, на их транспортные характеристики ранее не проводилось.

Целью данной работы является исследование физико-химических и транспортных характеристик поливных и экструзионных перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных кислым фосфатом циркония. В задачу работы входило изучение влияния содержания КФЦ на обменную емкость мембранны МФ-4СК, ее влагосодержание, диффузионную проницаемость для раствора электролита и газопроницаемость по водороду, электропроводность при ограниченной влажности, а также эффективность использования в низкотемпературном водородном топливном элементе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В работе изучены две серии перфторированных мембран, модифицированных КФЦ: поливные и экструзионные. Модификация поливных мембран осуществлялась путем смешения растворов полимера ЛФ-4СК в диметилформамиде (ОАО “Пластполимер”, Санкт-Петербург) и прекурсора КФЦ (ZrOCl_2) в заданном соотношении, отливки пленки, ее сушки в интервале температур 60°–140°C и последующем осаждении неорганической фазы путем обработки образца фосфорной кислотой. Модификация экструзионных образцов выполняли методом

насыщения-осаждения. Варьирование содержания КФЦ (масс. %) осуществляли многократным повторением операций насыщения-осаждения. В обоих случаях содержание модификатора определяли взвешиванием мембраны до и после модификации после воздушно-тепловой сушки. Перечень образцов и их основные физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Методы исследования

Влагосодержание (W , масс. %) как массовую долю воды в набухшей мембране определяли методом воздушно-тепловой сушки для образцов в H^+ -форме. **Обменную емкость** (Q , ммоль/г_{сух}) определяли по убыли концентрации гидроксида натрия после контакта с мембраной в H^+ -форме. **Толщину** (l , мкм) измеряли микрометром Inforce с точностью до 3 мкм.

Анализ физико-химических характеристик обеих серий мембран, представленных в табл. 1, показывает, что при увеличении содержания в образцах КФЦ наблюдается закономерное увеличение их обменной емкости.

Диффузионную проницаемость (P , м²/с) определяли для мембран в свободно стоящем состоянии, окруженных раствором соляной кислоты заданной концентрации и деионизованной водой, при интенсивном перемешивании растворов в обеих камерах. За нарастанием концентрации в камере с водой следили кондуктометрически.

Измерение **удельной электропроводности** (κ , См/м), обусловленной ионной проводимостью, при ограниченной влажности и повышенной температуре проводили в климатической камере КТВХ-74-70/100 (Смоленское СКТБ СПУ) при фиксированной относительной влажности $RH = 30\%$ в диапазоне температур 40°–90°C. Для исследований была использована оригинальная ячейка из монолитного поликарбоната с электродами из углеродной бумаги площадью 2 см²,

которые контактировали с титановой перфорированной фольгой. Для установления равновесия исследуемого образца с окружающей атмосферой в конструкции рамок ячейки предусмотрены цилиндрические сквозные каналы. Такая конструкция ячейки предполагает возможность непрерывного проведения измерений при различной температуре без ее разбора. Перед измерением образец выдерживали при заданной влажности и температуре не менее 3 часов до наступления равновесия с атмосферой в камере, которое определяли по совпадению измеренных с интервалом в 1 час значений активного сопротивления ячейки с мембраной с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х, оснащенного модулем для измерения электрохимического импеданса (Electrochemical Instruments, Черноголовка).

Мембранны-электродный блок (МЭБ) водородного топливного элемента площадью 5 см² состоял из исследуемой мембраны и газодиффузионных слоев с нанесенным катализитическим слоем. Катализитический слой, состоящий из катализатора Е-ТЕС (40%) на саже Vulcan XC-72 (загрузка электродов 0.35 мг(Pt)/см²) и иономера ЛФ-4СК (12.5% от массы катализатора), наносили на углеродную бумагу Торая-090 (5wt% wet proofed), далее прессовали МЭБ при температуре 120°C и давлении 80 кг/см². Испытание МЭБ проводили при температуре 25°C, скорость подачи водорода и воздуха составляла 20 л/ч и 36 л/ч соответственно без избыточного давления. Вольтамперные характеристики (ВАХ) МЭБ измеряли в потенциостатическом режиме с выдерживанием при каждом значении потенциалов в течение 120 с с использованием потенциостата-гальваностата Autolab 302N с блоком для измерения электрохимического импеданса FRA-32. Перед измерением ВАХ МЭБ подвергался выдерживанию при постоянном потенциале 0.5 В в течение 2 часов с последующим наложением 2 000 треугольных импульсов в диапазоне потенциалов 0.60–1.20 В со скоростью развертки 0.1 В/с.

Таблица 1. Свойства модифицированных КФЦ мембран МФ-4СК

№	Содержание КФЦ, масс. %	Метод изготовления мембран	l , мкм	Q , ммоль/г _{сух}	W , масс. %
1	0	экструзия	45–55	0.77 ± 0.5	25 ± 1
2	6.8 ± 0.5		35–55	1.29 ± 0.5	22 ± 1
4	9.3 ± 0.5		35–55	1.28 ± 0.5	24 ± 1
5	0	полив	30–45	0.98 ± 0.5	32 ± 1
6	3.0 ± 0.5		30–45	1.01 ± 0.5	36 ± 1
7	4.0 ± 0.5		30–50	0.86 ± 0.5	31 ± 1
8	6.0 ± 0.5		25–35	1.34 ± 0.5	26 ± 1
9	8.0 ± 0.5		25–35	1.45 ± 0.5	29 ± 1

Спектры импеданса МЭБ измеряли в диапазоне частот 200 кГц – 0.1 Гц при амплитуде переменного сигнала 10 мВ и внешней нагрузке 0.5 В. Газопроницаемость мембранных по водороду в токовом эквиваленте оценивалась на основании измерения плотности тока кроссовера водорода (i_{cr} , мА/см²) методом ступенчатого изменения потенциала [27]. Из ступенчатых вольтамперных характеристик, измеренных в диапазоне потенциалов 25–400 мВ, ток кроссовера водорода определялся как отсечка на ось ординат касательной к плато предельного тока.

Рентгеновские съемки образцов производили по методу Брегга-Брентано на дифрактометре ARL X'tra (серийный номер 135, Thermo Fisher Scientific, Швейцария): рентгеновская трубка с медным анодом, угловой интервал от 10 до 50 град., скорость 2 град./мин., шаг регистрации 0.04 град., напряжение трубки 35 кВ, сила тока 30 мА. Отнесение пиков проводили с использованием базы ICDD PDF-2 (2001 г).

Исследование морфологии поверхностей мембранных выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM – 7500 с приставкой для энергодисперсионного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики мембранных

По данным рентгенофазового анализа образцов, представленным на рис. 1а, б, видно, что на

дифрактограммах всех мембранных присутствует гало, соответствующее аморфной части перфторированной мембранны (область значений 2θ около 18 град.), а также максимум при 39 град [28]. Для поливного образца наблюдается только аморфное гало, в то время как для экструзионных мембранных наблюдается наложение на гало пика Брегга (*, рис. 1б), соответствующего кристаллитным областям тетрафторэтилена [29]. Дифрактограммы для образцов поливных мембранных не отличаются от таковой для немодифицированной МФ-4СК (рис. 1). По данным рентгенофлуоресцентного анализа, в образцах идентифицируются цирконий, фосфор и хлор, что указывает на наличие допанта в аморфном состоянии. Для образцов, полученных на основе экструзионных образцов методом насыщения-осаждения присутствуют небольшие пики (**, рис. 1б), которые относятся к кристаллической фазе $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (ICDD PDF-2 (2001 г), 22–1022) [24]. Это согласуется с результатами работы [22], где на основании совместного анализа данных ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{31}P и рентгенофазового анализа показано, что при использовании метода насыщения-осаждения образуется частично кристаллический КФЦ. Однако по данным [30] образцы мембранных Нафлон/КФЦ, полученные методом насыщения-осаждения, содержат КФЦ в рентгеноаморфной форме. Причиной наблюдаемых противоречий может быть обнаруженный в [31] гидролиз $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ при отмывке дистиллированной водой с переходом в аморфное состояние из кристаллического. Кроме

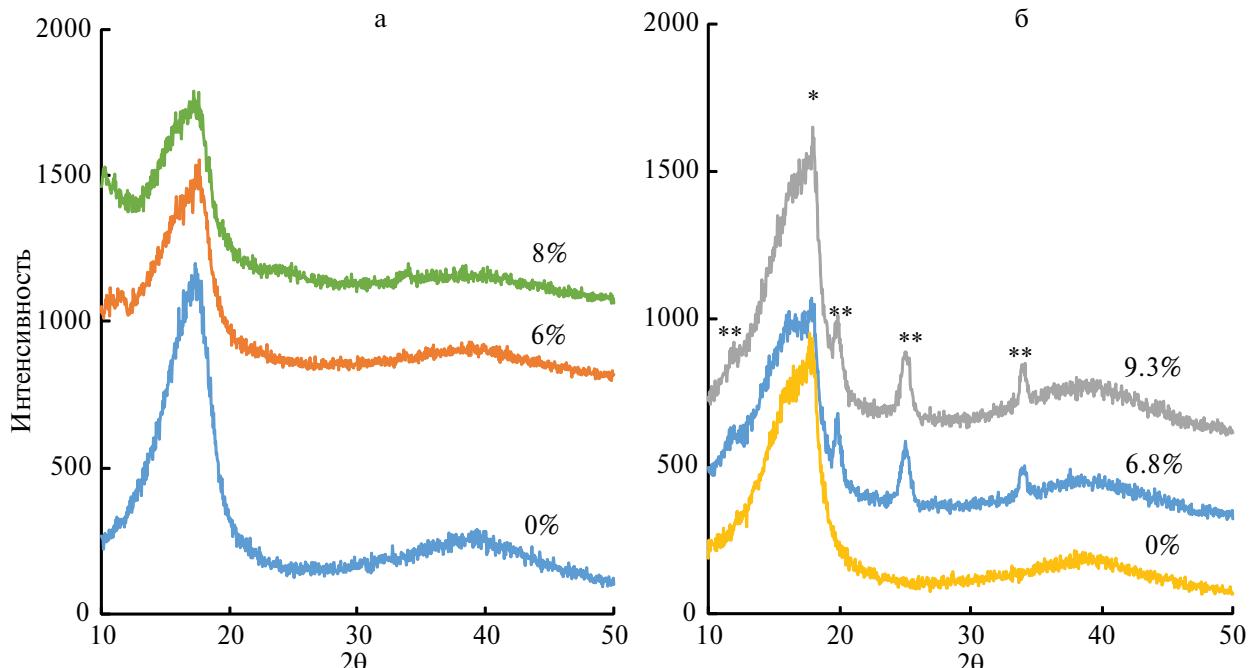


Рис. 1. Дифрактограммы образцов мембранных МФ-4СК и МФ-4СК/КФЦ, полученных методом полива (а) и экструзии (б). Содержание КФЦ указано у кривых. Отнесение пиков: * – кристаллитные области тетрафторэтилена, ** – кристаллическая фаза $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

того, образование кристаллической неорганической фазы в экструзионных мембранах происходит непосредственно в кластерах уже сформированной перфторированной мембраны. В случае поливных образцов в результате сушки пленки из смешанного раствора происходит более равномерное распределение циркония хлорида в полимерной матрице, что способствует формированию аморфной структуры КФЦ при обработке фосфорной кислотой. Анализ зависимости интенсивности пиков кристаллического $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ в образцах с разным содержанием КФЦ (рис. 1б), полученных методом насыщения-осаждения, показывает отсутствие монотонности по сравнению с результатами гравиметрических измерений, что также указывает на возможность нахождения КФЦ как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Поскольку все пики, соответствующие КФЦ, сдвоены (рис. 1б), то нет возможности оценить размер областей когерентного рассеяния и рассчитать средний размер кристаллитов.

Изучены СЭМ изображения поверхностей образцов экструзионной и поливной мембран с максимальным содержанием КФЦ 9.3 и 10% соответственно (рис. 2). Видно, что поверхность обеих модифицированных мембран существенно не отличается от таковой для исходной мембраны. Выполнен энергодисперсионный анализ нескольких участков поверхности мембраны, который показал наличие циркония на поверхности поливной мембраны, в то время как для экструзионной мембраны на поверхности цирконий не идентифицируется. Это объясняется тем, что формирование неорганической фазы в экструзионных мембранах происходит непосредственно в кластерах, расположенных в объеме мембраны, которые представляют собой обратные мицеллы [28]. В случае образцов, полученных методом полива, поверхности, обращенные к воздуху и стеклу при сушке мембранны, могут отличаться [32]. При этом на межфазной границе возможно образование как прямых, так и обратных мицелл в зависимости от гидрофобности фазы, с которой контактирует перфторсульфокислота [33].

Диффузионная проницаемость мембран

Интерес к исследованию диффузионной проницаемости мембран для топливных элементов обусловлен тем, что кроссовер водорода главным образом осуществляется по гидрофильным каналам перфторированной мембраны, хотя в литературе [27] отмечают также возможность его транспорта через кристаллитные области перфторполимера. Таким образом, информация о диффузионной проницаемости мембран может быть использована для качественной оценки изменения их газопроницаемости в результате модификации. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (P) исследованных образцов поливных (рис. 3а) и экструзионных (рис. 3б) мембран в растворах HCl. Диффузионная проницаемость поливных образцов в целом выше, чем экструзионных, что согласуется с их большим влагосодержанием, в том числе содержанием макропор, через которые преимущественно осуществляется диффузионный перенос [26]. Однако диффузионная проницаемость существенно зависит от содержания модификатора в мембране как для поливных, так и для экструзионных образцов. Как видно из рис. 3 и 4а, зависимость P для поливных мембран имеет немонотонный характер. При введении 3% модификатора P возрастает, затем с увеличением содержания модификатора проницаемость снижается. Это может быть связано с тем, что частицы КФЦ располагаются в порах мембраны, вытесняя внутренний равновесный раствор, по которому осуществляется диффузионный перенос, и таким образом ограничивая транспорт электролита (рис. 4а, ***) [34]. Эта тенденция сохраняется до тех пор, пока доля КФЦ не достигнет 6%. Дальнейшее увеличение содержания допанта приводит к некоторому увеличению диффузионной проницаемости. Вероятно, это связано с расширением мембранных каналов, размеры которых ограничивали перенос электролита (рис. 4а, ***).

Полученные результаты по влиянию КФЦ на диффузионную проницаемость мембран МФ-4СК

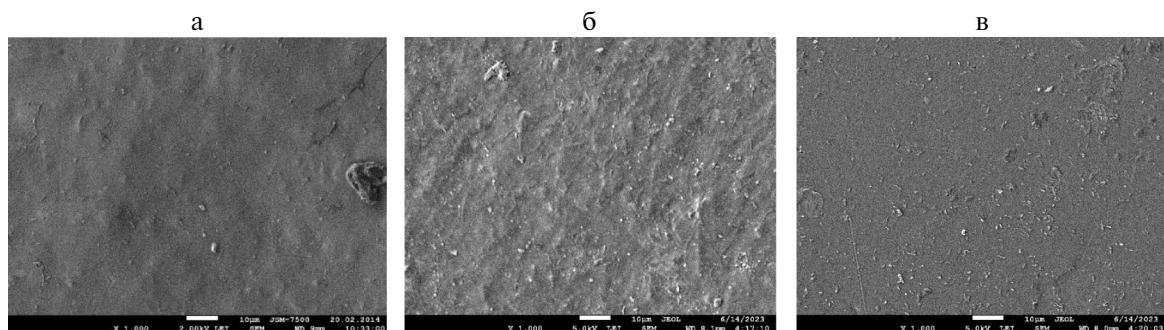


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхностей исходной (а) и модифицированных КФЦ экструзионной (б) и поливной (в) мембран, с содержанием допанта 9.3 и 10% соответственно.

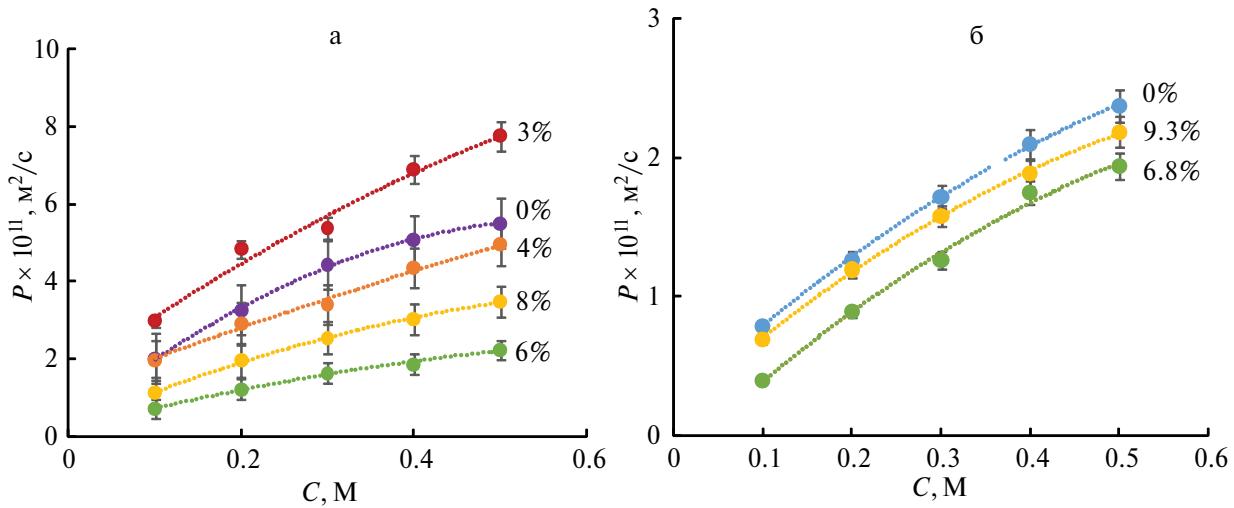


Рис. 3. Концентрационная зависимость диффузионной проницаемости модифицированных КФЦ поливных (а) и экструзионных (б) мембран МФ-4СК в растворах HCl. Числа у кривых указывают на содержание модификатора в образце.

для раствора электролита качественно согласуются с изменением их газопроницаемости по водороду (рис. 4). Как видно из рисунка, плотность тока кроссовера водорода, которая фактически является токовым эквивалентом газопроницаемости, тоже изменяется немонотонно в зависимости от содержания КФЦ в поливной мемbrane, достигая минимального значения для мембраны, в составе которой 6% КФЦ. Подобный эффект описан также в работе [24], авторы которой обнаружили экстремальную зависимость проницаемости по метанолу мембран Нафлон с различным содержанием КФЦ в интервале 1–7% с минимальным значением при 4%.

Электропроводность мембран при различной температуре

Изучена удельная электропроводность мембран при различной температуре и фиксированной

относительной влажности (RH = 30%) (рис. 5). Электропроводность поливных мембран, как и диффузионная проницаемость, выше, чем экструзионных, и немонотонно зависит от содержания допанта. Так, при введении 3% КФЦ она практически не изменяется из-за малого его содержания, что не позволяет сформировать непрерывный путь переноса протона в условиях ограниченной влажности. Максимальной электропроводностью обладает образец с содержанием модификатора 6%. Дальнейшее увеличение содержания КФЦ приводит к уменьшению электропроводности. Электропроводность экструзионных мембран по сравнению с поливными менее существенно зависит от содержания допанта в исследованном диапазоне составов. Анализ значений энергии активации электропроводности мембран, рассчитанных на основе температурных зависимостей удельной электропроводности при RH = 30%, показывает,

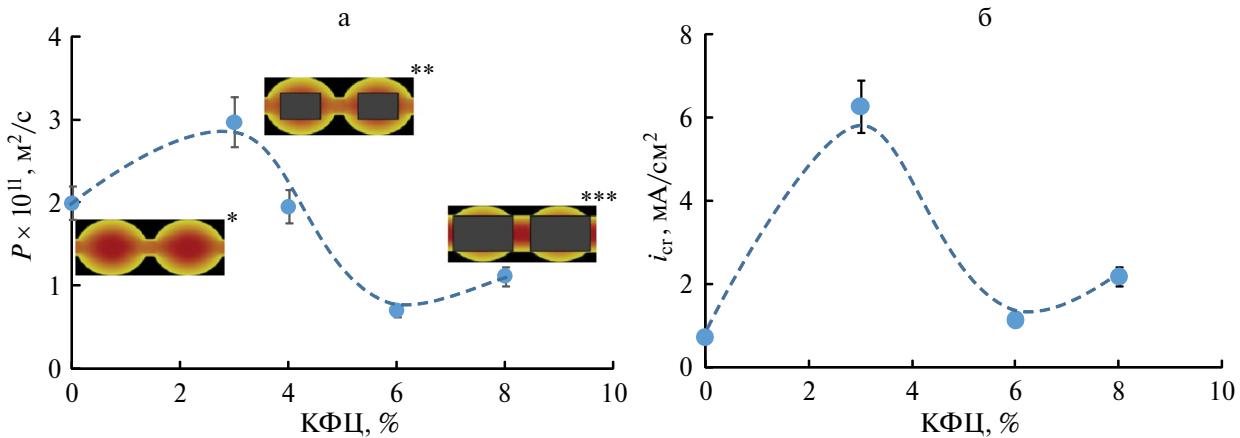


Рис. 4. Зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости для 0.1 М раствора HCl (а) и плотности тока кроссовера водорода (б) от содержания КФЦ в поливных мембранах МФ-4СК.

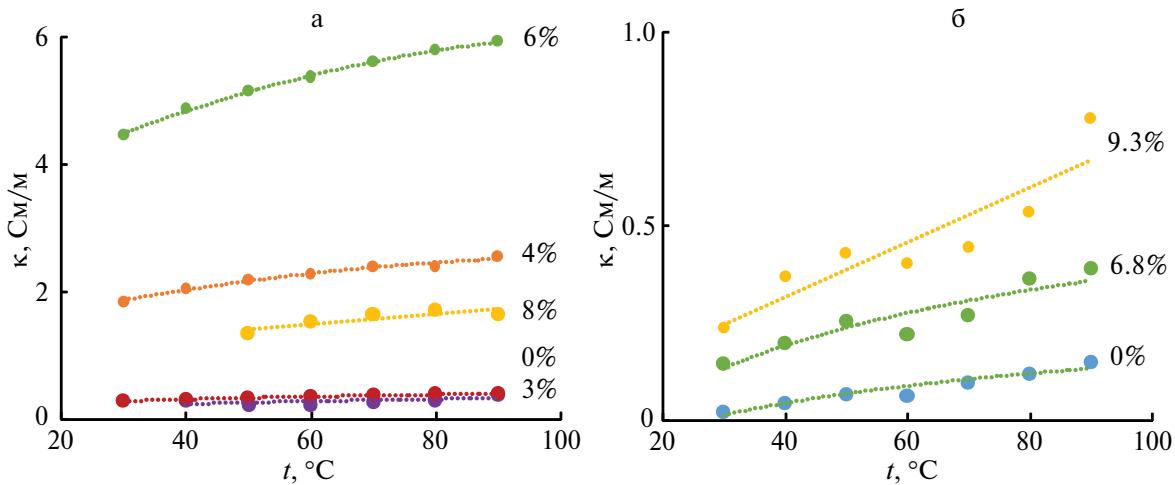


Рис. 5. Удельная электропроводность модифицированных КФЦ поливных (а) и экструзионных (б) мембран при различной температуре и RH = 30%. Числа у кривых соответствуют содержанию допанта в образцах.

что для поливных образцов при введении допанта энергия активации снижается от 12 до 4–5 кДж/моль и практически не зависит от содержания КФЦ в мембранах. Для экструзионных образцов, обладающих меньшей проводимостью, значения энергии активации выше и изменяются при введении допанта от 26 до 12 и 4.5 кДж/моль. Подобное уменьшение энергии активации в 3 раза при введении небольших количеств допанта наблюдалось ранее в работе [35] при модификации мембран Nafion оксидом церия.

Электрохимические характеристики МЭБ водородно-воздушного топливного элемента

Для испытания в составе мембранны-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента в качестве полимерного электролита были выбраны поливные мембранны, модифицированные КФЦ, ввиду их более высокой электропроводности. На рис. 6 представлены вольтамперные

и мощностные характеристики, а также спектры электрохимического импеданса МЭБ. Удельная мощность МЭБ с модифицированными мембранными с содержанием КФЦ 3–8% имеют близкие характеристики, и максимальная удельная мощность примерно на 17% выше, чем с немодифицированной мембраной. При этом максимальная достигаемая плотность тока для модифицированных образцов имеет примерно в 1.5 раза более высокие значения. Анализ спектров импеданса МЭБ (рис. 6б) показал, что независимо от количества введенного допанта наблюдаются близкие значения омического сопротивления МЭБ. Более раннее наступление предельного состояния для МЭБ с немодифицированным образцом может быть обусловлено затапливанием катода, из-за образования воды при высоких плотностях тока. Следует отметить, что такой эффект не наблюдается для модифицированных образцов, вероятно, из-за гидрофильности КФЦ, способствующего перераспределению воды в объеме мембраны. Следует отметить настолько

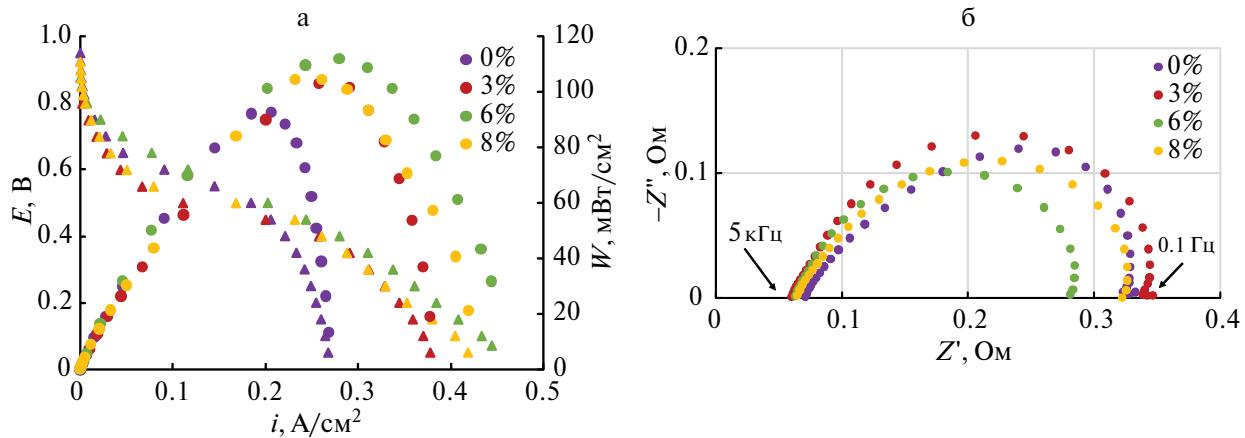


Рис. 6. Вольтамперные и мощностные кривые (а) и спектры электрохимического импеданса (б) для МЭБ с поливными мембранными, модифицированными КФЦ. Числа у кривых соответствуют содержанию допанта в образцах.

меньшую величину диффузионных ограничений для образца с содержанием КФЦ 6 мас. %, что согласуется с более высокой плотностью генерируемого тока при низких потенциалах.

ВЫВОДЫ

В работе исследованы характеристики модифицированных кислым фосфатом циркония перфторированных мембран, полученных методом полива и экструзии. Показано, что кристаллическая неорганическая фаза образуется в случае модифицирования мембраны путем ее насыщения цирконилхлоридом с последующим осаждением обработкой фосфорной кислотой. При изготовлении мембран поливом из смешанного раствора полимера и прекурсора с последующей обработкой фторфторной кислотой образуется аморфная неорганическая фаза. Модифицированные КФЦ образцы мембран, полученные методом полива, обладают более высокой диффузионной проницаемостью в растворах соляной кислоты и удельной электропроводностью в условиях ограниченной влажности. Транспортные характеристики модифицированных мембран немонотонно зависят от содержания в них КФЦ, и при содержании КФЦ 6% наблюдается минимальное значение диффузионной проницаемости для раствора электролита и газопроницаемости по водороду и максимальное – удельной электропроводности. Это обусловлено стерическим эффектом вытеснения внутреннего равновесного раствора при содержании КФЦ менее 6% и последующим расклинивающим эффектом от его присутствия при возрастании содержания допанта. Показано, что при введении допанта в перфторированную мембрану энергия активации электропроводности снижается от 12 до 4–5 кДж/моль и практически не зависит от содержания КФЦ в мембранах. Удельная мощность МЭБ с модифицированными поливными мембранными выше по сравнению с немодифицированным образцом благодаря гидрофильтности КФЦ и эффективному перераспределению воды в мемbrane.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность м.н.с. ЮНЦ РАН Никулину А.Ю., за измерение дифрактограмм и помочь в их расшифровке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Safronova E.Yu., Lysova A.A., Voropaeva D.Yu., Yaroslavtsev A.B. // *Membranes*. 2023. V. 13. № 8. P. 721.
2. Zhu L., Li Yu., Liu J., He J., Wang L., Lei J. // *Petroleum Science*. 2022. V. 19. P. 1371.
3. Lehmann M.L., Tyler L., Self E.C., Yang G., Nanda J., Saito T. // *Chem.* 2022. V. 8. № 6. P. 1611.
4. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Мембранные и мембранные технологии. 2024. Т. 14. № 1. С. 19.
5. Zaton M., Roziere J., Jones D.J. // *Sustainable Energy Fuels*. 2017. V. 1. P. 409.
6. Сафронова Е.Ю., Шалимов А.С., Волков В.И., Ярославцев А.Б. // Высокомолекулярные соединения (серия А). 2013. Т. 55. № 11. С. 1359.
7. Brooker P.R., Bonville L.J., Slattery D.K. // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. № 1. P. F75.
8. Rajeswari J., Ziegler Z., Haugen G.M., Hamrock S.J., Herring A.M. // *ECS Trans.* 2011. V. 41. P. 1561.
9. Tellez-Cruz M.M., Escorihuela J., Solorza-Feria O., Compañ V. // *Polymers*. 2021. V. 13. № 18. P. 3064.
10. Xu Ya., Liang X., Shen X., Yu W., Yang X., Li Q., Ge X., Wu L., Xu T. // *J. Membr. Sci.* 2024. V. 689. P. 122167.
11. Guodong X., Anqi K., Feng J., Yuxin L., Zhiyuan Zh., Rongguan L., Bing H., Jing L., Chengwei D., Yuzhen S., Weiwei C. // *Fuel*. 2024. V. 361. P. 130706.
12. Saccà A., Gatto I., Carbone A., Pedicini R., Maisano S., Stassi A., Passalacqua E. // *Internation J Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 59. P. 31445.
13. Xiao Sh., Zhang H., Bi Ch., Zhang Yi., Ma Yu., Li X., Zhong H., Zhang Yu. // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. № 24. P. 8000.
14. Alberti G. // *Acc. Chem. Res.* 1978. V. 11. № 4. P. 163.
15. Taniuchi T., Ogawa T., Yoshida M., Nakazono T., Ishihara K.N. // *Internation J Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. № 80. P. 31337.
16. Pica M., Donnadio A., Casciola M. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 374. P. 218.
17. Al-Othman A., Nancarrow P., Tawalbeh M., Ka'ki A., El-Ahwal K., El Taher B., Alkasrawi M. // *Internation J Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 8. P. 6100.
18. Costamagna P., Yang C., Bocarsly A.B., Srinivasan S. // *Electrochimica Acta*. 2002. V. 47. P. 1023.
19. Zlotorowicz A., Sunde S., Seland F. // *Internation J Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. № 32. P. 9982.

20. Ozden A., Ercelik M., Ozdemir Ya., Devrim Yi., Ozgur Colpan C. // Internation J Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 33. P. 21501.
21. Bauer F., Willert-Porada M. // J. Membr. Sci. 2004. V. 223. № 1–2. P. 141.
22. Chabé J., Bardet M., Gébel G. // Solid State Ionics. 2012. V. 229. P. 20.
23. Shkirkaya S.A., Kononenko N.A., Timofeev S.V. // Membranes. 2022. V. 12. № 10. P. 979.
24. Kuan H.-C., Wu C.-S., Chen C.-Y., Yu Z.-Z., Dasari A., Mai Y.-W. // Electrochemical and Solid-State Letters. 2006. V. 9. № 2. P. A76.
25. Шалимов А.С. и др. Ж. Неорганической химии. 2009. Т. 54. № 3. С. 403.
26. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volkovich Yu.M. // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 222. P. 425.
27. Tang Q., Li B., Yang D., Ming P., Zhang C., Wang Y. // Internation J Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 22040.
28. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1981. V. 19. № 11. P. 1687.
29. Gebel G., Aldebert P., Pineri M. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1425.
30. Sigwadi R., Dhlamini M.S., Mokrani T., emavhola F., Nonjola P.F., Msomi P.F. // Heliyon. 2019. V. 5. № 8. P. e02240.
31. Trobajo C., Khainakov S.A., Espina A., García J.R. // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 6. P. 1787.
32. Filippov A., Petrova D., Falina I., Kononenko N., Ivanov E., Lvov Yu., Vinokurov V. // Polymers. 2018. V. 10. № 4. P. 366.
33. Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. P. 936.
34. Novikova S. A., Safranova E. Yu., Lysova A. A., Yaroslavtsev A. B. // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. P. 156.
35. Сафронова Е.Ю. Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств: дисс. док. хим. наук. – М., 2023. – 286 с.

Transport Properties of MF-4SK Perfluorinated Membranes Modified with Zirconium Hydrogen Phosphate

I. V. Falina^{1,*}, E. E. Meshcheryakova¹, K. M. Lyapishev¹, K. S. Demidenko¹, E. V. Titskaya¹,
S. V. Timofeev², N. A. Kononenko¹

¹Kuban State University, 149 Stavropol Street, Krasnodar, 350040, Russia

²OAO "Plastpolymer", 32 Polyustrovsky ave., St. Petersburg, 195197, Russia

*e-mail: irina_falina@mail.ru

Physicochemical and transport characteristics of cast and extruded MF-4SK perfluorinated membranes modified with zirconium hydrogen phosphate in an amount of 3–10% are studied. The inorganic phase is formed in the membrane volume by pore-filling method. The effect of zirconium hydrogen phosphate content on the exchange capacity, water content, diffusion permeability for electrolyte solution, hydrogen gas permeability and conductivity at limited humidity of the MF-4SK membrane, as well as the efficiency of its use in a proton exchange membrane fuel cell are studied. A non-monotonic change in transport characteristics from the dopant content is shown. The lowest diffusion permeability and maximum electrical conductivity at low humidity possesses the membrane containing 6% zirconium hydrogen phosphate. The maximum specific power of the proton-exchange membrane fuel cell with modified membranes as a polymer electrolyte is 17% higher compared to the original MF-4SK. This result is caused by lower ohmic resistance and kinetic limitations of membrane-electrode assembly with modified samples compared to the non-modified membrane, revealed on the basis of an analysis of its impedance spectra.

Keywords: perfluorinated membrane, modification, zirconium hydrogen phosphate, proton exchange membrane fuel cell

УДК 538.9; 544.2; 539.216.2; 539.23

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ МЕМБРАНЫ

© 2024 г. П. Д. Пушанкина¹, А. И. Симонов¹, С. С. Джимак^{1, 2}, И. С. Петриев^{1, 2, *}

¹Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, Россия

²Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: petriev_illya@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.24

После доработки 21.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Палладийсодержащие мембранные применяют для отделения и очистки водорода. Однако для достаточно тонких мембран, проникающий поток может быть ограничен кинетикой поверхностных процессов. В настоящем исследовании для преодоления ограничения перехода через поверхность разработанные мембранные сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ были модифицированы наноструктурированным поверхностным слоем. Модификация осуществлялась осаждением на поверхность мембранных пентаразветвленных биметаллических наночастиц $Pd-Pt$. Увеличение потока водорода наблюдалось в широком диапазоне температур (25°–400°C). Наивысшие значения плотности проникающего потока были продемонстрированы для мембран с пентаразветвленным модификатором – до 52.43 ммол/с⁻¹ м⁻² при 400°C. Сделано предположение, что сложная морфология наночастиц, а также наличие синергетического эффекта от сочетания Pd и Pt способствует снижению активационных барьеров и усилиению каталитической активности. Разработанные мембранные показали высокую и стабильную селективность во времени, что открывает широкие возможности их применения в реакторах парового реформинга для получения высокочистого водорода.

Ключевые слова: палладийсодержащие мембранные, наноструктурированная поверхность, биметаллические наночастицы, лимитирующие стадии, водородопроницаемость, высокочистый водород

DOI: 10.31857/S2218117224060037, EDN: MBPRKH

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие мировой экономики рождает высокий спрос на энергию [1, 2]. Истощение запасов ископаемого топлива требует иного источника энергии, и, в настоящее время, наиболее перспективной альтернативой может стать водородное топливо [3–5]. Водород является возобновляемым источником энергии, который снижает выбросы парниковых газов, шумовое загрязнение и открывает возможности диверсификации современной энергетики, в частности процессов производства [6, 7]. Сегодня массовые исследования в этом направлении сосредоточены на повышении эффективности производства водорода путем термохимических реакций [8, 9]. Наибольший интерес вызывают технологии мембранныго выделения водорода, поскольку использование мембран позволяет повысить конверсию реагентов и выход водорода с помощью принципа Ле Шателье и устранить дорогостоящие энергетические потери [10].

Типичной термохимической реакцией получения водорода в мембранных реакторах является паровая конверсия, которая в течение всего процесса не содержит органических конденсатов, блокирующих мембранный реактор, в отличии от газификации угля и биомассы [11]. Наиболее часто в качестве сырья для выделения водорода используется метан [12], однако перспективным возобновляемым сырьем, способным составить ему конкуренцию, является метанол [13, 14]. С учетом температурных режимов работы установок реформинга метана (порядка 600°–800°C) использование метанола имеет неоспоримые преимущества помимо возобновляемого характера, значительное снижение энергозатрат (температура реакции порядка 250°–350°C).

При традиционном производстве водорода необходимым этапом является его очистка. Однако основные современные методы очистки, такие как адсорбция с переменным давлением и системы

криогенной дистилляции потребляют слишком много энергии и обычно являются дополнительным этапом к производству водорода. В таком ключе использование мембранных технологий в реакторах парового реформинга является наиболее перспективным, поскольку включает не только этап выделения водорода из низкомолекулярных углеводородов, но и его очистку в процессе реакции [15]. Это делает данный метод весьма энергоэффективным и снижает эксплуатационные затраты [16, 17].

Мембранные технологии уже нашли применение во многих областях промышленности, среди которых электродиализ, деасфальтизация и разделение газов [18–28]. Мембранные материалы, используемые для водорода, многочисленны, включая неорганические материалы и некоторые органические материалы или смешанные материалы [29–34]. В частности, мембранны на основе палладия обеспечивают описанное выше экономическое преимущество – объединение процесса получения и очистки водорода в едином интенсифицированном процессе [35, 36]. Однако мембранны из чистого палладия имеют ряд ключевых недостатков, среди которых охрупчивание в атмосфере водорода при температуре ниже 300°C, дезактивация при осаждении углеродистых примесей, высокая стоимость коммерчески производимой палладиевой фольги [37]. Решением является легирование палладия другими, в том числе более дешевыми металлами, такими как Ag, Cu, Au, Ni, Ru [38]. Следует отметить, что наиболее перспективными из них являются сплавы палладия с серебром, медью и золотом, поскольку именно эти сочетания обладают наибольшей устойчивостью к отравлению серой и наивысшей проницаемостью по водороду [39].

Последние годы высокий интерес вызывают тройные сплавы с Pd из-за их потенциала для улучшения как проницаемости, так и устойчивости к отравлению серой. Работы, основанные на теории функционала плотности, предоставили рекомендации по составу мембранны на основе тройных сплавов, которые сохраняют благоприятную поверхностную химию бинарных сплавов, но, как прогнозируется, дают более высокие потоки водорода [40, 41]. Одним из наиболее распространенных и высокопроницаемых бинарных сплавов считается Pd-Ag. Однако этот сплав подвержен отравлению серосодержащими газами, что приводит к снижению потока водорода [42]. Добавление Au в сплав Pd-Ag повышает устойчивость к отравлению и коррозионному разрушению соединениями серы. Мембранны из тройного сплава Pd-Au-Ag демонстрируют высокую проницаемость, высокое качество чистоты и хорошую стабильность для разделения водорода [43].

Однако легирование решает далеко не все проблемы неорганических мембранны на основе

палладия. При достаточно низких температурах работы такие мембранны становятся малопроницаемы, что обуславливается переходом из диффузионно ограниченного режима в режим лимитирования поверхностными процессами [44, 45]. Решением представляется создание на поверхности мембранны дополнительного модифицирующего слоя, способного ускорять поверхностные стадии переноса водорода, тем самым интенсифицируя получаемый на выходе поток [46]. Такой слой может состоять из различных наночастиц, нашедших эффективное применение уже во многих других областях [47–53]. Проведенные ранее исследования уже ни раз продемонстрировали перспективность такого решения, в том числе и в водородной энергетике [54, 55]. Наиболее интересным из них является нанесение наночастиц особой неклассической пентаразветвленной формы, напоминающих звезды и обладающих более выгодной катализической структурой [56, 57].

Таким образом, целью настоящей работы было исследование влияния модифицирующего слоя на основе биметаллических Pd-Pt наночастиц с неклассическим габитусом на массстрansпортные водородные процессы в Pd₇₆Ag₁₄Au₁₀ мембранных в условиях широкого диапазона рабочих температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основа мембранны – тонкие фольги сплава Pd₇₆Ag₁₄Au₁₀ были получены путем сплавления компонентов палладия, серебра и золота в электродуговой печи. Соответствующие металлы в виде слитков, погруженные в тигель, многократно переплавлялись в камере под давлением 0.05 МПа при изменяющемся токе инвертора от 20 до 120 А. Полученный слиток сплава Pd₇₆Ag₁₄Au₁₀ был раскатан на вальцах Durston DRM-130 с промежуточными отжигами до толщины фольги 20 мкм.

Модификацию полученных Pd₇₆Ag₁₄Au₁₀ фольг осуществляли путем электролитического осаждения в гальваностатическом режиме на потенциостат-гальваностате Элинс Р-40Х двумя методами.

В ходе первого классического метода синтеза монометаллических палладиевых частиц фольгу Pd₇₆Ag₁₄Au₁₀ предварительно очищали путем промывки в этаноле (96%) и обезжиривания в 6 М растворе NaOH. Далее подготовленную фольгу закрепляли в электролитической ячейке и последовательно поляризовали анодно в 0.1 М HCl и катодно в 0.05 М H₂SO₄ при плотности тока 10–20 мА см⁻². После этого ячейку заполняли рабочим раствором H₂PdCl₄ (2%) для последующей модификации. Синтез проводили в течение 1.5–5 минут при плотности тока 5–6 мА см⁻². После осаждения модифицированную фольгу промывали бидистиллированной водой.

В ходе второго метода синтеза биметаллических пентаразветвленных Pd-Pt наночастиц фольга сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ также предварительно очищалась по методике, описанной в первом методе синтеза. Далее подготовленную фольгу также анодно и катодно поляризовали, после чего ячейку заполняли рабочим раствором, содержащим наряду с H_2PdCl_4 (2%) сурфактант — $C_{16}H_{36}BrN$. В качестве анода использовали палладий-платиновую фольгу. В процессе синтеза на достаточно короткий промежуток времени 30–60 секунд устанавливалась низкая плотность тока до 0.003 mA cm^{-2} . Данная стадия была необходима для инициации процесса зародышеобразования. Далее плотность тока повышали до 0.25 – 0.3 mA cm^{-2} и в течение 2.5–10 мин происходило дорацивание частиц. После осаждения модифицированную фольгу промывали бидистилированной водой.

Исследование морфологии модифицированных $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ фольг осуществляли методом электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7500F.

Газодиффузионные характеристики и селективность разработанных мембранных материалов исследовали на установке по измерению водородопроницаемости, согласно методике, подробно описанной в работе [44]. Исследуемые мембранны герметизировали медными прокладками и монтировали в камеру. Испытания на проникновение проводились последовательно в водороде при различных давлениях до 0.4 МПа и температурах от 25° до 400°C. Скорость проникновения водорода измерялась массовым расходомером. Перед каждым испытанием мембран на проникновение водорода предварительно подтверждалось отсутствие явных дефектов с помощью продувки системы гелием. Селективность мембран определялась путем соотношения потоков H_2/N_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В ходе исследования были получены классические монометаллические палладиевые наночастицы. Микрофотографии синтезированных частиц в составе модификатора представлены на рис. 1. Полученные частицы обладали классической энергетически выгодной шарообразной формой. Средний размер для 70% частиц составил порядка 90–120 нм. Данный классический вид частиц был намеренно синтезирован для дальнейшего изучения влияния морфологии наночастиц в составе модификатора на кинетические характеристики и поведение мембран в водородотранспортных процессах.

В ходе исследования также были получены неклассические биметаллические Pd-Pt наночастицы в составе модификатора, обладающие осью симметрии пятого порядка, недостижимой в объемных монокристаллах. Интерес к подобным наночастицам обусловлен тем, что каталитические реакции могут происходить более избирательно на определенных гранях или с введением вторичного металла, изменяющего реакционную способность. Выбор компонентов является одним из ключевых вопросов, поскольку различия в параметрах решетки компонентов будут определять механизмы роста наночастиц с точки зрения термодинамики [58]. Палладий и платина являются достаточно схожими по многим основным параметрам и характеристикам. Оба металла обладают гранецентрированной кубической решеткой с незначительным несоответствием решеток ($f = 0.8\%$) [59], а также близкими стандартными потенциалами восстановления для обоих металлов. Таким образом, в кристаллической структуре Pd-Pt не наблюдается явных границ зерен и возникает синергетический эффект. Сочетание Pd-Pt обладает комплексным превосходством в перераспределении электронов, увеличении активных центров и стабилизации в отношении электрохимических

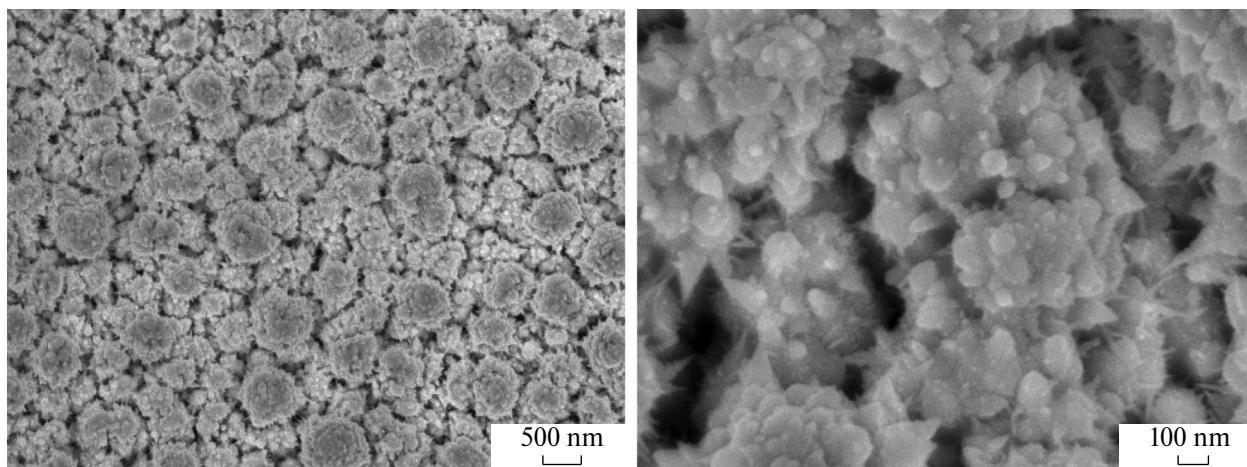


Рис. 1. Микрофотографии классических палладиевых наночастиц при различном увеличении.

реакций [60]. Электронный и/или геометрический эффект между двумя металлами приводит к снижению энергии адсорбции соединений на поверхности катализатора, а также их активационных барьеров, и увеличению каталитической активности [61].

Разработанный метод синтеза пентаразветвленных частиц сочетал в себе несколько основных отличительных особенностей, в сравнении с классической методикой, позволивших достичь подобной морфологии частиц. Во-первых, в процессе осаждения применялось двухэтапное изменение тока. Сначала в течение недлительного интервала времени подавали достаточно маленький ток, способствующий процессу зародышеобразования. Такой этап является особенно важным в процессе синтеза, поскольку именно форма зародыша, лежащая в основе наночастицы, может диктовать самосборку в более крупные архитектуры с новыми свойствами. Далее ток значительно повышали, и он сохранялся до конца синтеза, позволяя осуществлять направленный рост конкретных граней поверхности частиц и задавать им определенную форму. Во-вторых, в качестве инструментов настройки и контроля морфологии использовалось поверхностно-активное вещество и галогенид-ионы. Правильно подобранная концентрация поверхностно-активного вещества не дает частицам скругляться в процессе роста, сохраняя геометрию затравки. Хлорид в составе рабочего раствора способствует окислительному травлению, в то время как бромид отвечает за избирательную пассивацию, стимулируя рост граней с высоким индексом Миллера. Плоскости с высоким индексом проявляют гораздо более высокую реакционную способность, чем плоскости с низким индексом, поскольку они имеют большую плотность недокоординированных атомов, расположенных на ступенях и изгибах, с высокой реакционной способностью, необходимой для высокой каталитической активности.

Микрофотографии поверхности полученных модифицированных фольг представлены на рис. 2. Синтезированные наночастицы характеризуются звездообразной пятиконечной формой с высокоэнергетическими гранями с большим количеством недокоординированных атомов. Средний размер 75% частиц находился в диапазоне 90–120 нм.

Изготовленные образцы мембран сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ без модификатора и модифицированные классическим и пентаразветвленным модификаторами были исследованы в процессах переноса водорода для определения и оценки кинетических и газотранспортных характеристик. Конкретное содержание компонентов сплава мембранны важно для практических промышленных применений из-за сочетания эффективности и прочности. Были исследованы мембранны с разным соотношением компонентов, где мембранны сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ продемонстрировали наилучшие характеристики устойчивости к дилатации, охрупчиванию при термоциклировании и высокую проницаемость по водороду. Целью первой серии экспериментов было определение лимитирующей стадии транспорта водорода в условиях достаточно низких, для процессов диффузионного выделения водорода, температур. Для достижения поставленной цели была исследована зависимость плотности проникающего потока как функции от избыточного давления в диапазоне от 0.05 до 0.4 МПа при температуре 100°C. Выбранная температура является наиболее интересной для анализа влияния модификатора, поскольку, согласно литературным данным [62], именно при низких температурах для мембранны на основе палладия наблюдается смена лимитирующей стадии с поверхностью ограниченного режима на диффузионно ограниченный режим. При более высоких температурах перенос водорода через мембранны на основе палладия, может лимитироваться стадией диффузии, которая описывается законом Сиверта–Фика [63]:

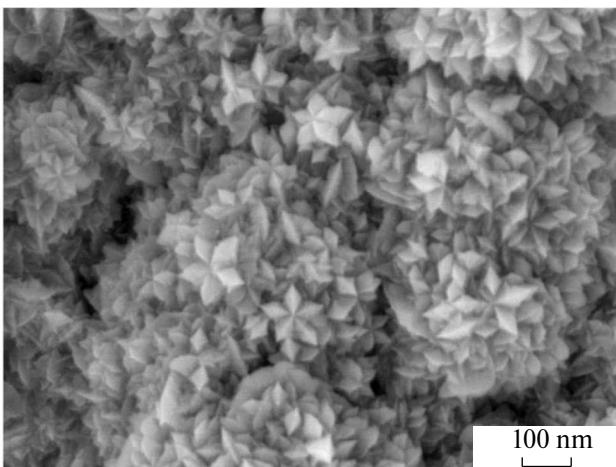
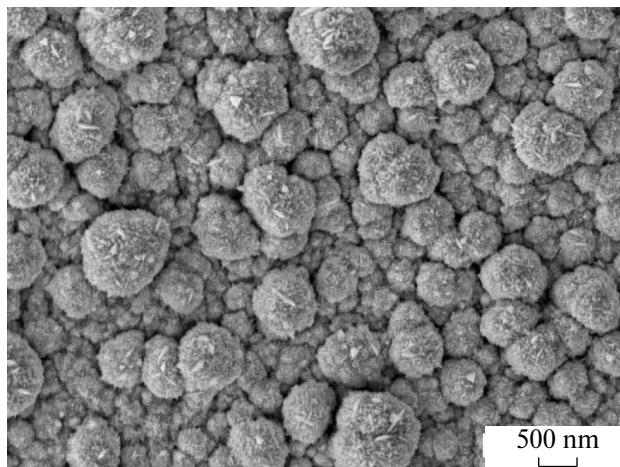


Рис. 2. Микрофотографии пентаразветвленных Pd-Pt наночастиц при различном увеличении.

$$J = \frac{P}{\delta} (p_1^n - p_2^n),$$

где J – проникающий через мембрану поток водорода, P – водородопроницаемость, δ – толщина мембраны, p_1 и p_2 – парциальное давление водорода в зонах ретентата и пермеата соответственно, n – показатель степени, зависящий от лимитирующей стадии транспорта водорода ($0.5 \leq n \leq 1$). Однако в условиях более низких температур ($t \leq 200^{\circ}\text{C}$), малых толщин мембранны, когда лимитирующей стадией являются поверхностные процессы, транспорт водорода описывается следующим уравнением [64]:

$$J = \frac{\sigma k}{2} (p_1^n - p_2^n),$$

где σ – коэффициент шероховатости поверхности, k – феноменологическая постоянная, выражаемая как константа адсорбции/десорбции.

На рис. 3а представлена зависимость плотности потока водорода от избыточного давления для трех типов разработанных мембран сплава $\text{Pd}_{76}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{10}$. Согласно полученным данным, наивысшими значениями плотности проникающего потока водорода при 0.4 МПа обладала мембрана с пентаразветвленным модификатором – до 14.89 ммоль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$. Полученные значения плотности потока водорода оказались в 2 раза выше, чем для мембран с классическим модификатором – до 7.22 ммоль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$, и в 10 раз выше, чем для мембранны без модификатора. Следует также обратить внимание и на саму форму представленных кривых. Значения плотности проникающего потока для $\text{Pd}_{76}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{10}$ мембранны без модификатора легко аппроксимируются линией первого порядка, что также подтверждает лимитирование транспорта водорода процессами, происходящими на поверхности такой мембранны ($n = 1$). Однако для модифицированных мембранны картина меняется и показатель степени n

стремится, но еще не равен значению 0.5. Такое явление позволяет говорить о том, что в лимитировании переноса водорода участвуют сразу две стадии (поверхностные процессы и диффузия), что может быть описано следующим выражением [65]:

$$J = k (p_1^n - p_2^n),$$

где

$$k = \frac{\sigma k}{2} = \frac{P}{\delta}.$$

Следовательно, нанесение на поверхность мембранны наноструктурированного высокоразвитого модификатора способствует снятию поверхностных ограничений в области низких температур и тем самым позволяет интенсифицировать проникающий поток водорода.

Вторая серия экспериментов была нацелена на определение температурного коридора эффективности разработанного модификатора. Для этого диффузионные характеристики всех трех типов разработанных $\text{Pd}_{76}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{10}$ мембран оценивали в зависимости от температуры в диапазоне от 25° до 400°C при давлении 0.4 МПа. На рис. 3б приведены полученные данные температурной зависимости плотности проникающего потока водорода для трех типов разработанных мембран. Согласно представленным результатам, для мембранны, модифицированных наночастицами, наблюдался непрерывный рост потока, хотя и с весомой разницей в численных значениях. В то время как для мембранны без модификатора поток перешел к уверенному росту, только преодолев значение 200°C. Максимальная эффективность модификатора наблюдалась в диапазоне температур порядка 25°–300°C. Тем не менее при температурах порядка 400°C значения плотности проникающего потока для модифицированных мембранны приближались с выходом

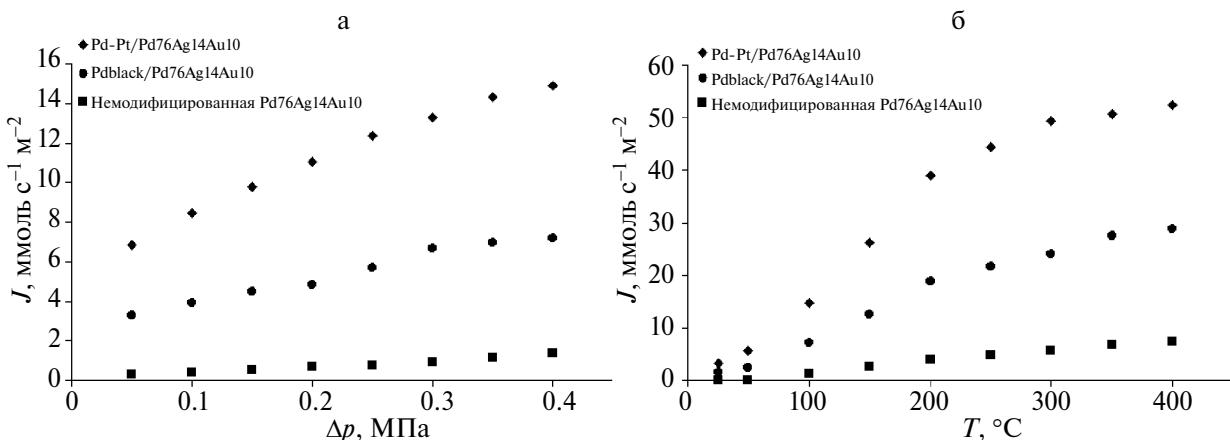


Рис. 3. а) Зависимость плотности потока водорода от избыточного давления при температуре 100°C через разработанные мембранны. б) Температурная зависимость плотности потока водорода при избыточном давлении 0.4 МПа через разработанные мембранны.

на плато к значениям для немодифицированных, но все равно оставались значительно выше. Наивысшие значения плотности проникающего потока водорода при 400°C продемонстрировала мембрана с пентаразветвленным модификатором – до 52.43 ммоль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$. Полученные значения плотности потока водорода оказались в 1.8 раза выше, чем полученные для мембран с классическим модификатором – до 28.79 ммоль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$, и в 7 раз выше, чем для немодифицированной мембраны. Полученные данные полностью подтверждают результаты первой серии экспериментов о возможности ускорения поверхностных процессов в условиях низких температур, а также демонстрируют достаточно широкий “коридор” влияния наструтурированного модификатора на процессы переноса водорода через мембранны на основе палладия.

В связи с полученными результатами, особый интерес вызвало установление влияния отдельно взятых стадий переноса водорода через поверхность мембранны и соответственно целесообразность модификации обеих сторон мембранны, по сравнению с модификацией только одной из них. Поэтому третья серия экспериментов была поставлена для определения влияния отдельно взятой поверхностной стадии – адсорбции или десорбции. Для этого исследовали мембранны, модифицированные с входной, выходной и обеих сторон, а также мембранны без модификатора. На рис. 4 приведены полученные данные температурной зависимости плотности проникающего потока водорода для разработанных мембранны сплава $\text{Pd}_{76}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{10}$, модифицированных пентаразветвленными наночастицами с входной стороны, выходной стороны, с обеих сторон и без модификатора. На основании полученных результатов были установлены следующие закономерности:

мембрана, модифицированная только с входной стороны, демонстрирует потоки кратно выше, чем мембрана без модификатора, а значительный рост проницаемости наблюдается сразу же начиная от температуры 25°C. Мембрана, модифицированная только с выходной стороны, демонстрирует более стремительный рост потока после значения 150°C. Вместе с тем в температурном диапазоне от 25° до 300°C между мембранны модифицированными с разных сторон наблюдается значительная разница. Полученная картина позволяет говорить о более высокой энергии активации десорбции и соответственно о ее преобладающем влиянии на лимитирование процесса переноса водорода через мембранны при низких температурах, по сравнению с адсорбцией. Для модифицированной с обеих сторон мембранны наблюдается непрерывный стремительный рост вплоть до 400°C. Наивысшие значения плотности проникающего потока водорода продемонстрировала мембрана, модифицированная с обеих сторон пентаразветвленным модификатором – до 52.43 ммоль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$. Полученные значения плотности потока водорода оказались в 1.7 раза выше, чем полученные для мембранны, модифицированной только с выходной стороны, и в 2 раза выше, чем для мембранны, модифицированной только с входной стороны. Относительно полностью немодифицированной мембранны увеличение составило порядка 7 раз. В диапазоне низких температур (25°–200°C) увеличение потока модифицированной с обеих сторон мембранны относительно немодифицированной достигало 10 раз. Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что более эффективным инструментом является модификация мембранны с обеих сторон, которая способствует ускорению обеих поверхностных стадий и интенсификации потока водорода во всем исследуемом низко- и высокотемпературном диапазоне (25°–400°C).

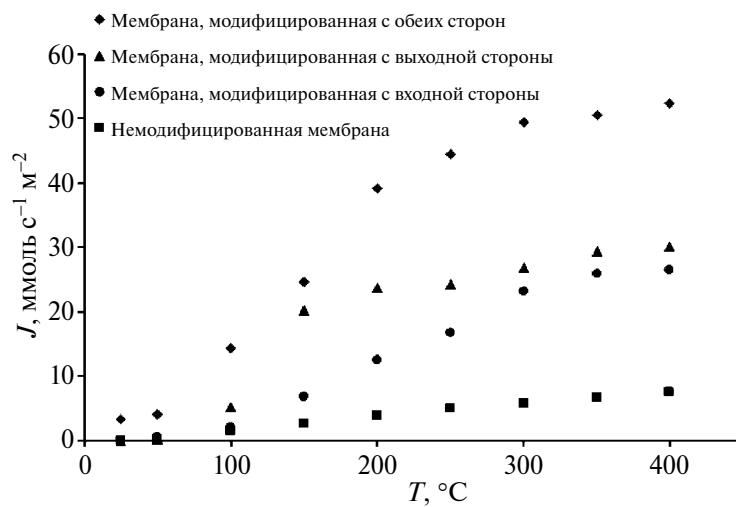


Рис. 4. Температурная зависимость плотности потока водорода при избыточном давлении 0.4 МПа через мембранны, модифицированные пентаразветвленными наночастицами.

Еще одной не менее важной характеристикой водородопроницаемых металлических мембран является их селективность. Селективность образцов мембран сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ была исследована путем испытаний на проникновение водорода и утечку азота при температуре $100^{\circ}C$ и разнице трансмембранных давления от 0.1 до 0.4 МПа. Выбор температуры обусловлен наибольшим эффектом от нанесения модифицирующего покрытия, который был экспериментально зафиксирован во время испытаний разработанных мембран. На рис. 5 представлены данные долговременных исследований на проникновение H_2/N_2 для трех типов разработанных мембран, снятые в течение 300 часов. Проникновение водорода через мембрану на основе палладия подчиняется механизму растворения-диффузии, в то время как проникновение азота через мембрану происходит по механизму транспорта дефектов. Отсюда следует, что увеличение разницы давлений непременно ведет к увеличению потока азота. В течение всего времени испытаний на проникновение в исследуемом интервале давлений (0.1–0.4 МПа) наблюдался небольшой спад селективности, однако в числовом эквиваленте его можно считать не существенным. Согласно полученным результатам, все разработанные мембранные продемонстрировали высокую селективность в течение длительного времени. Наивысшие значения селективности H_2/N_2 при давлении 0.4 МПа продемонстрировала мембрана с пентаразветвленным модификатором – до 3612. Полученные значения селективности оказались выше, чем для мембран с классическим модификатором – до 3457, и в 1.2 раза выше, чем для немодифицированной мембраны. Следует отметить, что поток водорода каждый раз стабилизировался при фиксированном значении давления, при этом утечка азота также не увеличивалась. Это свидетельствует о том, что разработанные мембранные демонстрируют стабильность и устойчивость к перепадам давлений в течение продолжительного

времени, а также отсутствие существенных механических дефектов в виде отверстий и уплотнений.

ВЫВОДЫ

Разработан подход к активации мембран сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ путем нанесения поверхностного модифицирующего слоя на основе пентаразветвленных биметаллических Pd - Pt наночастиц. Исследование выявило, что высокая каталитическая активность материала по отношению к реакциям с участием водорода достигнута благодаря довольно сложной морфологии наночастиц и синергетическому эффекту от вторичного металла в составе активационного слоя. Установлено, что нанесенные каталитические модифицирующие слои способствовали значительному увеличению потока водорода через разработанные мембранные в широком температурном диапазоне (25° – $400^{\circ}C$). В условиях температур порядка 25° – $250^{\circ}C$ наиболее наглядно продемонстрировано ускорение поверхностных процессов, способствующее интенсификации транспорта водорода. Наивысшие значения плотности проникающего потока водорода при $400^{\circ}C$ продемонстрировала мембрана с пентаразветвленным модификатором – до $52.43 \text{ ммоль с}^{-1} \text{ м}^{-2}$. Полученные значения плотности потока водорода оказались в 1.8 раза выше, чем полученные для мембранных с классическим модификатором – до $28.79 \text{ ммоль с}^{-1} \text{ м}^{-2}$, и в 7 раз выше, чем для немодифицированной мембраны. В диапазоне более низких температур (25° – $200^{\circ}C$) увеличение потока модифицированной с обеих сторон мембранные относительно немодифицированной достигало 10 раз. Установлено, что модификация мембранные способна значительно ускорять процессы, происходящие на входной (адсорбция) и выходной (десорбция) поверхностях мембранные, что позволило кратно интенсифицировать проходящий поток водорода во всем исследуемом диапазоне температур (25° – $400^{\circ}C$). Продемонстрирована высокая

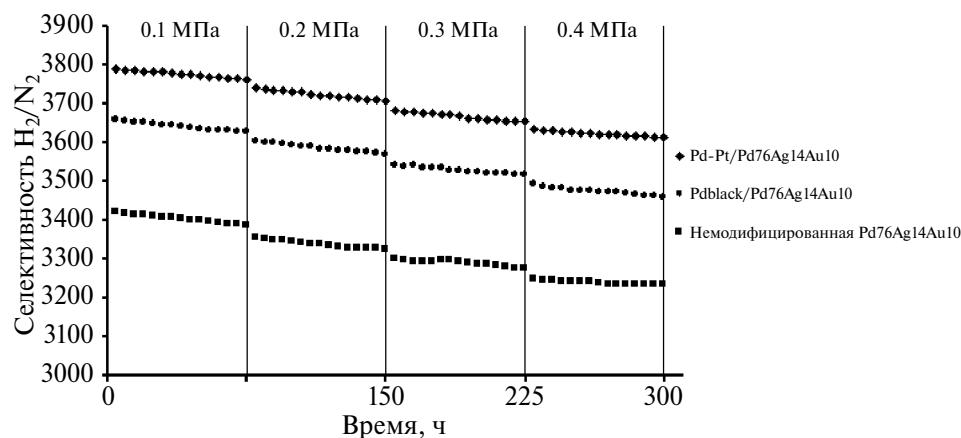


Рис. 5. Зависимость селективности от избыточного давления при температуре $100^{\circ}C$ через разработанные мембранные.

и достаточно стабильная селективность разработанных мембран в течение 300 часов работы, что подтвердило их устойчивость к перепадам давлений и отсутствие существенных механических дефектов. Специфические свойства и эффективная производительность открывают обширные возможности применения разработанных мембранных материалов в реакторах парового риформинга для получения водорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22–19–20068, <https://rscf.ru/project/22-19-20068/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филиппов С.П., Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627. (англоязычная версия: *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 627.) <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
2. *Kovalskii A.M., Matveev A.T., Popov Z.I., Volkov I.N., Sukhanova E.V., Lytkina A.A., Yaroslavtsev A.B., Konopatsky A.S., Leybo D.V., Bondarev A.V., Shchetinin I.V., Firestein K.L., Shtansky D.V., Golberg D.V.* // J. Chem. Eng. 2020. V. 395. P. 125109. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125109>
3. *Mazloomi K., Gomes C.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V. 16. № 5. P. 3024. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.028>
4. *Raven P., Wackernagel M.* // Plant Divers. 2020. V. 42. № 4. P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.pld.2020.06.002>
5. *Qiao Y., Jiang W., Li Y., Dong X., Yang F.* // Energy. 2024. V. 302. P. 131792. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131792>
6. *Rahimpour M.R., Bayat M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 11. P. 6616. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.095>
7. *Pal N., Agarwal M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 53. P. 27062. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.175>
8. *Миронова Е.Ю., Донцов А.И., Морозова Н.Б., Горбунов С.В., Иевлев В.М., Ярославцев А.Б.* // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 819. (англоязычная версия: *Mironova E.Y., Dontsov A.I., Morozova N.B., Gorbunov S.V., Ievlev V.M., Yaroslavtsev A. B.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 781.) <https://doi.org/10.1134/S0020168521080057>
9. *Stenina I., Yaroslavtsev A.* // Processes. 2023. V. 11. № 1. P. 56. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>
10. *Gao W., Zhou T., Gao Y., Wang Q.* // Appl. Energy. 2019. V. 254. P. 113700. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113700>
11. *Wang W., Olguin G., Hotza D., Seelro M.A., Fu W., Gao Y., Ji G.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2022. V. 160. P. 112124. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112124>
12. *Guo K., Liu M., Wang B., Lou J., Hao Y., Pei G., Jin H.* // Sci. Bull. 2024. V. 69. № 8. P. 1109. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2024.01.028>
13. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Petriev I.S., Baryshev M.G., Yaroslavtsev A.B.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 26. P. 13310. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.205>
14. *Abbas A.H.M., Cheralathan K.K., Porpatham E., Arumugam S.K.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2024. V. 191. P. 114147. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114147>
15. *Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Дорофеева Т.В., Чижов П.Е., Горбунов С.В.* // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 83. <https://doi.org/10.1134/S2517751623020038>
16. *Sun C., Zheng X., Bai B.* // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 208. P. 115141. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.059>
17. *Bernardo G., Araújo T., da Silva Lopes T., Sousa J., Mendes A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 12. P. 7313. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.162>
18. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020032>
19. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Небесская А.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.* // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 6. С. 521. <https://doi.org/10.1134/S2517751623060094>
20. *Гаврилова Н.Н., Губин С.А., Мячина М.А., Сапунов В.Н., Скудин В.В.* // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 6. С. 505. <https://doi.org/10.1134/S2517751623060045>
21. *Bushkova O.V., Sanginov E.A., Chernyuk S.D., Kayaumov R.R., Shmygleva L.V., Dobrovolsky Yu.A., Yaroslavtsev A.B.* // Membr. Membr. Technol. 2022. V. 4. № 6. P. 433. <https://doi.org/10.1134/S2517751622070010>
22. *Карпенко Т.В., Ковалев Н.В., Кириллова К.Р., Ачох А.Р., Мельников С.С., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 135. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020056>

23. Атласкин А.А., Крючков С.С., Степакова А.Н., Мoiseенко И.С., Цивковский Н.С., Смородин К.А., Петухов А.Н., Атласкина М.Е., Воротынцев И.В. // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 6. С. 464. <https://doi.org/10.1134/S2517751623060033>
24. Бутыльский Д.Ю., Мареев С.А., Рыжков И.И., Уртенов М.Х., Апель П.Ю., Никоненко В.В. // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 5. С. 423. <https://doi.org/10.1134/S2517751623050025>
25. Фалина И.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Демина О.А., Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Грицай М.В. // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 323. <https://doi.org/10.1134/S2517751622050043>
26. Россоу А., Виноградов И.И., Сергионов Г.В., Горберг Б.Л., Молоканова Л.Г., Нечаев А.Н. // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 200. <https://doi.org/10.1134/S2517751622030039>
27. Ахмедова Д.А. // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 96. <https://doi.org/10.1134/S2517751623020026>
28. Ozen H.A., Ozturk B. // Emerg. Mater. Res. 2020. V. 9. № 1. P. 89. <https://doi.org/10.1680/jemmr.18.00090>
29. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2024. V. 6. P. 15. <https://doi.org/10.1134/S2517751624010050>
30. Ghalei B., Wakimoto K., Wu C.Y., Isfahani A.P., Yamamoto T., Sakurai K., Higuchi M., Chang B.K., Kitagawa S., Sivaniah E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 52. P. 19034. <https://doi.org/10.1002/anie.201911359>
31. Inoue R., Kanezashi M., Nagasawa H.K. et al. // Separ. Purif. Technol. 2020. V. 242. P. 116742. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116742>
32. Сафонова Е.Ю., Корчагин О.В., Богдановская В.А., Ярославцев А.Б. // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 6. С. 470. <https://doi.org/10.1134/S2517751622060087>
33. Je C.H., Kim H.M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. № 7. P. 6948. <https://doi.org/10.20964/2019.07.64>
34. Сафонова Е.Ю., Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 47. <https://doi.org/10.1134/S2517751622010073>
35. Liguori S., Iulianelli A., Dalena F., Piemonte V., Huang Y., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 32. P. 18702. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.113>
36. Миронова Е.Ю., Лыткина А.А., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Жиляева Н.А., Рощан Н.Р., Иевлев В.М., Ярославцев А.Б. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 773. (англоязычная версия: Mironova E.Y., Lytkina A.A., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Zhilyaeva N.A., Roshan N.R., Ievlev V.M., Yaroslavtsev A.B. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 11. P. 1232.) <https://doi.org/10.1134/S0965544120110158>
37. Jokar S.M., Farokhnia A., Tavakolian M., Pejman M., Parvazi P., Javanmardi J., Zare F., Gonçalves M.C., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 16. P. 6451. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.296>
38. Pushankina P., Andreev G., Petriev I. // Membranes. 2023. V. 13. № 7. P. 649. <https://doi.org/10.3390/membranes13070649>
39. Habib M.A., Harale A., Paglieri S., Alrashed F.S., Al-Sayoud A., Rao M.V., Nemitallah M.A., Hossain S., Hussien M., Ali A., Haque M.A., Abuelyamen A., Shakeel M.R., Mokheimer E.M.A., Ben-Mansour R. // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 7. P. 5558. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04352>
40. Zhou Q., Luo S., Zhang M., Liao N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 26. P. 13054. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.044>
41. Zhang Z., Xu P., Yang D., Yang P., Liao N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 68. P. 607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.292>
42. Peters T.A., Kaleta T., Stange M., Bredesen R. // J. Membr. Sci. 2011. V. 383. № 1–2. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.050>
43. Melendez J., de Nooijer N., Coenen K., Fernandez E., Viviente J.L., van Sint Annaland M., Arias P.L., Pacheco Tanaka D.A., Gallucci F. // J. Membr. Sci. 2017. V. 542. P. 329. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.029>
44. Петриев И.С., Пушанкина П.Д., Андреев Г.А. // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 5. С. 412. <https://doi.org/10.1134/S2517751623050074>
45. Петриев И.С., Пушанкина П.Д., Луценко И.С., Барышев М.Г. // Письма в журнал технической физики. 2021. Т. 47. № 16. С. 39. (англоязычная версия: Petriev I.S., Pushankina P.D., Lutsenko I.S., Baryshev M.G. // Technical Physics Letters. 2021. V. 47. № 11. P. 803.) <https://doi.org/10.1134/S1063785021080216>
46. Петриев И.С., Луценко И.С., Пушанкина П.Д., Фролов В.Ю., Глазкова Ю.С., Мальков Т.И., Гладких А.М., Открадч М.А., Сыпало Е.Б., Барышев П.М., Шостак Н.А., Копытов Г.Ф. // Известия ВУЗов. Физика. 2022. Т. 65. № 2(771). С. 106. (англоязычная версия: Petriev I.S., Lutsenko I.S., Pushankina P.D., Frolov V.Yu., Glazkova Yu.S., Malkov T.I., Gladkikh A.M., Otkidach M.A., Sypalo E.B., Baryshev P.M., Shostak N.A., Kopytov G.F. // Russ. Phys. J. 2022. V. 65. № 2. P. 312.) <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02637-x>
47. Basov A., Dzhimak S., Sokolov M., Malyshko V., Moiseev A., Butina E., Elkina A., Baryshev M. //

- Nanomaterials. 2022. V. 12. № 7. P. 1164. <https://doi.org/10.3390/nano12071164>
48. Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Хайретдинова Д.Р. // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 137. <https://doi.org/10.1134/S2517751623020075>
49. Petriev I., Pushankina P., Glazkova Y., Andreev G., Baryshev M. // Coatings. 2023. V. 13. № 3. P. 621. <https://doi.org/10.3390/coatings13030621>
50. Hai T., Zhou J., Li M., Zain J.M., Wang D., Zheng M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 67. P. 818. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.117>
51. Lachini S.A., Eslami A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 77. P. 1235. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.187>
52. Gajraj V., Devi P., Kumar R., Sundriyal N., Reddy M.V., Mariappan C.R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 47. P. 17868. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.282>
53. Wang C., Ren X., Cao H., Zuo Y., Zhang P.H. // J. Energy Inst. 2024. V. 114. P. 101639. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101639>
54. Petriev I., Pushankina P., Shostak N., Baryshev M. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 1. P. 228. <https://doi.org/10.3390/ijms23010228>
55. Pushankina P., Baryshev M., Petriev I. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 23. P. 4178. <https://doi.org/10.3390/nano12234178>
56. Petriev I.S. Pushankina P.D., Andreev G.A., Yaroslavtsev A.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 70. P. 404. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.201>
57. Petriev I., Pushankina P., Andreev G., Ivanin S., Dzhimak S. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 24. P. 17403. <https://doi.org/10.3390/ijms242417403>
58. Liu J., Zhang J. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 4. P. 2123. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00443>
59. Peng X., Lu D., Qin Y., Li M., Guo Y., Guo S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 27. P. 30336. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c05868>
60. Li J., Wang C., Zhang Y., Hata S., Zhang K., Ye C., Shiraishi Y., Du Y. // J. Energy Chem. 2023. V. 85. P. 430. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.06.031>
61. Feng J., Wu J., Yan D., Zhang Y. // Chin. J. Chem. Eng. 2024. V. 70. P. 222. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2024.03.014>
62. Ward T.L., Dao T. // J. Membr. Sci. 1999. V. 153. № 2. P. 211. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00256-7)
63. Basile A., Julianelli A., Tong J. Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production. Sawston, UK: Woodhead Publishing, 2015. 696 p.
64. Serra E., Perujo A. // J. Nucl. Mater. 1995. V. 223. № 2. P. 157. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00438-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00438-2)
65. Ю.К. Байчек, Ю.А. Соколинский, М.Б. Айзенбуб // Журнал физической химии. 1976. № 6. С. 1543.

Hydrogen Permeability through Surface-Modified $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ Membranes

P. D. Pushankina¹, A. I. Simonov¹, S. S. Dzhimak^{1, 2}, I. S. Petriev^{1, 2, *}

¹Kuban State University, 350040, Krasnodar, Russia

²Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 344006, Rostov-on-Don, Russia

*e-mail: petriev_illya@mail.ru

Palladium-containing membranes are used for hydrogen separation and purification. However, for sufficiently thin membranes, the permeation flux can be limited by the kinetics of surface processes. In the present study, in order to overcome the limitation of the transition through the surface, the developed $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ alloy membranes were modified with a nanostructured surface layer. The modification was carried out by deposition of penta-branched bimetallic Pd-Pt nanoparticles on the membrane surface. An increase in the hydrogen flux was observed in a wide temperature range (25–400°C). The highest values of the permeation flux density were demonstrated for membranes with a penta-branched modifier – up to 52.43 mmol s⁻¹ m⁻² at 400°C. It is assumed that the complex morphology of the nanoparticles, as well as the presence of a synergistic effect from the combination of Pd and Pt, contribute to a decrease in activation barriers and an increase in catalytic activity. The developed membranes demonstrated high and stable selectivity over time, which opens up wide possibilities for their use in steam reforming reactors for producing high-purity hydrogen.

Keywords: palladium-containing membranes, nanostructured surface, bimetallic nanoparticles, rate-limiting stages, hydrogen permeability, high-purity hydrogen

УДК 66.081.63

ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ СОПОЛИМЕРА ПОЛИ(АКРИЛОНИТРИЛ-СО-МЕТИЛАКРИЛАТА)

А. П. Небесская¹, *, Ю. В. Шворобей¹, А. В. Балынин¹, А. Ю. Канатьева¹,
А. А. Юшкин¹, А. В. Волков¹

¹Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчева, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 20.11.24

После доработки 03.12.24

Принята к публикации 04.12.24

В рамках работы были получены методом осаждения путем погружения (NIPS) ультрафильтрационные мембранные из сополимера полигиакрилата (ПАГ) с добавлением в формовочный раствор тетрагидрофурана (THF). При исследовании термодинамического сродства между сополимером и THF с помощью параметров растворимости Хансена было показано, что, хотя THF является плохим растворителем, однако его возможно использовать в смесях с хорошими растворителями, такими как ДМСО и НМП. При исследовании влияния добавления THF в формовочный раствор на его вязкость и свойства мембран показано, что увеличение содержания THF в растворе приводило к уменьшению вязкости, среднего размера пор и проницаемости по толуолу и воде. Средний размер пор у мембранных, полученных с использованием смешанного растворителя N-метилпирролидон (НМП)/THF составил 18.9 нм, а у мембранных, полученных с использованием смеси диметилсульфоксигид (ДМСО)/THF – 13.7 нм. При фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле с концентрацией 10 и 100 г/л на первой из указанных мембранных значения проницаемости разделляемой смеси в 1.3–3.6 раза были выше, чем у второй, а задерживание по асфальтенам обеих мембранных при фильтрации нефти и раствора 100 г/л нефти в толуоле составила выше 95%. После фильтрации растворов нефти в толуоле промывка мембранных, полученных с использованием смешанного растворителя НМП/THF позволила восстанавливать 76–99% потока чистого толуола и до 61% после фильтрации нефти без разбавления, что говорит о хорошей устойчивости мембранных к засорению. Исследование поверхности мембранных до и после фильтрации с помощью ИК-спектроскопии показало, что засорение мембранных происходит алифатическими и ароматическими соединениями.

Ключевые слова: полигиакрилата, мембранные, ультрафильтрация, асфальтены, инверсия фаз, смешанный растворитель, THF

DOI: 10.31857/S2218117224060046, **EDN:** MBDKZC

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии имеют многогранное применение в различных отраслях промышленности, так как позволяет фракционировать или концентрировать вещества с широким диапазоном молекулярных размеров, включая твердый ил, некоторые виды пластмасс, наночастицы, нефть, диоксид кремния, бактерии и вирусы [1]. В последние десятилетия полимерные материалы нашли широкое применение в таких отраслях, как фармацевтика [2–4], электрохимия [5–6], а полученные из них мембранные используются для газоразделения [7–9] и первапорации [8, 10], очистки

сточных вод [4, 11], продуктов питания и напитков [4]. Такие полимеры, как поливинилиденфторид (ПВДФ), ацетат целлюлозы, полисульфон (ПСФ), полифенилесульфон и полиакрилонитрил (ПАН), широко изучаются на предмет их пригодности для формирования мембранных, позволяющих успешно разделять нефть и нефтяные эмульсии [1].

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность всегда относилась к наиболее ресурсоемким и сложным отраслям. Развитие данных областей требует постоянного совершенствования методов разделения и очистки задействованных в процессе жидкостей и продуктов переработки.

Так, например, одним из основных направлений, нуждающимся в более экологичных и менее энергоемких технологиях, является выделение тяжелых компонентов, таких как асфальтены, из нефти и нефтепродуктов. На данный момент существуют разные методы деасфальтизации нефти, однако каждый из них обладает своими особенностями, недостатками и сложностями в применении. Традиционные методы деасфальтизации сопряжены с большими расходами и высокой энерго- и трудоемкостью, а степень удаления асфальтенов не достигает значений выше 80% [12]. В последнее время внимание многих исследователей сосредоточено на поиске новых энергосберегающих и экологических процессов для деасфальтизации тяжелых нефтей. Так, значительное внимание привлекают исследования по разработке мембран на основе полимеров для разделения нефти [2, 12–22] и нефтепродуктов [23–33]. В баромембранных процессах разделение происходит за счет трансмембранного давления, что позволяет осуществлять непрерывное разделение жидких систем в относительно мягких условиях с меньшими затратами энергии, чем при традиционных методах деасфальтизации, и минимальным разрушением асфальтеновых структур [34].

При этом фильтрация нефти и темных нефтепродуктов является сложным процессом, главным образом из-за низкой скорости потока разделяемой смеси, так как высокая вязкость является ограничивающим фактором для применения процессов фильтрации. Снижение вязкости исходной смеси обычно достигают фильтрованием при повышенных температурах 80°–190°C [16, 19] или предварительным разбавлением исходной смеси низкомолекулярным (НМ) растворителем [13].

В работе [2] нанофильтрационные мембранные из политетрафторэтилена использовались для удаления высокомолекулярной фракции из арабской легкой нефти, а также из растворов данной нефти в толуоле в пропорции 1:40 и 1:1 при температуре 30°–150°C. Мембранные задерживали большую часть компонентов выше C₂₀, причем увеличение температуры процесса с 80° до 150°C приводило к увеличению задерживающей способности, в результате чего получался пермеат на 90% состоящий из углеводородов ниже C₁₀. Показано, что разбавление толуолом позволяет регулировать степень задерживания различных фракций нефти. Так, при фильтрации растворов в толуоле задерживающая способность по керосиновой фракции (C₁₇–C₂₅) была ниже, при этом мембрана полностью задерживала асфальтены. Отмечается также, что при фильтрации снижалось содержание ароматических углеводородов по сравнению с парафинами.

При фильтрации органических жидкостей возникают трудности с подбором полимера для получения мембран. По сравнению с другими

мембранными материалами, такими как поли(винилиденфторид), полисульфон и поли(эфирсульфон), мембранны на основе полиакрилонитрила (ПАН) обладают высокой устойчивостью к органическим растворителям, хорошими механическими и пленкообразующими свойствами. Также ПАН является более гидрофильным материалом по сравнению с другими часто используемыми полимерными материалами, и, как следствие, меньше подвержен засорению органическими веществами [35–37]. Это делает мембранны из ПАН особенно перспективными для многих задач ультрафильтрационного (УФ) разделения нефтяных сред. Перспективность применения мембран из ПАН была продемонстрирована в работе [34], где исследовалось селективное выделение склонных к агрегированию асфальтенов типа "континент". Фильтрацию проводили без повышения температуры с использованием толуола для разбавления вязких растворов. В качестве разделяемых смесей использовали модельные растворы асфальтенов в растворителе и растворы мазута в толуоле с концентрацией 2 и 10 г/л. Показано, что при фильтрации через УФ ПАН-мембранны при общей сравнительно не высокой величине задерживающей способности на уровне 35–67%, задерживаются не отдельные молекулы, а их агломераты с эффективностью 90%. Потоки раствора 10 г/л мазута в толуоле через мембранны с размером пор 10 и 17 нм в начале фильтрации составляли около 250 л/(м²·ч) и 380 л/(м²·ч) соответственно, однако через 2 часа снизились на 65–80%, что говорит о высокой степени засорения поверхности мембран.

Для фракционирования различных по размерам асфальтенов использовались ультрафильтрационные мембранны из полиэфирсульфона производства NADIR (Франция) с величиной MWCO 20000 г/моль [38] и нанофильтрационные (НФ) мембранны Starmem 240 из полиимидас с величиной молекулярного веса отсечения (Molecular weight cut-off – (MWCO) 400 г/моль [39]. Исследование показало, асфальтеновые агрегаты различного размера можно фракционировать мембранный фильтрацией более селективно, чем при использовании традиционного метода флокуляции растворителем, при этом в зависимости от размера асфальтенов и глубины выделения асфальтенов необходимо подбирать мембранны по MWCO [39].

Однако в случае ПАН есть ограничение, связанное с тем, что при формировании из данного материала мембранны методом инверсии фаз без дополнительных модификаций не получается уменьшить величину MWCO ниже 5000–8000 г/моль [20]. Чтобы повысить глубину выделения асфальтенов из нефти и применять УФ мембранны для фракционирования нефти и нефтепродуктов в рамках данной работы проводились исследования по уменьшению размера пор и MWCO. Так, в работах

[20, 40–44] было показано, что для уменьшения размера пор и MWCO мембран в формовочный раствор часто добавляют летучие растворители, такие как ацетон, 1,4-диоксан или тетрагидрофуран (ТГФ). Считается, что процесс частичного испарения летучего компонента смешанного растворителя перед этапом осаждения погружением в коагуляционную ванну необходим для формирования верхнего слоя. MWCO и средний размер пор мембран уменьшаются с увеличением времени испарения растворителя [40]. Очевидно, что испарение летучего компонента смешанного растворителя приводит к увеличению концентрации полимера и, следовательно, к уменьшению размера пор и пористости [44].

В работе [43] уменьшение размера пор ПАН мембранны достигалось как добавлением 1,4-диоксана в формовочный раствор ПАН/ N-метил-2-пирролидон (НМП), так и последующей отжигом мембранны для усиления эффекта. Показано, что MWCO отожженной ПАН мембранны, полученной из раствора ПАН/НМП/1,4-диоксан с соотношением компонентов 15/56.7/28.3, составил 1000 г/моль. В другой работе [44] продемонстрирована возможность получения нанофильтрационных (НФ) мембранны на основе сополимера поли(акрилонитрил-ко-метилакрилат), с помощью одноступенчатого методом инверсии фаз индуцированной осадителем (Nonsolvent-Induced Phase Separation – NIPS). Установлено, что увеличение концентрации сополимера в НМП позволяет перевести мембранны из УФ диапазона в НФ диапазон. Замена растворителя на смешанный растворитель дополнительно улучшало задерживание красителей. Мембрана, изготовленная из раствора, содержащего 20% полимера и 80% смешанного растворителя, содержащего НМП и 1,4-диоксан в соотношении 3:1, показала задерживание метилового оранжевого на уровне 87.4% и бенгальского розового на уровне 98.3% при достаточно высокой водопроницаемости 55.22 л/(м²·ч·атм). Увеличение содержания 1,4-диоксана в смешанном растворителе подавляло образование макропор, способствовало формированию плотного верхнего слоя и повышало задерживание красителей.

Ранее нами проводились исследования по получению мембранны из формовочных растворов, содержащих полимер, растворитель и второй высоколетучий компонент – ацетон методами инверсии фаз жидким осадителем (NIPS) [20] и парами осадителя (Vapor Induced Phase Separation – VIPS) [42]. Показано, что добавление ацетона в формовочные растворы ПАН с ДМСО или НМП приводит к снижению вязкости раствора в 2–3 раза. В то же время структура мембранны, полученных из таких растворов, была более упорядоченной с более выраженным плотным слоем на поверхности мембранны. Отмечается, что добавление

высоколетучего компонента позволяет снизить величину MWCO с 58000 до 1800 г/моль [20]. В то же время, в случае испарения ацетона изменение размера пор было менее значительным [42]. Плоские ПАН мембранны с величиной MWCO 1800 г/моль, полученные из формовочного раствора с добавлением ацетона методом NIPS, были исследованы в процессе ультрафильтрационного разделения нефти [17]. Проницаемость по толуолу таких мембранны составляла $25.3 \pm 1.8 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$. В процессе фильтрации растворов нефти в толуоле было установлено, что задерживающая способность таких мембранны по асфальтенам составила 73% для концентрации 1 г/л и более 95%, если содержание нефти в растворе было 10 г/л или более. При этом мембрана демонстрировала высокую устойчивость к засорению, так как после разделения растворов нефти при фильтрации толуола мембрана восстанавливалась проницаемость до 99% от исходной величины.

В данной работе в продолжение серии наших исследований было изучено влияние присутствия ТГФ в двух смешанных растворителях, содержащих НМП и ДМСО на структуру и транспортные свойства мембранны, полученных из поли(акрилонитрил-ко-метилметакрилата) методом NIPS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения мембранны использовался отечественный сополимер поли(акрилонитрил-ко-метилакрилат) с соотношением мономеров 92:8, приобретенный у компании ПО “Оргстекло” ВНИИСВ (Россия). Средневесовая молекулярная масса сополимера M_w составляет 107000 г/моль, степень полидисперсности M_w/M_n – 2.31. Формовочный раствор готовили в стеклянных колбах объемом 100 мл. Для приготовления формовочного раствора наливали рассчитанное количество ДМСО (ХЧ, Химмед, Россия) или НМП (ХЧ, Химмед, Россия) и ТГФ (ХЧ, ООО “Компонент”, Россия), затем ставили колбу на магнитную мешалку (IKA C-MAG HS 10) и устанавливали умеренную скорость вращения. После этого в колбу добавляли требуемое количество сополимера и полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 72 ч со скоростью 50 об/мин при комнатной температуре (20°–25°C) до получения однородного раствора. После истечения указанного времени раствор выдерживали в ультразвуковой ванне Сапфир ТТЦ (РМД) в течение 30 мин при 35 кГц. Были приготовлены 12 мас.% растворы сополимера в смешанных растворителях: ПАН в НМП/ТГФ и ПАН в ДМСО/ТГФ с содержанием ТГФ в смешанном растворителе от 0 до максимального для данных компонентов соотношения, при котором удалось получить гомогенные растворы (табл. 1).

Таблица 1. Составы исследованных в работе полимерных растворов

Раство- ритель	Доля ТГФ в смешанном растворителе	Концентрация, мас.%		
		Поли- мер	Раство- ритель	ТГФ
ДМСО	0	12	88	0
	10		79.2	8.8
	20		70.4	17.6
	30		61.6	26.4
	40		52.8	35.2
	50		44	44
НМП	0	12	88	0
	10		79.2	8.8
	20		70.4	17.6
	30		61.6	26.4
	40		52.8	35.2

Динамическую вязкость полученных гомогенных растворов измеряли при 20°C с помощью вискозиметра Brookfield DV2T-RV (Ametek Brookfield, Миддлборо, Массачусетс, США).

Мембранные получали методом NIPS. В качестве осадителя использовали воду. Для этого формовочный раствор с помощью ракли наносили на поверхность стекла слоем толщиной 200 мкм при температуре 20°C и влажности 20%. Стекло с насыщенным раствором быстро погружали в осадительную ванну, заполненную дистиллированной водой с температурой 25°C. Соотношение массы формовочного раствора к массе осадителя составляло 1:400. В осадительной ванне мембранные выдерживали в течение 5 минут, после чего переносили в отмывочную ванну с дистиллированной водой и оставляли на 24 часа. Далее мембранные последовательно помещали в химически чистые этанол и изобутанол (Химмед, Россия) и выдерживали не менее чем 24 ч в каждом. После выдержки в изобутаноле с полученной пленки убирали лишнюю жидкость с помощью фильтровальной бумаги и оставляли пленку в вытяжном шкафу между двумя листами фильтровальной бумаги до полного высыхания при комнатной температуре и влажности 20%.

Размер пор в мембранных определяли на приборе POROLIQ 1000 ML. Принцип действия прибора основан на вытеснении смачивающей жидкости несмачивающей. Методика определения размера пор мембранных методом жидкостной порометрии детально описана в работе [21]. Основным параметром, используемым в данной работе, являлся средний размер пор по потоку MFP (mean flow pore

size). Одновременно с величиной MFP определяли размер наибольшей поры.

Структура и морфология мембран определялись с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), которая проводилась на установке Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM (США). Для получения сколов мембран их предварительно пропитывали в изопропаноле, а затем разламывали в среде жидкого азота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ. Толщина плотного слоя определялась по СЭМ изображениям мембран программы обработки данных Gwyddion (Czech Metrology Institute).

Полученные мембранные были охарактеризованы с точки зрения проницаемости по воде. Исследование проводилось в тупиковом режиме фильтрации. Активная площадь мембраны составляла 7.9 см². Объем жидкости, заливаемой в ячейку, составлял 900 мл. Трансмембранное давление (Δp) в процессе фильтрации поддерживалось на уровне 3 атм. Фильтрация проводилась до тех пор, пока поток не выходил на стационарный режим.

Проницаемость мембраны рассчитывали по формуле

$$P = \frac{m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t \cdot p}, \quad (1)$$

где m – масса пермеата, прошедшего через мембрану площадью S в течение времени Δt , ρ – плотность фильтруемой жидкости.

Через каждый образец мембраны измеряли проницаемость толуола. Далее толуол сливали и заливали 500 мл нефти или раствора нефти в толуоле. Фильтрацию проводили при трансмембранным давлении 5 атм. После сбора необходимого объема пермеата остаток жидкости из ячейки сливают, и ячейку три раза промывали 50 мл толуола, после чего повторно заливали 900 мл толуола и повторно измеряли проницаемость мембраны.

Задерживающую способность мембран в случае растворов нефти в толуоле определяли по методике, подробно изложенной в работе [46]. Оптическую плотность (A) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Для расчета задерживающей способности использовались значения оптической плотности растворов до и после мембранных на длине волн 365 нм в случае исходной концентрации нефти 1 г/л, 490 нм в случае исходной концентрации нефти 10 г/л, и 900 нм для растворов с исходной концентрацией нефти 100 г/л. В случае нефти использовалась длина волны 990 нм. Так как исходная нефть была непрозрачна, пробы, полученные при фильтрации чистой нефти, разбавляли толуолом. После чего исходя из соотношения объемов пробы и добавленного толуола рассчитывали величину оптической плотности исходной пробы.

Задерживающую способность мембранны (R) рассчитывали с учетом оптической плотности жидкости в ячейке (A_p) и пермеате (A_f) [46–47]:

$$R = \left(1 - \frac{A_p}{A_f}\right) \cdot 100\%. \quad (2)$$

После ультрафильтрации для предварительной оценки состава фракций нефти в пермеате, ретенате и исходной смеси был использован метод газовой хроматографии (ГХ). Поскольку исходные растворы нефти количественно разбавлялись толуолом перед фильтрацией, дополнительная подготовка образцов для анализа не требовалась. Для хроматографического эксперимента использовался газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 с ПИД (пламенно-ионизационный детектор). Разделение проводилось на колонке SP-Sil 5 CB (100% полидиметилсилоксан), 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм, в режиме температурного программирования 50°C (2 мин) – 4°C/мин – 310°C с использованием гелия высшего сорта в качестве газа-носителя, с входным давлением 200 кПа и соотношением разделения 1:100. Для обработки полученных хроматограмм использовалось программное обеспечение GC Solution (Япония).

Наряду с фильтрационными характеристиками в работе также оценивали засорение мембранны. Использовали следующие связанные между собой параметры [47]: коэффициент общего загрязнения (Total fouling ratio – TFR), коэффициент обратимого загрязнения (reversible fouling ratio – RFR), коэффициент необратимого загрязнения (irreversible fouling ratio – IFR) и коэффициент восстановления потока (Flux recovery ratio – FRR). Параметры засорения рассчитывали следующим образом [48–49]:

$$TFR = \left(\frac{J_1 - J_S}{J_1} \right) \cdot 100\%. \quad (3)$$

$$RFR = \left(\frac{J_2 - J_S}{J_1} \right) \cdot 100\%. \quad (4)$$

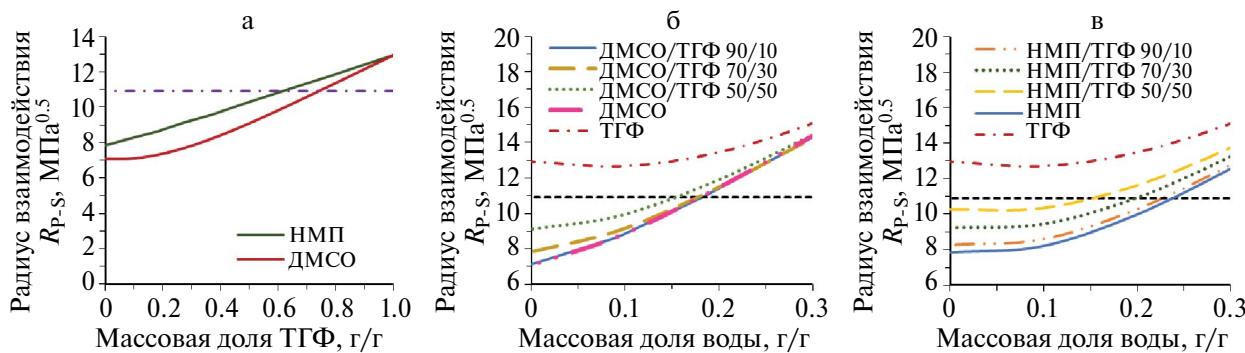


Рис. 1. Расстояние в пространстве Хансена между полимером и бинарными смесями ДМСО и НМП с ТГФ (а); бинарными или псевдобинарными смесями ДМСО и ДМСО/ТГФ (б), НМП и НМП/ ТГФ (в) с водой. Пунктирная горизонтальная линия соответствует радиусу растворимости ПАН.

$$IFR = \left(\frac{J_1 - J_2}{J_1} \right) \cdot 100\%. \quad (5)$$

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \cdot 100\%. \quad (6)$$

Загрязнение мембранны было дополнительно исследовано с помощью ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Поверхность мембранны была проанализирована до и после фильтрации для проведения сравнительной оценки полученных спектров. Для этого мембранны, используемые при фильтрации раствора 100 г/л нефти в толуоле, промывали толуолом и сушили для удаления остатков растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для быстрой оценки термодинамического сродства между полимером и НМ веществом были использованы параметры растворимости Хансена [50]. Расстояние в пространстве Хансена между полимером и НМ веществом рассчитывалось по следующему соотношению:

$$R_{P-S} = \sqrt{4 \cdot (\delta_{d,P} - \delta_{d,S})^2 + (\delta_{p,P} - \delta_{p,S})^2 + (\delta_{h,P} - \delta_{h,S})^2}, \quad (8)$$

где δ_d , δ_p и δ_h – параметры растворимости Хансена, отражающие дисперсионное взаимодействие, полярное взаимодействие и водородные связи соответственно, а индексы Р и S соответствуют полимеру и растворителю. Параметры растворимости для двух- и трехкомпонентных смесей рассчитываются как сумма индивидуальных параметров растворимости компонентов, умноженных на их молярную концентрацию. В пространстве Хансена критерием растворимости полимеров является неравенство $R_{P-S} \leq R_0$, где R_0 для ПАН составляет 10,9 МПа^{0.5} [50].

На рис. 1а показаны зависимости рассчитанных значений R_{p-S} для смесей ДМСО и НМП с ТГФ от массовой доли ТГФ. Зависимости R_{p-S} для тройных смесей воды и ТГФ в растворе с ДМСО и НМП от количества воды показаны на рис. 1 б, в. Можно видеть, что ДМСО и НМП являются хорошими растворителями [20], тогда как ТГФ расположен в пространстве Хансена дальше от ПАН, чем радиус растворимости, и, следовательно, он является плохим растворителем [42]. Из сравнения точек пересечения кривых, приведенных на этом рис. 1а, с горизонтальной линией, соответствующей значению радиусу растворимости полимера, было обнаружено, что при сохранении растворимости ПАН в ДМСО можно добавить больше ТГФ, чем в НМП. На рис. 1б и 1в показано, что с увеличением количества ТГФ в смеси растворителей как для ДМСО, так и для НМП, требуется меньшее количество воды, превращающее смесь низкомолекулярных жидкостей в плохой растворитель для ПАН ($R_{p-S} > R_0$).

Влияние количества ТГФ в смешанных растворителях на основе НМП и ДМСО на вязкость при комнатной температуре формовочных растворов, содержащих 12% масс. сополимера, иллюстрирует рис. 2.

Перед обсуждением приведенных на этом рисунке зависимостей отметим следующее. Согласно расчетам параметров растворимости Хансена (рис. 1а) формовочные растворы со смешанным растворителем на основе НМП могут быть получены вплоть до содержания ТГФ, равного ~60 мас.% ТГФ, а в случае смешанного растворителя на основе ДМСО – ~70 мас.%. Однако выполненные нами эксперименты показали, что максимальное количество ТГФ в смешанном растворителе, при котором еще можно получить гомогенные растворы составляет ~40 мас.% и ~50 мас.% для смешанных растворителей на основе НМП и ДМСО соответственно.

На рис. 2 видно, что увеличение содержания ТГФ в смешанном растворителе приводит к уменьшению вязкости, причем для растворов, получаемых с использованием смешанного растворителя на основе НМП – от ~63.1 до ~29.0 Па·с, а для растворов, полученных на основе ДМСО – от ~57.0 до ~18.6 Па·с. Очевидно, что полученные данные (тенденция снижения вязкости с ростом количества ТГФ в сорасторителе) можно использовать в случае, когда требуется повысить концентрацию полимера в формовочном растворе с целью регулирования транспортных и физико-механических свойств мембран.

Для исследования эффективности процесса ультрафильтрации нефтяных растворов были выбраны две мембранные, полученные из формовочных растворов с ТГФ: 12% ПАН в ДМСО/ТГФ 90/10 (12ДТ) и 12% ПАН в НМП/ТГФ 90/10 (12НТ). Анализ СЭМ изображения бокового скола

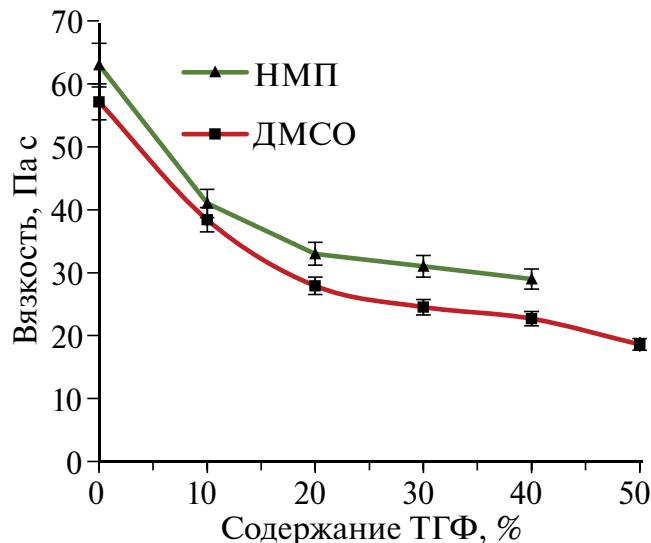


Рис. 2. Зависимость вязкости формовочных растворов с концентрацией 12% ПАН от содержания ТГФ в формовочном растворе.

показал, что обе мембранные имеют асимметричную структуру с большим количеством пальцевидных макропустот и плотным контактирующим с осадителем поверхностным слоем (рис. 3а, 3в). Толщина плотного слоя на поверхности мембранных составила 4.9 ± 1.6 мкм для мембранны 12ДТ, в случае мембранны 12НТ толщина была выше в 2.3 раза – 11.47 ± 2.15 мкм. СЭМ изображения поверхности показали отсутствие существенных дефектов, при этом размер пор мембранны был существенно ниже разрешающей способности используемого метода (рис. 3б, 3г). В то же время сторона, контактирующая со стеклянной подложкой в процессе осаждения изолирована от контакта с осадителем. В результате в данном слое формируются крупные выходящие наружу поры микронного размера. Это приводит к тому, что нижний слой мембранны не вносит заметного вклада в фильтрационные характеристики мембранны.

У полученных мембранны были оценены размер пор и проницаемость по воде и толуолу, которым разбавляли нефть (табл. 2). Чтобы продемонстрировать влияние добавления ТГФ на данные характеристики, для сравнения были использованы мембранны из формовочных растворов 12% ПАН в ДМСО (12Д) и 12% ПАН в НМП (12Н). Показано, что введение ТГФ в формовочный раствор позволило создать мембранны с меньшим МФР, чем у мембранных, полученных с использованием индивидуального растворителя (табл. 2): у мембранны, полученной с использованием ДМСО средний размер пор снижается в 1.8 раз, а у мембранны, полученной с использованием НМП – в 1.5 раза. Проницаемость по воде и толуолу мембранны 12ДТ и 12НТ также снижается по сравнению с мембранными 12Д

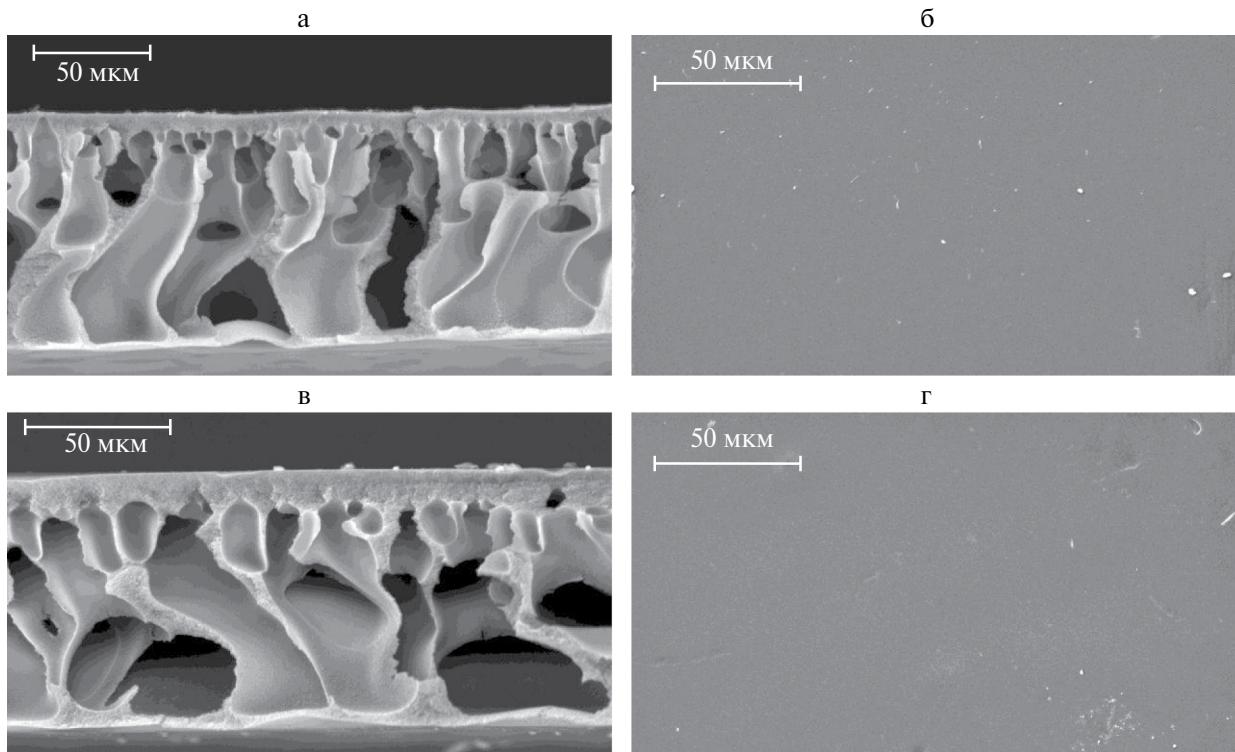


Рис. 3. СЭМ изображения бокового скола (а и в) и контактирующей с осадителем поверхности (б и г) мембранны 12ДТ и 12НТ соответственно.

и 12Н, что непосредственно связано с уменьшение MFP. При исследовании проницаемости мембран установлено, что проницаемость толуола была ниже чем проницаемость воды (табл. 2), хотя вязкость толуола ниже, чем воды. Проницаемость по воде и толуолу мембранны 12Н выше, чем у мембранны 12Д, что связано с более высокими значениями среднего размера пор и размером наибольшей поры. Из данных табл. 2 видно, что проницаемость по воде и толуолу мембранны 12НТ выше, чем у мембранны 12Д, хотя значения MFP и d_{max} у второй выше, чем у первой. Этот результат хорошо согласуется с данными работ [20, 42], в которых было показано, что при использовании НМП в качестве растворителя в мембранных формируется более открытая пористая структура, по сравнению

с мембранными, полученными из смесей того же полимера с ДМСО.

Эффективность разделительных характеристик мембран, полученных из формовочных растворов с добавлением ТГФ, оценивали путем фильтрации растворов нефти в толуоле разной концентрации (1 г/л, 10 г/л и 100 г/л) и нефти без разбавления. Полученные экспериментальные данные суммированы в табл. 3. Видно, что при увеличении концентрации нефти в фильтруемом растворе происходит повышение величины задерживающей способности при уменьшении величины проницаемости, что объясняется укрупнением агрегатов асфальтенов в результате роста их содержания в растворе. Данный результат хорошо согласуется с данными, полученными в предыдущих работах [17, 21].

Таблица 2. Характеристики полученных в работе мембран

Мембрана	Формовочный раствор	Диаметр пор, нм		Проницаемость, кг/(м ² ·ч·атм)	
		MFP	d_{max}	Вода	Толуол
12Д	ПАН/ДМСО 12/88	24.7 ± 1.5	82.5 ± 5.6	91 ± 8	51.4 ± 4.9
12ДТ	ПАН/ДМСО/ТГФ 12/79.2/8.8	13.7 ± 1.8	44.7 ± 6.0	68.51 ± 5.6	12.9 ± 1.6
12Н	ПАН/НМП 12/88	28.8 ± 2.1	55.1 ± 19.7	198.2 ± 11.7	117.4 ± 9.8
12НТ	ПАН/НМП/ТГФ 12/79.2/8.8	18.9 ± 2.3	37.9 ± 3.7	118 ± 8	15.7 ± 1.9

Таблица 3. Характеристики мембран в процессе разделения нефти и растворов нефти в толуоле

Мембрана	Проницаемость, кг/(м ² ·ч·атм)				Задерживание асфальтенов, %			
	1 г/л	10 г/л	100 г/л	нефть	1 г/л	10 г/л	100 г/л	нефть
12ДТ	11.9 ± 0.9	5.3 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.010 ± 0.004	8 ± 1	17 ± 2	98.1 ± 0.3	98.6 ± 0.1
12НТ	9.3 ± 0.4	6.8 ± 0.5	1.8 ± 0.2	0.03 ± 0.01	11 ± 2	20 ± 1	98 ± 1	99.0 ± 0.3

При фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле с концентрацией 10 и 100 г/л мембрана 12НТ демонстрировала более высокие значения проницаемости (в 1.3–3.6 раза), чем мембрана 12ДТ, что объясняется более высоким МРР и связностью транспортных пор. При этом задерживающая способность по асфальтенам обеих мембран при фильтрации нефти и раствора нефти в толуоле с концентрацией выше 100 г/л выше 95%, что свидетельствует о высокой эффективности таких мембран для выделения асфальтенов из нефти.

Для исследования изменения состава легкой части нефти и растворов нефти в толуоле был использован газохроматографический анализ. Изменения состава образцов фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле с помощью ГХ-ПИД оценивали с использованием метода “отпечатков пальцев”.

Как видно на рис. 4, все хроматограммы образцов, полученных в процессе фильтрации на мемbrane 12ДТ и 12НТ, показывают компоненты вплоть до гексатриаконана, при этом не происходит обеднения пермеата легкими компонентами нефти. Это говорит о том, что в ходе задерживания тяжелых компонентов нефти низкомолекулярные

компоненты свободно проходят через поры мембраны.

Загрязнение мембран и разработка методов их регенерации являются важнейшими проблемами, решение которых существенно повышает эффективность их применения в реальных технологических процессах [51]. Для оценки устойчивости мембран к засорению в процессе ультрафильтрации нефти и нефтяных растворов определяли значения TFR, RFR, IFR и FRR рассчитывали на основе данных потока (рис. 5). Увеличение содержания нефти в фильтруемой смеси приводило к увеличению общего засорения (параметр TFR), так как увеличивалась концентрация агрегатов асфальтенов и вязкость раствора, что влияло на снижение потока пермеата (рис. 5а). При фильтрации нефти общее засорение обеих мембран достигало более 99.9% за счет образования на поверхности мембран смолисто-асфальтенового слоя. При исследовании параметров RFR (рис. 5в) и IFR (рис. 5г) видно, что основной вклад в общее засорение мембран 12НТ и 12ДТ вносит именно обратимое засорение. Это говорит о том, что снижение проницаемости в большей степени вызвано концентрационной поляризацией и образованием гель-слоя на

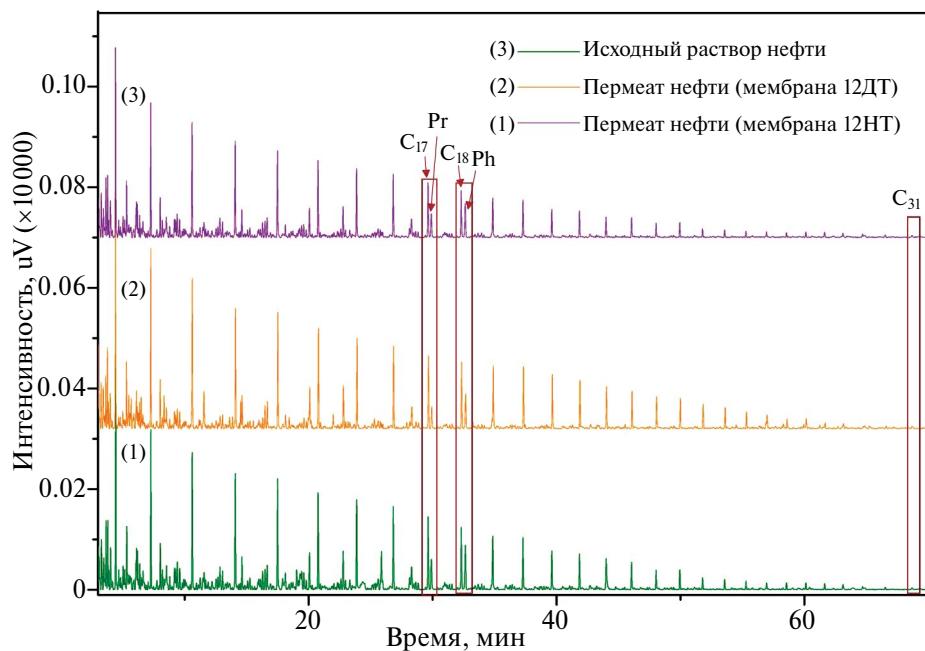


Рис. 4. Сравнение хроматограмм образцов пермеата нефти при фильтрации через мембранны 12ДТ и 12НТ и хроматограммы исходного раствора нефти, полученных методом отпечатков пальцев.

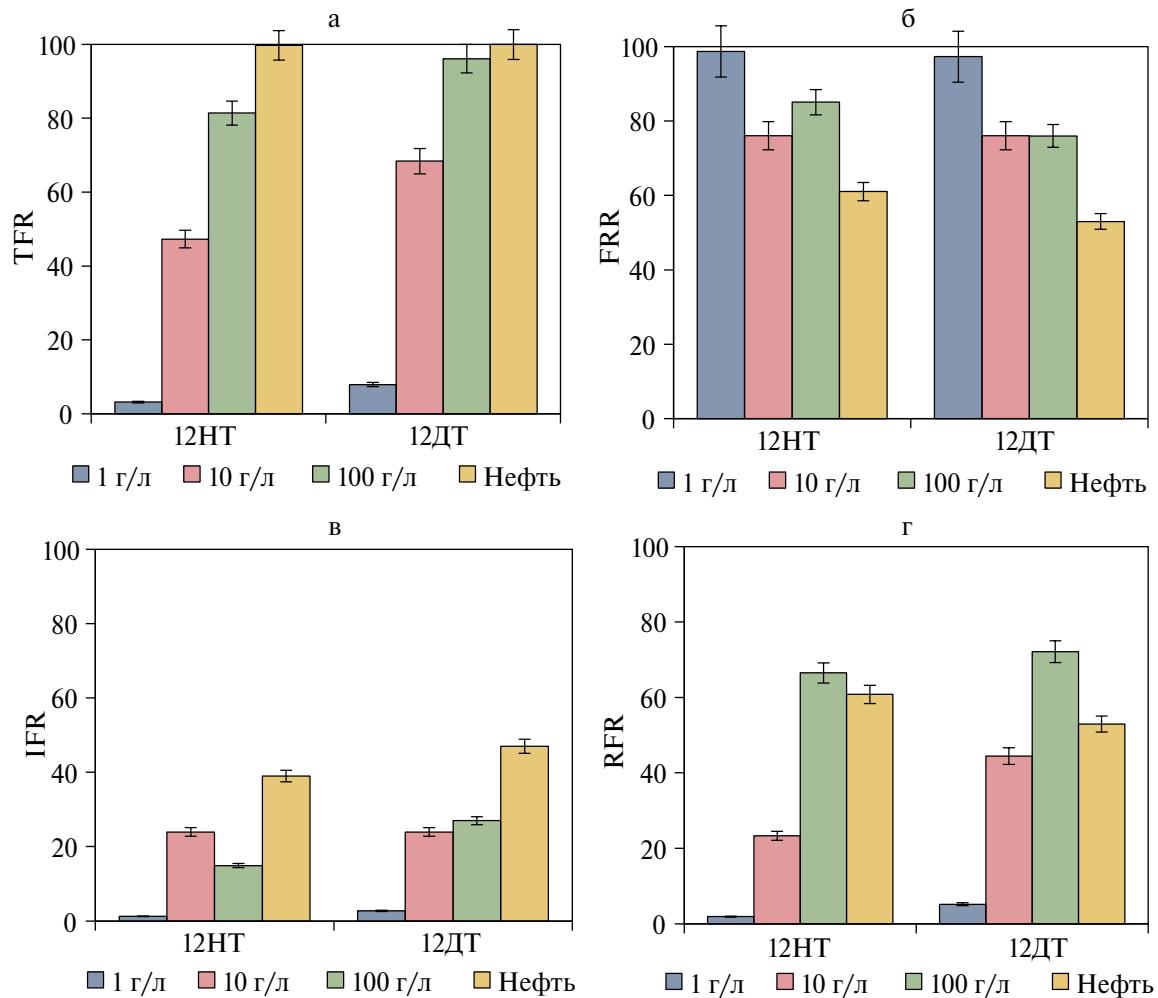


Рис. 5. Параметры засорения мембран при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле: (а) – общее засорение; (б) – восстановление потока; (в) – необратимое засорение; (г) – обратимое засорение.

поверхности мембран, которые обычно ассоциируются с обратимым засорением, а не блокированной пор, которая может быть необратимой. Однако для мембраны 12ДТ значения необратимой компоненты засорения выше, чем у мембраны 12НТ. После промывки ячейки от чистой нефти при фильтрации толуола мембрана 12НТ восстанавливалась 61% от исходной проницаемости (параметр FRR), а в случае 12ДТ – только 53% от исходной проницаемости, что указывает на большую устойчивость к засорению мембранны 12НТ.

Для подтверждения засорения мембран были исследованы их поверхности до и после фильтрации раствора с концентрацией 100 г/л нефти в толуоле методом ИК-НПВО. На рис. 6 показан ИК-спектр более засоренной мембраны 12ДТ. Можно видеть, что присутствуют все полосы, характеризующие сополимер поли(акрилонитрил-со-метилакрилат): валентные колебания CH проявляются в области 2930–2850 cm^{-1} , нитрильной группы C≡N при 2243 cm^{-1} , деформационные C–H при

~1453 и 1374 cm^{-1} , смешанные C–H и маятниковые CH2 в области 1040–1080 cm^{-1} и слабые полосы поглощения при 1228 и 777 cm^{-1} , валентные колебания C=O при 1731 cm^{-1} , смешанные валентные C–O и деформационные от C=O и C–O в области 1250–1000 cm^{-1} от метилакрилата [33, 52]. Полоса в области 1630–1670 cm^{-1} , предположительно, вызвана асимметричной растягивающей вибрацией – COO групп [53]. Широкая полоса в области 3700–3600 cm^{-1} вызвана растягивающей вибрацией O–H группы, что указывает на остаточное содержание воды или спирта на поверхности мембраны.

Для сравнения спектров произвели нормирование спектров по нитрильной группе, как в работе [33], так как известно, что C≡N группа при отсутствии нагревания не должна претерпевать изменений в процессе фильтрации. На ИК-спектре мембранны до и после фильтрации наблюдаются некоторые изменения, связанные с засорением мембранны алифатическими (2957 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} , 1453 cm^{-1}) и ароматическими (802 cm^{-1})

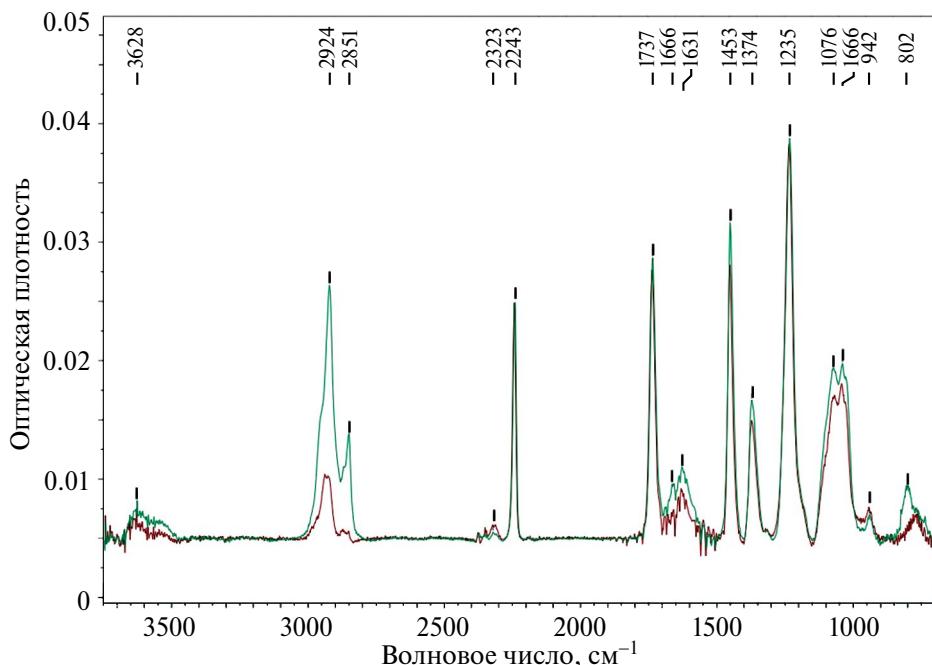


Рис. 6. ИК-спектр поверхности мембраны 12ДТ до и после фильтрации раствора 100 г/л масла в толуоле.

соединениями. ИК-спектр поверхности мембраны 12НТ до и после фильтрации раствора 100 г/л нефти в толуоле характеризовался такими же преобразованиями. Это говорит о том, что основными компонентами, засоряющими мембрану, являются соединения, содержащие алкильные цепи и дизамещенные ароматические группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были получены ультрафильтрационные ПАН-мембранны с добавлением в формовочный раствор ТГФ. При исследовании термодинамического сродства между сополимером и ТГФ с помощью параметров растворимости Хансена было установлено, что ТГФ является плохим растворителем, однако его можно использовать в качестве второго компонента смешанного растворителя на основе ДМСО или НМП. Показано, что ДМСО и его смесь с ТГФ имеют более высокое термодинамическое сродство к этому полимеру, чем НМП. Было установлено, что максимально возможное содержание ТГФ в смеси с НМП, обеспечивающее растворение полимера, составляет 40 мас.%, а в случае раствора с ДМСО – 50 мас.%. При исследовании влияния добавления ТГФ в формовочный раствор на его вязкость показано, что увеличение содержания ТГФ в приготовленном с использованием НМП растворе приводило к уменьшению его вязкости от ~63.1 до ~29.0 Па·с, а в растворе, приготовленном с использованием ДМСО от ~57.1 до ~18.6 Па·с. Добавление ТГФ в раствор также приводило к уменьшению среднего размера пор получаемых мембран:

средний размер пор у мембраны, полученной с использованием смешанного растворителя, содержащего ДМСО и ТГФ (12НТ) составил 13.7 нм, а у мембраны, полученной с использованием смешанного растворителя, содержащего НМП и ТГФ (12ДТ) – 18.9 нм. При этом происходило снижение проницаемости по воде и толуолу. Задерживание по асфальтенам обеих мембран при фильтрации нефти и раствора нефти в толуоле с концентрацией 100 г/л составила выше 95%, что говорит высокой эффективности таких мембран для выделения асфальтенов из нефти. Также анализ состава исходной смеси, пермеата и ретентата, полученных при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле, методом ГХ показало отсутствие обеднения пермеата легкими компонентами нефти. При фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле с концентрациями 10 и 100 г/л на мемbrane 12НТ значения проницаемости разделяемой смеси в 1.3–3.6 раза были выше, чем у мембраны 12ДТ, что объясняется более высоким МРР и связностью транспортных пор. При исследовании параметров засорения было показано, что мембрана 12НТ является менее подвержена засорению, чем мембрана 12ДТ. При этом после фильтрации растворов нефти в толуоле промывка мембраны 12НТ позволила восстанавливать 76–99% потока чистого толуола и до 61% после фильтрации нефти без разбавления, что говорит о хорошей устойчивости мембраны к засорению. Исследование поверхности мембран до и после фильтрации с помощью ИК-спектроскопии показало, что засорение мембраны происходит алифатическими и ароматическими соединениями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 24–29–00851.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kammakakam I., Lai Z.* // Chemosphere. 2023. V. 316. P. 137669–137691.
2. *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. № 6597. P. 1105–1110.
3. *Shiohara A., Prieto-Simon B., Voelcker N.H.* // Journal of Materials Chemistry B. 2021. V. 9. P. 2129–2154.
4. *Yadav D., Karki S., Ingole P.G.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2022. V. 10. P. 108109.
5. *Chikkatti B.S., Sajjan A.M., Banapurmath N.R.* // Materials Advances. 2023. V. 4. P. 6192–6198.
6. *Chikkatti B.S., Kanaki L.S., Sajjan A.M., Banapurmath N.R., Umarfarooq M.A., Hosmath R.S., Badruddin I.A., Arabi A.I.A., Kamangar S.* // Polymers 2024. V. 16. P. 2184.
7. *Agboola O., Fayomi O.S.I., Ayodeji A., Ayeni A.O., Alagbe E.E., Sanni S.E., Okoro E.E., Moropeng L., Sadiku R., Kupolati K.W., Oni B.A.* // Membranes 2021. V. 11. P. 139.
8. *Yong W.F., Zhang H.* // Progress in Materials Science. 2021. V. 116. P. 100713.
9. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V.* // Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. P. 959–976.
10. *Golubev G.S., Volkov V.V., Borisov I.L., Volkov A.V.* // Current Opinion in Chemical Engineering. 2022. V. 36. P. 100788.
11. *Olasupo A., Suah F.B.M.* // Journal of Hazardous Materials. 2021. V. 406. P. 124317.
12. *Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92. № 12. P. 1634–1648.
13. *Kutowy O., Guerin P., Tweddle T., Woods J.* // Proc. 35th Can. Chem. Eng. Conf. 1985. V. 1. P. 241.
14. *Kutowy O., Tweddle T.A., Hazlett J.D.* // Patent № US4814088A United States.
15. *Ramirez-Corredores M.M.* The science and technology of unconventional oils: finding refining opportunities. Academic press. 2017. P. 41.
16. *Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W., Smith K.* // Fuel. 1997. V. 76. № 9. P. 821.
17. *Юшкін А.А., Балынін А.В., Небесская А.П., Ефімов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.* // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 6. С. 521–534.
18. *Ashhari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2012. V. 82–83. P. 44–49.
19. *Ching M.J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C.* // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 9. P. 5028.
20. *Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Ilyasova A., Pochivalov K., Volkov A.* // Polymers. 2022. V. 14. P. 4603.
21. *Юшкін А.А., Балынін А.В., Небесская А.П., Ефімов М.Н., Бахтін Д.С., Баскаков С.А., Канатьєва А.Ю.* // Мембранные и мембранные технологии. 2023. V. 13. № 4. P. 331–344.
22. *Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Chernikova E.V., Muratov D.G., Efimov M.N., Karpacheva G.P.* // Membranes. 2023. V. 13. № 9. P. 775.
23. *Rodriguez C., Sarrade S., Schrive L., Dresch-Bazile M., Paolucci D., Rios G.M.* // Desalination. 2002. V. 144. № 1. P. 173–178.
24. *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. № 5. P. 345–350.
25. *Song G.J., Seo Y.C., Pudasainee D., Kim I.T.* // Waste Management. 2010. V. 30. № 7. P. 1230–1237.
26. *Sarrade S., Schrive L., Gourguillon D., Rios G.M.* // Application to used oil regeneration. Separation and Purification Technology. 2001. V. 25. № 1. P. 315–321.
27. *Федосов С.В., Маркелов А.В., Соколов А.В., Осадчий Ю.П.* // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 341–350.
28. *Shi T.P., Hu Y.X., Xu Z.M., Su T., Wang R.A.* // Industrial & engineering chemistry research. 1997. V. 36. № 9. P. 3988–3992.
29. *Cao Y., Yan F., Li J., Liang X., He B.* // Desalination and Water Treatment. 2009. V. 11. № 1–3. P. 73–80.
30. *Rouzegari F., Sargolzaei J., Ramezanian N.* // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2024. V. 46. P. 16897–16912.
31. *Widodo S., Khoiruddin K., Ariono D., Subagjo S., Wenten I.G.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. V. 8. № 3. P. 103789.
32. *Zhu H., Chen K., Sun G., Zhao W., Jiang Q., Xiao C.* // Journal of Water Process Engineering. 2023. V. 55. P. 104163.
33. *Nebesskaya A., Kanatseva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A.* // Polymers. 2024. № 16. P. 2910.
34. *Юшкін А.А., Балынін А.В., Нехаев А.И., Волков А.В.* // Мембранные и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 155–162.

35. *Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.* // *Algal Research.* 2016. V. 19. P. 128–137.
36. *Scharnagl N., Buschatz H.* // *Desalination.* 2001. V. 139. № 1–3. P. 191–198.
37. *Lohokare H., Bhole Y., Taralkar S., Kharul U.* // *Desalination.* 2011. V. 282. P. 46–53.
38. *Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.-P.* // *Fuel Processing Technology.* 2014. V. 119. P. 185–189.
39. *Marques J., Merdrignac I., Baudot A., Barré L., Guillaume D., Espinat D., Brunet S.* // *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP.* 2008. V. 63. № 1. P. 139.
40. *Moghadassi A.R., Bagheripour E., Hosseini S.M.* // *Journal of Applied Polymer Science.* 2017. V. 134. № 26. P. 44993.
41. *Xu Y., Tognia M., Guo D., Shen L., Li R., Lin H.* // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2019. V. 546. P. 251–261.
42. *Yushkin A., Balynin A., Efimov M., Pochivalov K., Petrova I., Volkov A.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 5. P. 523.
43. *Kim I.C., Yun H.G., Lee K.H.* // *Journal of Membrane Science.* 2002. V. 199. № 1–2. P. 75–84.
44. *Xu Y., Tognia M., Guo D., Shen L., Li R., Lin H.* // *Journal of colloid and interface science.* 2019. V. 546. P. 251–261.
45. *Barth C., Goncalves M.C., Pires A.T.N., Roeder J., Wolf B.A.* // *Journal of Membrane Science.* 2000. V. 169. № 2. P. 287–299.
46. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В.* // *Мембранные и Мембранные Технологии.* 2021. Т. 11. № 2. С. 155–162.
47. *Saini B., Sinha M. K., Dey A.* // *Process Safety and Environmental Protection.* 2022. V. 161. P. 684–702.
48. *Shenghui L., Jintuan Z., Haotian J., Zhou J.* // *Journal of Membrane Science.* 2023. V. 687. P. 122051.
49. *Saini B., Khuntia S., Sinha M.K.* // *Journal of Membrane Science.* 2019. V. 572. P. 184–197.
50. *Hansen C.M.* Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2nd ed.; CRC Press: New York, NY, USA, 2007.
51. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // *Мембранные и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106.
52. *Bellamy L.* The Infra-Red Spectra of Complex Molecules; Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, Germany, 2013.
53. *Bao C., Yuan H., Huang F., Shi J., Hao R., Zhang Y., Chen X., Lu J.* // *Iranian Polymer Journal.* 2023. V. 32. № 10. P. 1291–1306.

Effect of Tetrahydrofuran as a Co-Solvent on the Separation Properties of Poly(Acrylonitrile-Co-Methylacrylate) Copolymer Membranes

A. P. Nebesskaya^{1, *}, Y. V. Shvorobey¹, A. V. Balynin¹, A. Y. Kanatieva¹, A. A. Yushkin¹,
A. V. Volkov¹

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

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

In this study, ultrafiltration PAN membranes were fabricated using the NIPS method with the addition of THF to the casting solution. Investigation of the thermodynamic affinity between the copolymer and THF using Hansen solubility parameters revealed that THF is a poor solvent. However, THF can be effectively used as a co-solvent in combination with good solvents such as DMSO and NMP. Analysis of the effect of THF addition on the viscosity of the casting solution showed that increasing the THF content reduced the viscosity, average pore size, and solvent permeability. The average pore size of the membrane prepared with NMP/THF was 18.9 nm, while that of the membrane prepared with DMSO/THF was 13.7 nm. During filtration of crude oil and oil-toluene solutions with concentrations of 10 and 100 g/L, the permeability of the separated mixtures for the NMP/THF membrane was 1.3–3.6 times higher than that of the DMSO/THF membrane. Both membranes demonstrated asphaltene rejection exceeding 95% when filtering crude oil and the 100 g/L oil-toluene solution. Following filtration of oil-toluene solutions, cleaning the NMP/THF membrane restored 76–99% of the pure toluene flux and up to 61% after filtration of undiluted crude oil, indicating good fouling resistance. Surface analysis of the membranes before and after filtration using FTIR spectroscopy revealed that fouling was caused by aliphatic and aromatic compounds.

Keywords: poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate), membrane, ultrafiltration, asphaltenes, phase inversion, co-solvent, THF

УДК 541.64: 532.72

ВЛИЯНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНОГО МИНЕРАЛА НАТИСИТ НА ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИИМИДА Р84

© 2024 г. А. Е. Мухин¹, Г. А. Погоцкая², Е. Б. Лодонова¹, И. С. Курындин²,
В. Н. Яковенчук^{3, 4}, Г. О. Калашникова³, А. Ю. Пулялина^{1, 3, *}

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, 198504, Россия

² Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константина Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург 199004, Россия

³ Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр РАН, Апатиты, 184209, Россия

⁴ Геологический институт, Кольский научный центр РАН, Апатиты, 184209, Россия

*e-mail: a.pulyalina@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.11.24

После доработки 28.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Развитие мембранных процессов требует новых материалов для создания высокоэффективных мембран. В данной работе создан композит на основе сополииимида Р84 с использованием добавок нового модификатора титаносиликатного минерала натисит. Для этого осуществлен синтез натисита и проведена его идентификации. Композит Р84/натисит (5 мас.-%), приготовленный в растворе ДМФ, использован для получения плоской пленочной мембраны. Изучены особенности физико-химических, механических и газотранспортных свойств мембраны Р84/натисит в сравнении с Р84 мембраной. Транспортные свойства оценивали по проницаемости He, O₂, N₂ и CO₂ через мембранны. Величина проницаемости газов через мембранны из композита ниже, по сравнению с чистым Р84, а селективность разделения пар газов H₂/N₂, CO₂/N₂ и O₂/N₂ улучшается за счет включения модификатора натисит. Показано, что введение 5 мас.% добавок натисита не оказывает существенного изменения на физико-механические свойства мембраны Р84/натисит (5%), которые отвечают требованиям технологичности.

Ключевые слова: сополииimid, натисит, мембранны, газоразделение

DOI: 10.31857/S2218117224060053, **EDN:** MBCWAJ

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии обеспечивают ряд преимуществ с точки зрения экологических требований, высокой энергоэффективности и низких капитальных затрат по сравнению с традиционными технологиями-аналогами, поэтому перспективы их использования расширяются [1, 2]. Мембранные газоразделение успешно развивается для решения задач химической и нефтехимической промышленности [3–6]. Развитие мембранных процессов требует поиска новых материалов для создания высокоэффективных мембран [7, 8]. Модификация известных полимеров позволяет изменять их первоначальные свойства и дополнять новыми. В качестве модификаторов успешно используют различные неорганические частицы, включая

углеродные наночастицы, металл-органические каркасы, оксид кремния [9–11].

В настоящее время внимание исследователей привлекают каркасные титаносиликаты – современные цеолитоподобные соединения с открытой и жесткой каркасной структурой. Титаносиликаты обладают ценными функциональными свойствами, обычно стабильны в агрессивных средах и благодаря адсорбционной способности эффективны для селективного удаления ряда радионуклидов из жидких радиоактивных отходов [12, 13] и газовых сред [14, 15]. Кроме устойчивости к радиации они демонстрируют высокую термическую и химическую стабильность.

В природных условиях образование титаносиликатных минералов обусловлено протеканием

гидротермальных и окислительно-восстановительных процессов Земли в течение очень длительного по геологическим меркам времени [16]. Количество таких минералов добываемых в промышленных масштабах, крайне ограничено. В настоящее время известно более 130 образцов минералов Кольского полуострова, содержащих в своем составе титан. И только для 35 из них в литературе встречается описание синтетических аналогов. Осуществлен синтез минерала натисит $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$ [17], в частности на основе TiCl_4 , являющегося продуктом переработки лопаритового концентрата АО “Апатит” [18]. Для минерала натисит характерна относительная простота и стабильность воспроизведения методики гидротермального синтеза его аналога на основе чистых реагентов. Натисит представляет интерес для области фотохимии и электрохимии, так как обладает проводимостью по ионам Na^+ и перспективен для получения функциональной высокотехнологичной керамики с ионной сверхпроводимостью [19].

Отдельный интерес натисит представляет и для области мембранных технологий ввиду возможности получения модификаций со стабильной кристаллической структурой при низкой температуре и высоких давлениях [20].

Кристаллическая структура натисита главным образом представляет собой укладку слоев, состоящих из вершинно-связанных пирамид TiO_5 и тетраэдров SiO_4 . Эти слои чередуются со слоями реберно-связанных искаженных октаэдров NaO_6 . Для натисита характерна тетрагональная сингония и $\text{P}4/\text{nmm}$ пространственная группа. Параметры элементарной ячейки: $a = 6.49$, $c = 5.10$, углы $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$, объем ячейки – $214.280(15) \text{ V, \AA}^3$.

В настоящей работе натисит был выбран в качестве наполнителя матрицы сополиимида P84 для разработки нового композитного материала. На рис. 1 показана структура натисита и формула сополиимида. Сополиимид P84 (сополиимид 3,3-,4,4-бензофенонететракарбонового диангирида и (80% толуолдизоцианата + 20%

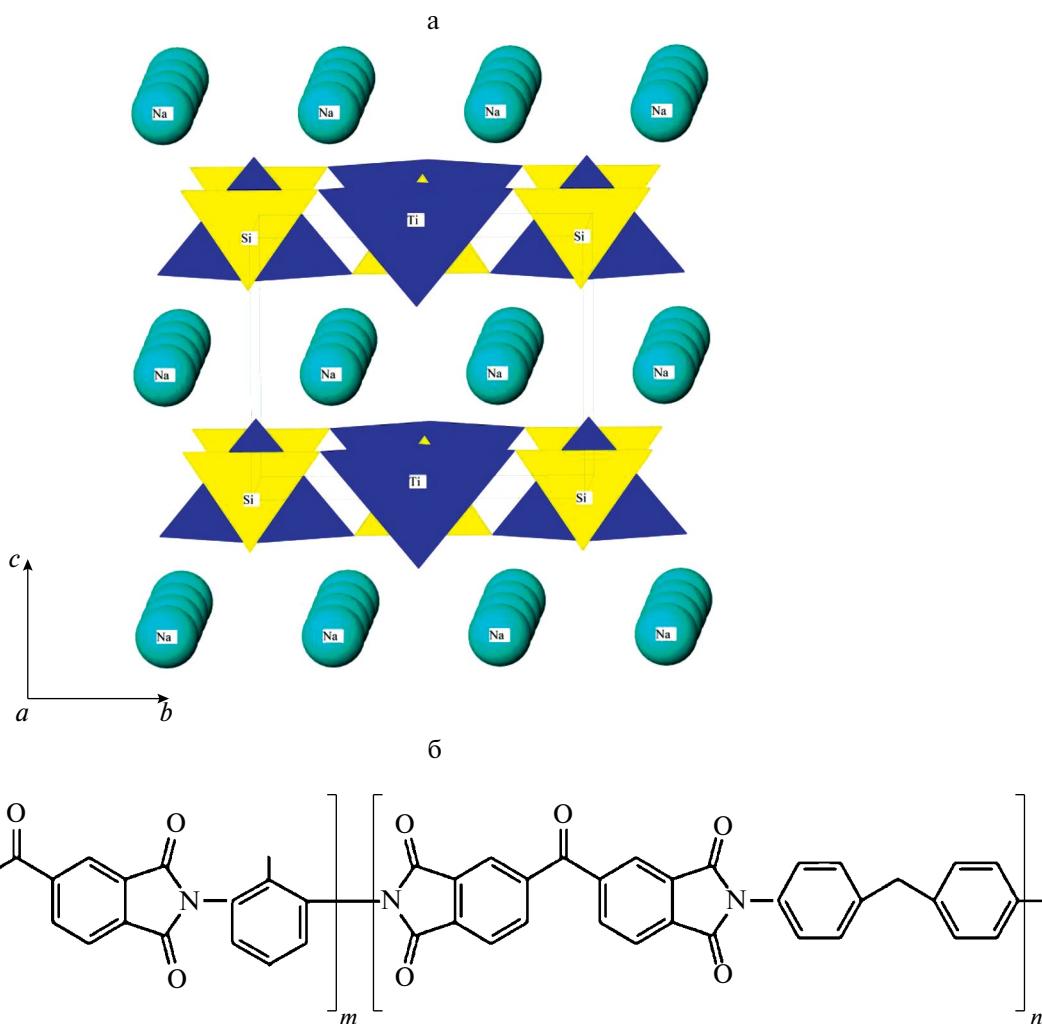


Рис. 1. Кристаллическая структура натисита, $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$ и химическая формула сополиимида P84.

метилендифенилдиизоцианата}) является коммерчески доступным полимером, который сочетает хорошие механические свойства, химическую стойкость и низкую гидрофильность; он уже изучался в качестве мембранного материала для ультрафильтрации [21], нанофильтрации [22], первапорации [23] и разделения газов [24].

Целью нашей работы было создание композита на основе Р84, модифицированного 5 мас.% синтетического натисита, формование мембраны и изучение влияния титаносиликатного минерала натисит на структуру, физико-химические и газотранспортные свойства сополииимида Р84.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе был использован сополииимид Р84 (HP Polymer GmbH, Австрия) с ММ = $153 \cdot 10^3$ г/мол и плотностью 1,323 г/см³. N,N-Диметилформамид (ДМФА) (Вектон, Россия), использовался как растворитель для полимера. Источником титана для синтеза натисита служил раствор $TiCl_4$ – продукт переработки лопаритовой руды Кольского полуострова (Ловозёрский ГОК, Мурманская область, производитель и поставщик $TiCl_4$ – Соликамский магниевый завод (Россия). Остальные компоненты синтеза (NaOH и $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) реагентной чистоты были произведены НеваРеактив, Россия.

Синтез натисита осуществляли при следующем мольном соотношении компонентов реакционной смеси: 5.6 Na_2O /3.1 SiO_2 /1 TiO_2 /134.96 H_2O [18]. Реакция проводилась в стальных автоклавах (TOPT-HT100, Республика Корея) с PTFE вкладышами объемом 100 мл в течение 4 суток без перемешивания и при постоянной температуре 230°C и атмосферном давлении. Синтезированный порошкообразный продукт подвергали вакуумной фильтрации с последующей промывкой трехкратным (по отношению к исходному объему реакционной смеси) объемом дистиллированной H_2O , затем сушили при температуре 75°C в течение 5 часов.

Для идентификации синтезированного натисита применяли рентгенофазовый анализ на порошковом дифрактометре. Параметры съемки образцов: рентгеновский генератор 40 kV, 15 mA, шаг сканирования – 0.02°, диапазон сканирования 5°–70°; скорость съемки – 1°/мин.

Композит сополииимида Р84 с натиситом был получен путем смешения порошков Р84 (95 масс.%) и натисита (5 масс.%) в агатовой ступке в течение 1 часа. После этого полученную порошкообразную смесь растворяли в ДМФА таким образом, чтобы получить концентрацию твердой фазы 15 масс.%. Для полной гомогенизации раствора композита

проводилось интенсивное перемешивание на механической мешалке в течение 2 суток при температуре 25°C.

Рентгенофазовый анализ

Данные порошковой рентгеновской дифракции, получены с помощью порошкового дифрактометра Rigaku "Miniflex II" в диапазоне 2θ от 5° до 70° с шагом сканирования 0.02° для 2θ. Рентгеновская трубка дифрактометра – Си, с нормальным фокусом, напряжением 40 кВ и 15 мА.

Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия порошка натисита проведена на электронно-зондовом микроскопе Leo-1450 с энергодисперсионной электроннозондовой приставкой Oxford Instruments Ultim Max 100 analyzer.

Приготовление мембран

Мембранные из сополииимида Р84 и композита Р84/натисит в виде тонких непористых пленок толщиной ~50 мкм были получены путем отлива полимерного раствора (15 масс. %) в ДМФА на силиконизированную стеклянную подложку и испарения растворителя в сушильном шкафу при 60°C в течение ~1 дня. Впоследствии мембранны отделяли от подложки и сушили в вакуумном шкафу при 50°C в течение 7 дней для достижения постоянного веса.

Характеризация мембран

Плотность композита Р84/натисит (ρ_c) была рассчитана на основе данных по плотности исходных веществ при условии, что соблюдается аддитивность объемов в соответствии с уравнением [25, 26]:

$$\rho_c = \frac{1}{\frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2}}, \quad (1)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности Р84 и натисита; w_1 и w_2 – массовые доли этих компонентов.

Доля свободного объема пленки сополииимида Р84 (FFV) была рассчитана по методу Бонди [27]:

$$FFV = (V_0 - 1.3V_w)/V_0, \quad (2)$$

где $V_0 = 1/\rho$ – удельный объем полимера; V_w – ван-дер-ваальсовый объем мономерного звена Р84, рассчитанный по методу групповых вкладов Аскадского.

Доля свободного объема композита Р84/натисит (FFV_c) рассчитана по следующему уравнению [28]:

$$FFV_C = 1 - \rho_c \cdot \frac{W_1}{\rho_1} \cdot (1 - FFV) - \rho_c \cdot \frac{W_2}{\rho_2}, \quad (3)$$

где w_1 и w_2 — массовые доли Р84 и натисита, ρ_c — плотность композита.

Газотранспортные свойства

Газопроницаемость мембраны была измерена по отношению к индивидуальным газам высокой степени чистоты (He, O₂, N₂ и CO₂) барометрическим методом на лабораторной вакуумной установке, включающей статическую ячейку с эффективной площадью 5.25 см² при 30°C [29]. Образец мембраны помещался в ячейку с последующей герметизацией системы под действием вакуумирования. Исследуемый газ подавали в часть ячейки над мембраной при постоянном давлении p (150 кПа). Проницаемость газа через полимерную мембрану определяли по увеличению давления Δp в калиброванном объеме V_p части ячейки под мембраной за интервал времени Δt при установленном режиме проницаемости. Коэффициент проницаемости (P) оценивался по следующему уравнению:

$$P = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{V_p \cdot l}{S \cdot p} \cdot \frac{1}{RT}, \quad (4)$$

где l — толщина мембраны, S — площадь мембраны, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная. Коэффициент проницаемости P рассчитывался в Баррерах (1 Баррер = 10⁻¹⁰ см³ (STP) см/(см² с см рт. ст.)).

Каждый эксперимент повторяли 3 раза для контроля воспроизводимости данных.

Идеальная селективность (α_{ij}) для газа i по отношению к газу j рассчитывалась по следующему уравнению:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j}. \quad (5)$$

Механические испытания

Исследование деформационного поведения полученных мембран и определение их механических характеристик проводили с помощью Разрывной машины 2166 Р5 (Точприбор, Россия). Образцы с размерами 40 × 5 мм закрепляли в зажимах тисочного типа. Их одноосное растяжение осуществляли со скоростью 40 мм/мин и записывали кривые напряжение-деформация. По эти кривым рассчитывали разрывную прочность, модуль упругости (модуль Юнга) и относительно удлинение при разрыве. Испытание для каждого образца повторяли по несколько раз. Разброс значений найденных механических характеристик не превышал 5% от их величины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осуществлен синтез натисита, источником титана для которого служил раствор TiCl₄, полученный при переработке лопаритовой руды Кольского полуострова (Ловозёрский ГОК, Мурманская область). Идентификация порошкообразного продукта осуществлена методом рентгенофазового анализа (рис. 2).

Определены некоторые параметры синтезированного натисита: молекулярная масса 202 г/мол; плотность 3.15 г/см³.

Анализ морфологии порошка натисит с идентификацией формы частиц проводили при помощи сканирующего электронно-зондового микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионной

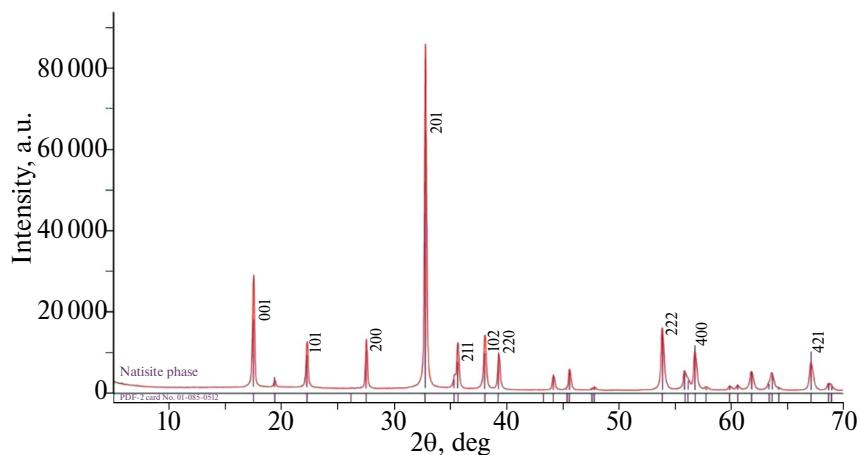


Рис. 2. Рентгенограммы порошков синтезированного натисита.

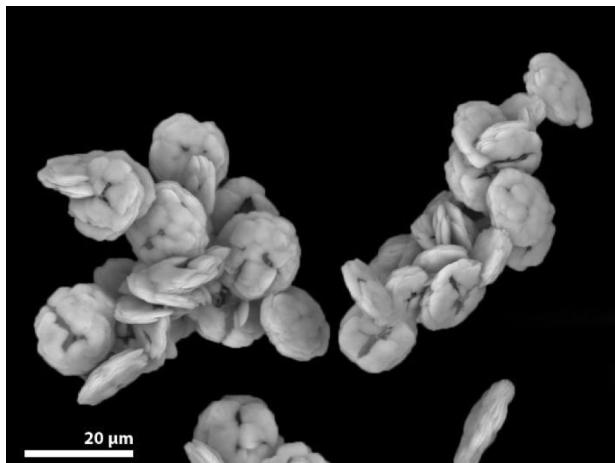


Рис. 3. Снимок электронно-зондовой микроскопии для синтетического натисита.

электроннозондовой приставкой Oxford Instruments Ultim Max 100 analyzer (рис. 3)

Для сравнения и подтверждения высокого качества синтетического натисита, полученного на основе $TiCl_4$, дополнительно была проведена ИК-спектроскопия синтетической фазы и ее со-поставление с ИК спектром [30] природного прототипа синтетики (рис. 4).

По результатам анализа можно отметить, что ИК спектр синтетического аналога натисита полностью идентичен спектру минерала [30], поскольку инфракрасный спектр натисита содержит серию хорошо разрешенных максимумов поглощения области валентных и деформационных колебаний молекул H_2O и OH -групп ($3406, 1866, 1736, 1644\text{ cm}^{-1}$), максимумы области колебаний $Ti-O$ связей в октаэдрах и $Si-O$ связей в тетраэдрах

(884 cm^{-1}), и валентных колебаний $Si-O-Si$ связей (625 cm^{-1}) [30]. Данные дополнительно подтверждают хорошее качество получаемого на основе $TiCl_4$ натисита.

Для исследований были получены композиты P84/натисит с различным содержанием натисита. Однако при содержании более 5 мас.% наблюдалось существенное снижение эластичности мембран и ухудшение газоразделения. В связи с этим для дальнейшего исследования были выбраны композиты, содержащие 5% добавок.

Композит P84/натисит, содержащий 5 мас. % натисита, был приготовлен в растворе ДМФА и использован для получения мембран толщиной $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$. Изучены особенности физико-химических, механических и газотранспортных свойств пленочной мембраны P84/натисит в сравнении с P84 мембраной.

В табл. 1 приведены данные по плотности и характеристикам свободного объема мембран, приготовленных из P84 и его композита P84/натисит. Как видно из табл. 1, плотность мембраны увеличивается после включения в P84 матрицу 5 мас.% натисита ($\rho = 3.15\text{ g/cm}^3$). Характеристики удельного занятого объема полимера ($1/\rho$) и доли свободного объема (FFV) для мембран из композита P84/натисит уменьшаются по сравнению с исходным P84.

Таблица 1. Физические свойства исследуемых мембран

Мембрана	Плотность, g/cm^3	$1/\rho, \text{cm}^3/\text{g}$	FFV
P84 [31]	1.323	0.756	0.0820
P84/натисит	1.363	0.733	0.0799

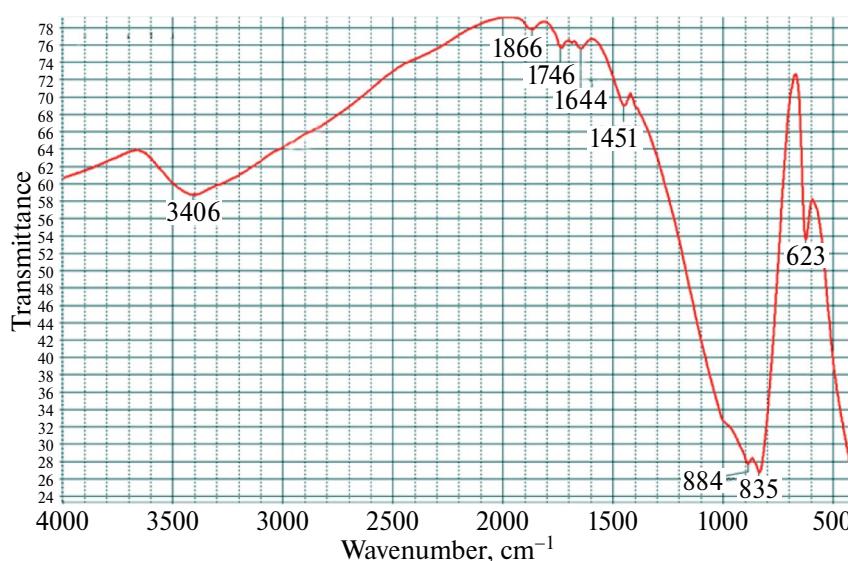


Рис. 4. ИК спектр натисита, синтезированного на основе $TiCl_4$.

Транспортные свойства

На рис. 5 представлены данные по проницаемости He , O_2 , N_2 и CO_2 через мембранны P84 и P84/натисит. Уровень газопроницаемости определяется размером молекул газа и, следовательно, проницаемость газов уменьшается с увеличением эффективного кинетического диаметра молекул газа [32] в следующем порядке: He (0.178 нм) $>$ O_2 (0.289 нм) $>$ CO_2 (0.302 нм) $>$ N_2 (0.304 нм). Установлено, что проницаемость всех исследованных

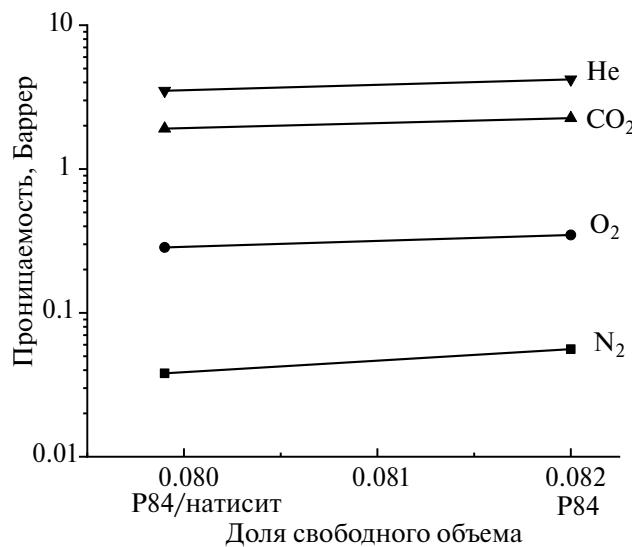


Рис. 5. Зависимость коэффициента проницаемости от доли свободного объема (FFV) для мембран P84 и P84/натисит.

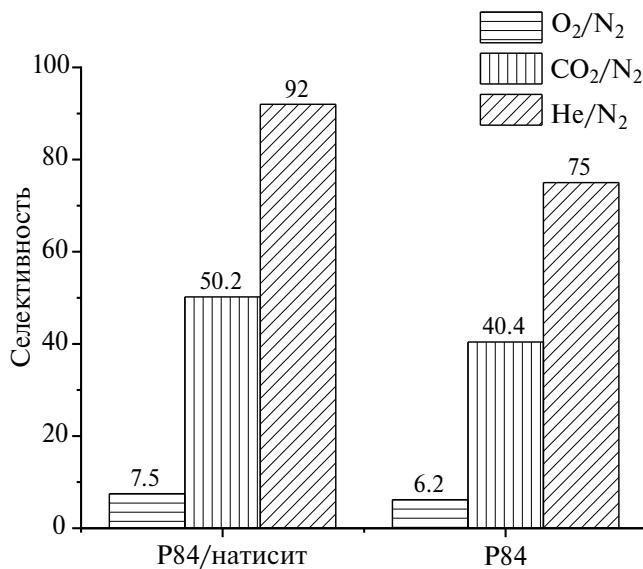


Рис. 6. Селективность разделения пар газов H_2/N_2 , CO_2/N_2 и O_2/N_2 при использовании мембран P84 и P84/натисит.

газов через мембрану P84/натисит ниже, чем через P84 мембрану. Причина поясняется осью абсцисс рис. 5, где представлены данные по доле свободного объема мембран (табл. 1). Включение модификатора натисит уменьшает свободный объем мембранны, и величина проницаемости газов через мембранны из композита P84/натисит оказывается ниже, по сравнению с чистым P84. Аналогичный эффект уменьшения свободного объема и снижения проницаемости газов H_2 , CO_2 и CH_4 наблюдали при модификации сополиимида P84 наноалмазами в работе [31].

Рис. 6 демонстрирует селективность разделения пар газов H_2/N_2 , CO_2/N_2 и O_2/N_2 с использованием мембран P84 и P84/натисит. Разделительная способность улучшается за счет включения в композит 5 мас.% модификатора натисит, что может быть связано с изменением внутренней структуры мембранны.

Для сравнительной оценки разделительной способности исследуемых мембран на основе P84 и его композита, их транспортные свойства были нанесены на диаграмму Робсона, которая включает данные по проницаемости O_2 и селективности разделения пары газов O_2/N_2 для большого количества опубликованных полимерных мембранных с линиями верхних границ Робсона для 1991 г. [33] и 2008 г. [34]. Как следует из рис. 6, позиция P84 улучшается за счет перехода в область более высокой селективности разделения пары O_2/N_2 после включения 5 мас.% натисита в матрицу P84. Этот факт показывает перспективность титаносиликата натисит в качестве модификатора мембранны из P84.

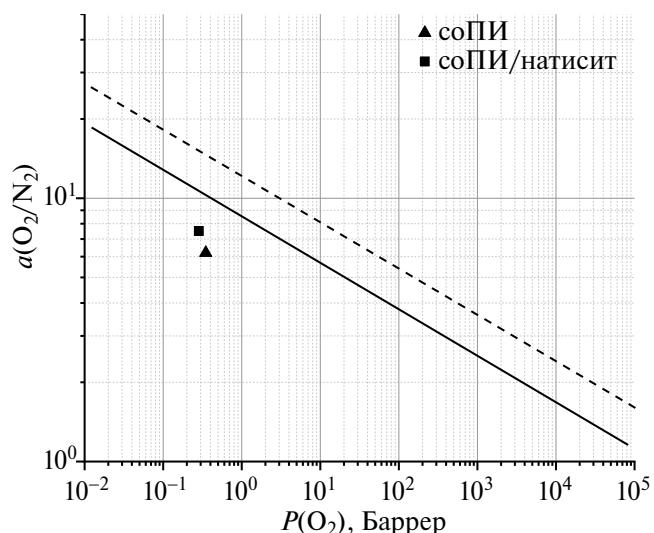


Рис. 7. Диаграмма "проницаемость-селективность" для пары газов O_2/N_2 . На диаграмме представлены линии верхних границ Робсона для (—) 1991 [33] и (---) 2008 [34].

Деформационное поведение мембран

Деформационное поведение мембран из Р84 и из композитов на его основе в первую очередь объясняется тем, что температура стеклования Р84 существенно выше комнатной температуры, при которой проводятся испытания. Как видно на рис. 8, кривые напряжения для всех образцов имеют типичный вид, характерный для хрупкого разрушения материалов. В начале растяжения наблюдается упругая деформация пленок и кривая практически прямолинейна. Образцы не показывают пластических деформаций и разрушаются при небольших степенях растяжения.

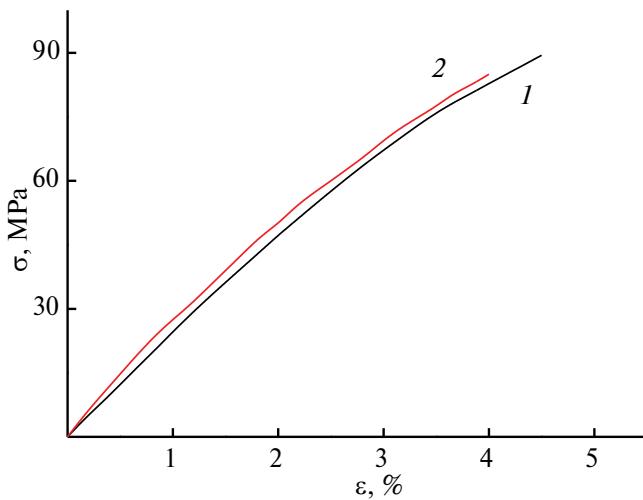


Рис. 8. Кривые напряжение-деформация, полученные при растяжении мембран (1) Р84 и (2) Р84/натисит.

Введение минерального наполнителя в полимерную матрицу приводит к росту модуля упругости и некоторому снижению прочности и относительного удлинения при разрыве (табл. 2). То есть взаимодействие между полимером и наполнителем слабее, чем между макромолекулами и титаносиликатами не являются активными наполнителями для Р84 сополииамида. При этом после введение небольшого количества добавок можно говорить только о тенденции в изменениях механических характеристик, поскольку они находятся в пределах разброса.

Таблица 2. Механические характеристики мембран

Образец	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
Р84	90 ± 5	2000 ± 100	4.5 ± 0.9
Р84/натисит	85 ± 4	2200 ± 100	4.0 ± 0.8

Следует отметить, что исследуемые мембранны имеют механические характеристики, достаточные для их удобного дальнейшего применения. Мембранны на основе сополииамида с титаносиликатами по физико-механическим свойствам отвечают требованиям технологичности и могут успешно применяться в процессах газоразделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе создан композит на основе сополииамида Р84 с включением добавок нового модификатора титаносиликатного минерала натисит. Для этого осуществлен синтез натисита, (источником титана для которого служил раствор $TiCl_4$, полученный при переработке лопаритовой руды Кольского полуострова) проведена его идентификации методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии и сканирующей электронно-зондовой микроскопии. Композит Р84/натисит, содержащий 5 мас.% натисита, приготовленный в растворе ДМФ был использован для получения плоской пленочной мембраны. Изучены особенности физико-химических, механических и газотранспортных свойств мембранны Р84/натисит в сравнении с Р84 мембраной. Включение 5 мас.% синтетического натисита, приводит к увеличению плотности и уменьшению доли свободного объема в композите. При исследовании транспортных свойств установлено, что проницаемость газов He , O_2 , N_2 и CO_2 через мембранны из композита Р84/натисит ниже, по сравнению с чистым Р84. При этом селективность разделения пар газов H_2/N_2 , CO_2/N_2 и O_2/N_2 улучшается в композите за счет включения 5 мас.% натисита. Исследование деформационных характеристик показало, что введение небольшого количества добавок не оказывает существенного изменения в механических свойствах Р84 мембранны. Физико-механические свойства исследованной мембранны Р84/натисит(5%) отвечают требованиям технологичности и могут успешно применяться в процессах газоразделения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00374). Работа Погоцкой Г.А. и Курындина И.С. проведена в рамках выполнения государственного задания по теме № 124013000728-0.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы работы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: РЦ “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”, РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования”, РЦ “Криогенный отдел”, РЦ “Методы

анализа состава веществ”, Междисциплинарный РЦ по направлению “Нанотехнологии”, РЦ “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники”, РЦ “Магнитно-резонансные методы исследования”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baker R.W.* // *Membrane Technology and Applications*, third ed., John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
2. *Nunes S.P., Culfaaz-Emecen P.Z., Ramon G.Z., Visser T., Koops G.H., Jin W., Ulbricht M.* Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes // *Membr. Sci.* 2020. 598. 117761.
3. *Соколов С.Е., Грушевенко Е.А., Волков В.В., Борисов И.Л., Маркова С.Ю., Шалыгин М.Г., Волков А.В.* Композиционная мембрана из полидецилметилсилоксана для разделения смесей углеводородов при пониженных температурах // *Мембранные и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 6. С. 430–437.
4. *Сырцова Д.А., Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Безгин Д.А., Никифоров Р.Ю., Левин И.С., Белов Н.А.* Метод жидкокомпозиционного фторирования полимеров как способ увеличения селективности разделения O_2/N_2 // *Мембранные и мембранные технологии*. 2023. Т. 13. № 1. С. 42–55.
5. *Жмакин В.В., Маркова С.Ю., Тепляков В.В., Шалыгин М.Г.* Перспектива полимерных мембран для рекуперации ксенона из сбросных медицинских газовых смесей // *Мембранные и мембранные технологии*. 2023. Т. 13. № 2. С. 128–136.
6. *Алентьев А.Ю., Никифоров Р.Ю., Левин И.С., Царев Д.А., Рыжих В.Е., Сырцова Д.А., Белов Н.А.* Газотранспортные свойства сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена // *Мембранные и мембранные технологии*. 2023. Т. 13. № 6. С. 494–504.
7. *Ismail A.F., Chandra Khulbe K. Matsuura T.* *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic.* (1st Ed.). 2015. Springer International Publishing: Imprint: Springer, Cham, 2015
8. *Алентьев А.Ю., Рыжих В.Е., Сырцова Д.А., Белов Н.А.* Полимерные материалы для решения актуальных задач мембранныго газоразделения // *Успехи химии*. 2023. Т. 92(6) RCR 5083.]
9. *Polotskaya G.A., Penkova A. V., Toikka A. M., Pientka Z., Brozova L., Bleha M.* // *Transport of small molecules through polyphenylene oxide membranes modified by fullerene*. *Sep. Sci. Techn.* 2007. V. 42 (2). P. 333–347.
10. *Polotskaya G.A., Avagimova N.V., Toikka A.M., Tsvetkov N.V., Lezov A.A., Strelina I.A., Gofman I.V., Pientka Z.* Optical, Mechanical, and Transport Studies of Nanodiamonds // *Poly(Phenylene Oxide) Composites*. 2017.
11. *Khan R., Liu W.-M., Haq I.U., Zhen H.-G., Mao H., Zhao Z.-P.* Fabrication of highly selective PEBA mixed matrix membranes by incorporating metal-organic framework MIL-53 (Al) // *J. Membr. Sci.* 2023. P. 686.
12. *Liang J., Li J., Li X., Liu K., Wu L., Shan G.* The sorption behavior of CHA-type zeolite for removing radioactive strontium from aqueous solutions // *Separ. Purif. Technol.* 230 (2020) 115874.
13. *Dyer A., Las T., Zubair M.* The use of natural zeolites for radioactive waste treatment: studies on leaching from zeolite/cement composites // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 243 (2000). P. 839–841.
14. *Guo X., Zhang P., Navrotsky A.* The thermodynamics of gas absorption and guest induced flexibility in zeolite Y. // *Microporous Mesoporous Mater.* 294 (2020) 109893.
15. *Qiang Z., Shen X., Guo M., Cheng F., Zhang M.* A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO_2 at room temperature // *Microporous Mesoporous Mater.* 287 (2019). P. 77–84.
16. *Moorea Eli K., Ostrovekkhova A., Hummer D., Morrison S., Peralta Y., Spielman S.J.* The influence of oxygen and electronegativity on iron mineral chemistry throughout Earth’s history // *Precambrian Research*. 2023. V. 386.
17. *Pekov V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Ksenofontov D.A., Pushcharovsky D.Yu.* Natisite, Na_2TiSiO_5 , an Indicator Mineral of Hyperagpaitic Hydrothermal Assemblages in the Lovozero and Khibiny Alkaline Plutons, Kola Peninsula: Occurrence, Crystal Chemistry, and Genetic Features // *Geology of Ore Deposits*. 2023. V. 62. P. 452–469.
18. *Kalashnikova G.O., Zhitova E.S., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A., Yakovenchuk V.N. et al.* The new method for obtaining titanosilicate AM-4 and its decaionated form: Crystal chemistry, properties and advanced areas of application. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. 313.
19. *Pushcharovsky D., Ivanov-Schitz A.* Structural Principles of Ion-Conducting Mineral-like Crystals with Tetrahedral, Octahedral, and Mixed Frameworks // *Minerals*. 2024. V. 14 (8). 770.
20. *Waskowska A., Gerward L., Olsen J.S., Sieradzki A., Morgenroth W.* Na_2TiGeO_5 : Crystal structure stability at low temperature and high pressure // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. 2008. V. 69. P. 815–821.

21. *Pulyalina A., Grekov K., Tataurova V., Senchukova A., Novikov A., Faykov I., Polotskaya G.* Effect of Ionic liquid on formation of copolyimide ultrafiltration membranes with improved rejection of La^{3+} // *Scientific Reports*. 2022. V. 12.
22. *White L.S.* Transport properties of a polyimide solvent resistant nanofiltration membrane // *J. Membr.* 2002. 191.
23. *Liu R., Qiao X., Chung T.S.* The development of high performance P84 co-polyimide hollow fibers for pervaporation dehydration of isopropanol. *Chem. Eng. Sci.* 2005. 60, 6674.
24. *Barsema J.N., Kapantaidakis G.C., van der Vegt N.F.A., Koops G.H., Wessling M.* Preparation and characterization of highly selective dense and hollow fiber asymmetric membranes based on BTDA-TDI/MDI co-polyimide // *J. Membr.* 2003. 195.
25. *Hill A.J., Hannink R.H.J.* *Nanostructure Control of Materials*, CRC Press, Boca Raton. 2006.
26. *White J.L., James L., Kim K.J.* *Thermoplastic and Rubber Compounds: Technology and Physical Chemistry* // Carl Hanser Publishers. 2008.
27. *Boyer R.F.* Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses // *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* 1969. 7. 2466–2466.
28. *Zhang H., Wang S., Weber S.G.* Morphology and free volume of nanocomposite Teflon AF 2400 films and their relationship to transport behavior // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 443 P. 115–123.
29. *Faykov I., Polotskaya G., Kuryndin I., Zoolshoev Z., Saprykina N., Tian N., Sorokina A., Pulyalina A.* The effect of complex modifier consisting of star macromolecules and ionic liquid on structure and gas separation of polyamide membrane // *Membranes*. 2023. 13, P. 516.
30. *Chukanov N.V.* *Infrared spectra of mineral species: Extended library* // Springer *Geochemistry/Mineralogy*, Springer Science+Business Media Dordrecht. 2014. P. 1726.
31. *Pulyalina A., Polotskaya G., Rostovtseva V., Pientka Z., Toikka A.* Improved hydrogen separation using hybrid membrane composed of nanodiamonds and P84 copolyimide // *Polymers*. 2018. 10 (8), P. 828.
32. *Alentiev A.Yu., Ryzhikh V.E., Syrtsova D.A., Belov N.A.* Polymer materials for solving actual problems of membrane gas separation // *Russ. Chem. Rev.* 2023. 92 (6), RCR5083.
33. *Robeson L.M.* // *J. Membr. Sci.* 1991. V.62. P. 165.
34. *Robeson L.M.* The upper bound revisited // *J. Membr.* 2008. 320. P. 390–400.

Effect of Titanium Silicate Mineral Natisite on Gas Transport Properties of Copolyimide P84

**A. E. Mukhin¹, G. A. Polotskaya², E. B. Ladanova¹, I. S. Kuryndin², V. N. Yakovenchuk^{3, 4},
G. O. Kalashnikova³, A. Y. Pulyalina^{1, 3, *}**

¹*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg, 198504, Russia*

²*Branch of the Federal State Budgetary Institution B.P.Konstantinov St. Petersburg Institute of Nuclear Physics of the Kurchatov Institute National Research Center – Institute of High Molecular Compounds, St. Petersburg 199004, Russia*

³*Center for Nanomaterial Science, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, 184209, Russia*

⁴*Geological Institute, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, 184209, Russia*

*e-mail: a.pulyalina@spbu.ru

The development of membrane processes requires new materials for the production of highly efficient membranes. In this work, a composite based on P84 copolyimide with the additives of a new modifier of the titanasilicate mineral natisite was created. For this purpose, natisite was synthesized and identified. The P84/natisite composite (5 wt.%) prepared in a DMF solution was used to obtain a dense membrane. The features of the physicochemical, mechanical and gas transport properties of the P84/natisite membrane were studied in comparison with the P84 membrane. Transport properties were estimated by the permeability of He , O_2 , N_2 and CO_2 through the membranes. The value of gas permeability through the membranes made of the composite is lower compared to pure P84, and the selectivity of the separation of gas pairs H_2/N_2 , CO_2/N_2 and O_2/N_2 is improved due to the inclusion of the natisite modifier. It has been shown that the introduction of 5 wt.% natisite additives does not have a significant effect on the physical and mechanical properties of the P84/natisite (5%) membrane, which meet the industrial requirements.

Keywords: copolyimide, naticite, membranes, gas separation

УДК 66.087.97

СЕЛЕКТИВНОЕ ПРЕДЕЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОДНО- И ДВУХЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ

© 2024 г. Н. О. Ковальчук^{1, 2, *}, А. А. Миненко¹, Н. А. Романюк¹, Н. В. Смирнова², С. А. Лоза¹, В. И. Заболоцкий¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова, Новочеркасск, Россия

*e-mail: koval13@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.24

После доработки 25.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Изучено влияние анионообменного слоя сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата на электрохимические свойства гомогенной катионообменной мембраны на основе перфторсульфополимера. Нанесение модифицирующего слоя толщиной 5 мкм на мембрану, толщиной 215 мкм приводит к снижению электропроводности не более чем на 35%, при этом диффузионная проницаемость снижается более чем в 5 раз и перестает зависеть от концентрации.

В ходе тестирования катионообменной и бислойной мембран в процессе предельного концентрирования раствора хлорида натрия достигаются сопоставимые степени концентрирования. Показана эффективность применения бислойной мембранны для селективного предельного электродиализного концентрирования. При концентрировании раствора, содержащего хлориды натрия и кальция в случае использования катионообменной мембранны коэффициент специфической селективной проницаемости $P(\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})$ составил от 0.5 до 1.2. Использование бислойной мембранны приводит к существенному увеличению коэффициента специфической селективной проницаемости до 1.5–2.7 в зависимости от плотности тока, что позволяет эффективно разделять электролиты, содержащие одно- и двухзарядные катионы.

Ключевые слова: катионообменная мембрана, бислойная мембрана, предельное электродиализное концентрирование, разделение, селективность

DOI: 10.31857/S2218117224060063, **EDN:** MBCEAW

ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ находит широкое применение для решения разнообразных технологических задач: обессоливания рассолов [1–7], разделения и концентрирования компонентов растворов [8–14], создания безотходных технологий переработки промышленных стоков [15–18], получения деионизованной воды [1, 19].

Для получения высококонцентрированных растворов применяется многостадийное электродиализное концентрирование. В этом случае электродиализные ячейки подключают последовательно друг к другу. При этом раствор из камеры концентрирования предыдущего аппарата является питательным раствором (то есть подается в камеры обессоливания) для последующего. Так, при двухступенчатом электродиализном концентрировании

авторам работы [20] удалось увеличить концентрацию NaCl с 3.5% до 17.9%, при трехступенчатом – с 3.5% до 20.6%. В работе [21] при использовании схемы электродиализного концентрирования с четырьмя аппаратами была достигнута концентрация ионов лития, равная 10 г/л, при его исходной концентрации 3.3 г/л. Однако применение многостадийной технологии сопряжено с увеличением количества мембран, электродов и другого вспомогательного оборудования, а также существенным ростом энергозатрат. Это неизбежно приводит к удорожанию процесса.

Применение так называемого предельного концентрирования, когда камеры концентрирования (КК) в электродиализаторе являются непроточными, позволяет достигать высоких концентраций целевых компонентов при использовании

одного аппарата [22, 23]. В этом случае в камерах концентрирования имеются только выходные каналы, а входные каналы отсутствуют. Заполнение камер концентрирования происходит за счет миграции ионов и сопутствующих процессов переноса воды.

Существенной проблемой является переработка многокомпонентных растворов, поскольку при электродиализе с использованием промышленных мембран изменяются концентрации всех электролитов. Это делает невозможным разделение раствора на отдельные компоненты. Для решения этой задачи используются различные подходы, например, предварительное разделение компонентов с помощью мембранный фильтрации [24, 25]; добавление в раствор комплексона, способного избирательно образовывать устойчивые соединения, транспорт которых через мембрану затруднен [26]. Однако, на наш взгляд, наиболее перспективным является использование мембран, обладающих специфической селективностью [27–38].

Известно несколько подходов для придания мембранам специфической селективности [39–42]. Одним из способов обеспечения селективности мембраны к моновалентным ионам является нанесение на ее поверхность слоя, несущего функциональные группы со знаком заряда, противоположным знаку заряда функциональных групп мембраны [43–48]. В качестве метода нанесения модификатора часто используется метод полива [49, 50], когда на поверхность мембраны наносят раствор модификатора, после чего растворитель удаляется в процессе сушки.

Перспективным материалом для модифицирования поверхности мембраны является сополимер N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) и этилметакрилата (ЭМА) [51, 52], структурная формула представлена на рис. 1.

Сополимер ДАДМАХ-ЭМА проявляет анионообменные свойства за счет наличия в структуре четвертичной аммониевой группы пирролидинового гетероцикла. Этот полимер использовался для получения гомогенных анионообменных мембран,

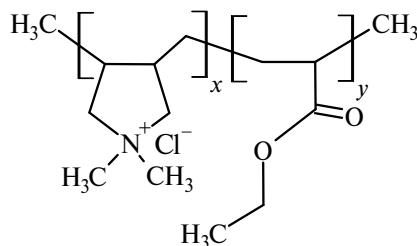


Рис. 1. Структурная формула сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата.

бислойных анионообменных мембран [51], асимметричных бислойных катионообменных мембран [50, 53], которые характеризуются высокими транспортными характеристиками и электрохимической стабильностью. Применение сополимера ДАДМАХ-ЭМА в качестве анионообменного слоя на поверхности катионообменной мембраны должно обеспечить ей моновалентную селективность к катионам за счет эффекта более сильного электростатического отталкивания многозарядных катионов от модифицирующего слоя по сравнению с однозарядными.

Целью данной работы являлось получение бислойной мембраны на основе гомогенной перфторированной катионообменной мембраны МФ-4СК и сополимера ДАДМАХ-ЭМА, изучение транспортных свойств исходной и бислойной мембран и оценка эффективности их применения для разделения одно- и двухзарядных катионов в процессе предельного электродиализного концентрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембранные материалы

В качестве исходной мембраны использовали катионообменные мембранны, изготовленные из раствора ЛФ-4СК в диметилформамиде (ОАО “Пластполимер”, Санкт-Петербург, Россия) методом полива (МФ-4СКл). Бислойная мембрана была изготовлена на основе МФ-4СКл, на одну поверхность которой был нанесен слой сополимера ДАДМАХ-ЭМА толщиной 5 мкм (МФ-4СКл5). Толщина исходной и бислойной мембран составила 215 ± 2 и 220 ± 2 мкм соответственно.

В качестве анионообменной мембраны в экспериментах по электродиализному концентрированию использовали гетерогенную анионообменную мембрану МА-41, представляющая собой смесь полиэтилена и анионообменной смолы АВ-17 на основе полистирольной матрицы, сшитой дивинилбензолом, преимущественно с четвертичными аммониевыми ионообменными группами (ООО “Инновационное Предприятие Щекинозот”, Тульская область, Россия).

Методики изучения диффузионной проницаемости и удельной электропроводности мембран

Методики определения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости и удельной электропроводности мембран подробно приведены в работах [44, 54]. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости определяли в ходе диффузии раствора заданной концентрации через мембрану в воду. Концентрация электролита, перенесенного в камеру с водой в результате

диффузии, определялась кондуктометрическим методом. В случае бислойной мембранны модифицирующий слой был обращен к потоку электролита, то есть в камеру с раствором соли. Значение величины интегрального коэффициента диффузии проницаемости (P_m) рассчитывали по уравнению:

$$P_m = \frac{IV}{SC} K \frac{d\left(\frac{1}{R_s}\right)}{d\tau}, \quad (1)$$

где I – толщина мембранны, м; V – объем камеры с дистиллированной водой, м³; S – площадь мембранны, м²; C – концентрация электролита, моль/м³; $1/R_s$ – проводимость раствора, См/М; τ – время, с; K – константа ячейки, моль/(См·м³).

Электропроводность (κ_m) мембран рассчитывали как активную часть электрического импеданса, измеренного на переменном токе с помощью ртутно-контактной ячейки по уравнению:

$$\kappa_m = \frac{I}{S \cdot R_m}, \quad (2)$$

где R_m – сопротивление мембранны, Ом.

Методика проведения электродиализного концентрирования

Эксперименты по электродиализному концентрированию проводили с использованием лабораторного электродиализатора-концентратора (лЭДК), включающего 3 непроточные камеры концентрирования и 3 камеры обессоливания, а также буферные и электродные камеры (рис. 2)

с 4 катионообменными и 5 анионообменными мембранными.

Размеры рабочей области каждой мембранны 2×2 см². К одной из катионообменных мембранны были подведены два капилляра для регистрации падения напряжения в процессе эксперимента. Капилляры были заполнены раствором, идентичным по составу раствору в КО, и присоединены к двум хлорид-серебряным электродам. Регистрация падения напряжения осуществлялась с помощью лабораторного ионометра И-160.1МП. В качестве раствора для электродной камеры использовался 1 М раствор NaNO_3 для исключения образования хлора в результате электродной реакции на аноде. Также в процессе концентрирования были использованы титановые электроды, покрытые платиной.

Циркуляцию раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса Heidolph Pumpdrive 5001. Объемная скорость протока поддерживали равной 2 мл/с через каждую камеру обессоливания. Все эксперименты проводили в гальванистическом режиме. В качестве внешнего источника тока использовали программируемый источник постоянного тока АКТАКОМ APS-7316.

При проведении экспериментов по предельному электродиализному концентрированию в качестве рабочих растворов использовались водные растворы NaCl и CaCl_2 с концентрацией 0.4 моль-экв/л, а также их смесь с концентрацией каждого электролита по 0.2 моль-экв/л. Во всех экспериментах с бислойной мембранны модифицирующий слой был обращен в камеру обессоливания.

Для оценки массообменных характеристик были рассчитаны плотность потока электролита (j_i)

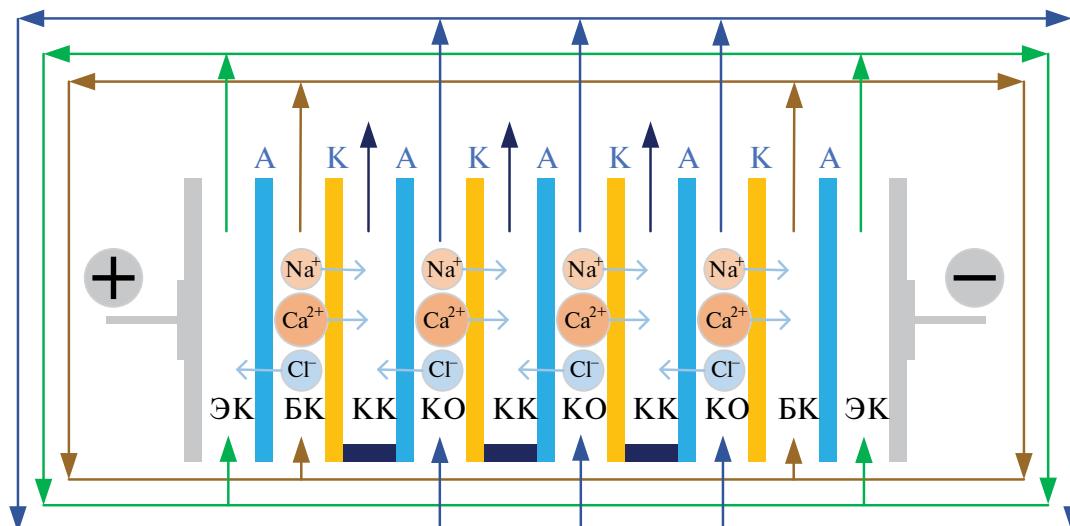


Рис. 2. Схема лЭДК с непроточными камерами концентрирования: А – анионообменная мембрана; К – катионообменная мембрана; ЭК – электродная камера; БК – буферная камера; КО – камера обессоливания; KK – камера концентрирования.

и плотность потока воды (j_{H_2O}) в камеру концентрирования по уравнениям:

$$j_i = \frac{n_i}{S_{PK} \cdot k_{PK} \cdot \tau}, \quad (3)$$

$$j_{H_2O} = \frac{V_{H_2O}}{S_{PK} \cdot k_{PK} \cdot \tau}, \quad (4)$$

где n_i – количество вещества растворенного электролита, моль; S_{PK} – рабочая площадь мембран, составляющих парную камеру, m^2 ; k_{PK} – количество парных камер, шт.; V_{H_2O} – объем растворителя (воды), вышедшей из камеры концентрирования, л.

Для оценки энергоэффективности процесса концентрирования были рассчитаны удельные энергозатраты на получение 1 моль вещества (W) по уравнению:

$$W = \frac{UI\tau}{n}, \quad (6)$$

где U – напряжение на электродиализаторе, В; I – сила тока, А; τ – время, ч; n – количество вещества, перенесенного в камеру концентрирования, моль.

Для оценки эффективности процесса селективного предельного концентрирования был рассчитан коэффициент специфической селективной проницаемости ($P(i/j)$)

$$P(i/j) = \frac{j_i \cdot C_j}{j_j \cdot C_i}, \quad (7)$$

где j_i – плотность потока компонента i , моль-экв/($m^2 \cdot \text{ч}$); j_j – плотность потока компонента j , моль-экв/($m^2 \cdot \text{ч}$); C_i – концентрация компонента i в камере обессоливания, моль-экв/л; C_j – концентрация компонента j в камере обессоливания, моль-экв/л.

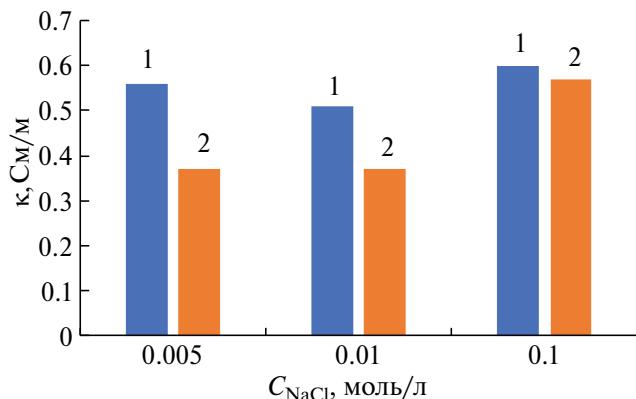


Рис. 3. Удельная электропроводность исходной (1) и бислойной (2) мембранны в растворах NaCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электропроводность и диффузионная проницаемость мембран

Нанесение слоя сополимера ДАДМАХ-ЭМА на поверхность МФ-4СКл приводит к снижению удельной электропроводности мембраны на 35% в разбавленных растворах (рис. 3). Эффект уменьшается с увеличением электропроводности раствора, и в 0.1 М растворе NaCl электропроводность исходной и бислойной мембран практически одинакова.

Изучение концентрационной зависимости диффузионной проницаемости мембран показало, что в случае мембраны МФ-4СКл зависимость имеет классический возрастающий характер (рис. 4, кр. 1). Нанесение слоя модификатора приводит к резкому снижению интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (рис. 4, кр. 2) и этот эффект усиливается с ростом концентрации электролита. Так, при концентрации NaCl 0.1 М величина P_m модифицированной мембраны снижается в 5 раз по сравнению с исходной мембраной, а в растворе с концентрацией NaCl 1.5 М наблюдается снижение в 44 раза. При этом величина интегрального коэффициента диффузионной проницаемости перестает зависеть от концентрации (рис. 4, кр. 2).

Таким образом, показано, что для бислойной мембранны наблюдается существенное снижение диффузионной проницаемости при сохранении ее проводящих свойств, что косвенно указывает на ее возможную эффективность для применения в процессах электродиализа.

Предельное электродиализное концентрирование

Поскольку наиболее часто для тестирования мембранных и мембранных процессов используется раствор хлорида натрия, как наиболее

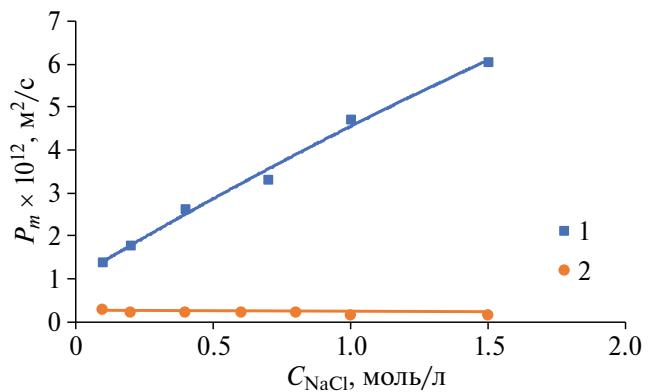


Рис. 4. Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости в растворе NaCl для исходной (1) и бислойной (2) мембранны.

распространенная примесь в водах различного происхождения, было проведено предельное концентрирование модельного 0.4 М раствора NaCl с использованием мембранных пар МФ-4СКл/МА-41 и МФ4СКл5/МА-41. Использование обеих мембранных пар приводит к получению близких в пределах погрешности эксперимента значений концентраций хлорида натрия в концентрате, потоков соли и воды (табл. 1). Значения выходов по току для экспериментов с обеими мембранными парами находятся в диапазоне 0.8–0.9, что указывает на высокую эффективность процесса.

Таблица 1. Характеристики процесса предельного электродиализного концентрирования раствора хлорида натрия при использовании мембранных пар МФ-4СКл/МА-41 и МФ4СКл5/МА-41

$i, \text{ А/дм}^2$	$C_{\text{NaCl}} \text{ в КК, моль-экв/л}$	$j_{\text{NaCl}}, \text{ моль/}(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$j_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ л/}(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
МФ-4СКл/МА-41			
0.560	1.90	0.861	0.153
1.39	2.78	2.47	0.279
2.78	3.24	4.48	0.430
4.17	3.69	6.77	0.574
5.56	3.77	8.97	0.737
6.94	3.86	11.4	0.904
8.33	3.92	13.1	1.02
МФ4СКл5/МА-41			
0.0304	0.782	0.0437	0.0183
0.0584	0.908	0.0839	0.0302
0.112	1.14	0.162	0.0465
0.222	1.50	0.321	0.0694
0.451	1.96	0.684	0.112
0.893	2.55	1.41	0.168
1.78	3.01	2.81	0.294
3.56	3.61	5.98	0.513

Однако нанесение модификатора приводит к увеличению энергозатрат в 1.5 раза по сравнению с использованием исходной мембраны МФ-4СКл (рис. 5). Это коррелирует с обнаруженным повышением сопротивления модифицированной мембранны в растворах хлорида натрия (рис. 3), что в свою очередь приводит к повышению рабочего напряжения на лЭДК.

В процессе электродиализной переработки раствора хлорида натрия были измерены зависимости величины падения напряжения (ΔU) от плотности тока для исследуемых катионообменных

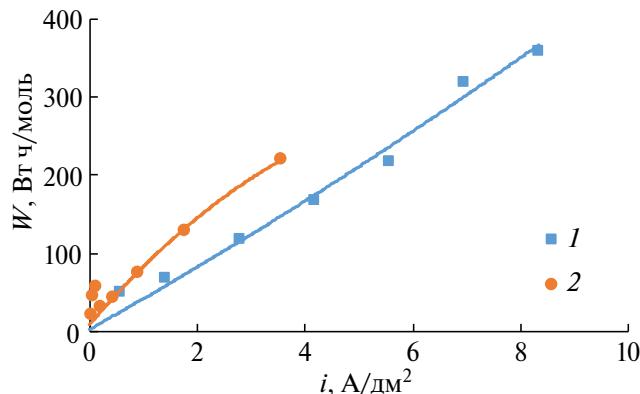


Рис. 5. Зависимость удельных энергозатрат от плотности тока с мембранными парами МФ4СКл/МА-41 (1) и МФ-4СКл5/МА-41 (2).

мембран (рис. 6). Для мембраны МФ-4СКл величина ΔU возрастает пропорционально увеличению плотности тока и не превышает 0.5 В. Для бислойной мембраны МФ4СКл5 наблюдаются существенно более высокие значения ΔU от плотности тока по сравнению с исходной мембраной. Это связано с тем, что бислойная катионообменная мембрана имеет более высокое сопротивление. Кроме того, наличие двух разнозаряженных слоев, один из которых является анионообменным, затрудняет перенос катионов Na^+ , которые являются коионами по отношению к слою модификатора.

Таким образом, нанесение анионообменного слоя толщиной 5 мкм на поверхность перфторированной мембраны МФ-4СКл не приводит к существенному снижению ее транспортных свойств, однако отражается на величине энергозатрат вследствие увеличения сопротивления мембраны. В целом, полученные характеристики предельного концентрирования раствора хлорида натрия с использованием исходной мембраны МФ4СКл согласуются с литературными данными для мембран

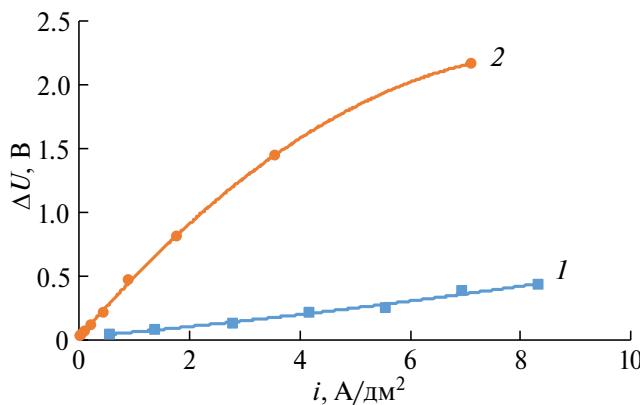


Рис. 6. Зависимость величины падения потенциала в растворе хлорида натрия на исходной (1) и бислойной (2) мембране от плотности тока.

МФ-4СК сопоставимой толщины [55], произведенных ОАО “Пластполимер” (Санкт-Петербург, Россия).

Селективное предельное электродиализное концентрирование

С использованием мембранных пар МФ-4СКЛ/МА-41 и МФ-4СКЛ5/МА-41 были проведены эксперименты по концентрированию смеси растворов NaCl и CaCl_2 с одинаковой концентрацией ионов Na^+ и Ca^{2+} , равной 0.2 моль-экв/л. Предельное концентрирование с модифицированной катионообменной мембраной МФ-4СКЛ5 проводилось при меньших плотностях тока (от 0.03 до 0.8 $\text{A}/\text{дм}^2$), чем при использовании мембраны МФ-4СКЛ (от 0.8 до 8 $\text{A}/\text{дм}^2$). Это связано с тем, что при использовании бислойной мембранны в смешанном растворе величина ΔU стремительно растет и уже при достижении плотности тока равной 0.8 $\text{A}/\text{дм}^2$ достигает значения 5.6 В (рис. 7). Дальнейшее увеличение плотности тока может привести к перевыводу лЭДК, вплоть до его полного выхода из строя.

На рис. 8 представлены концентрации ионов Na^+ и Ca^{2+} в растворе КК, а также плотности потоков ионов Na^+ и Ca^{2+} в процессе предельного концентрирования смеси хлоридов натрия и кальция с использованием исходных и бислойных мембран.

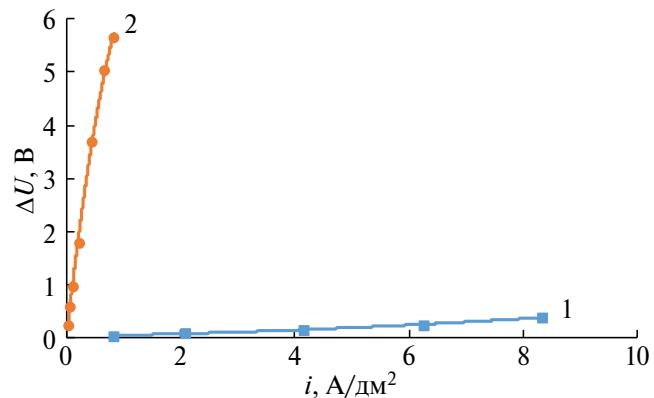


Рис. 7. Зависимость величины падения потенциала в растворе хлоридов натрия и кальция на исходной (1) и бислойной (2) мемbrane.

При малой плотности тока система МФ4СКЛ/МА-41 более селективна к двухзарядным ионам Ca^{2+} , чем к однозарядным ионам Na^+ (рис. 8, а). При достижении плотности тока 7.5 $\text{A}/\text{дм}^2$ концентрации обоих компонентов в камере концентрирования становятся равными. Это свидетельствует о потере специфической селективности мембранны. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к некоторому снижению переноса ионов Ca^{2+} по

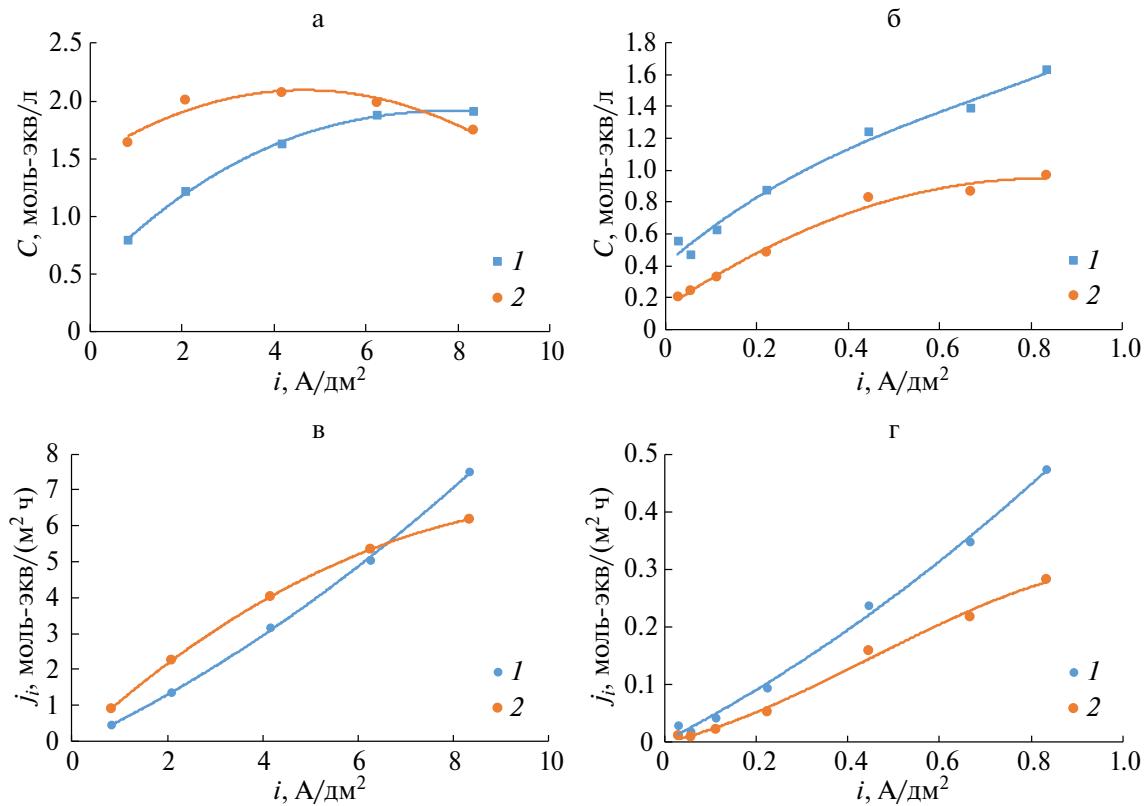


Рис. 8. Зависимость концентрации (а, б) и плотности потоков (в, г) ионов Na^+ (1) и Ca^{2+} (2) в КК от плотности тока при использовании мембранных пар МФ-4СКЛ/МА-41 (а, в) и МФ4СКЛ5/МА-41 (б, г).

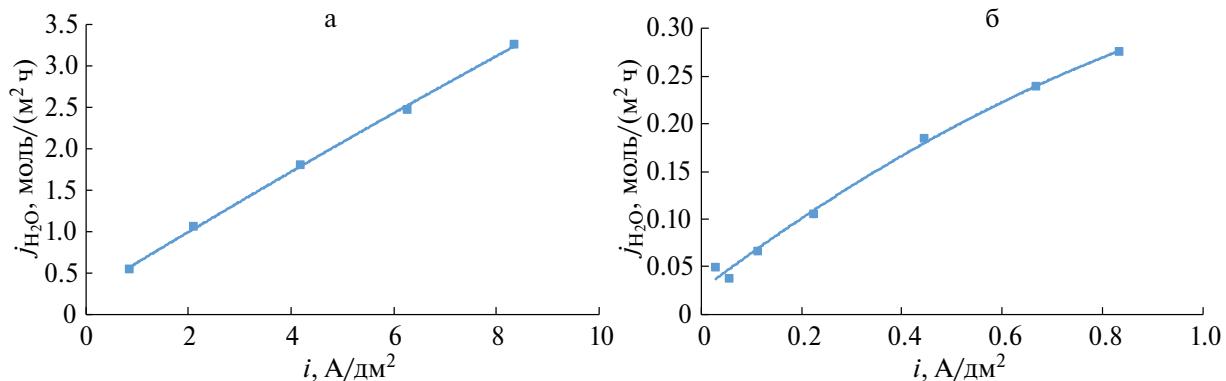


Рис. 9. Зависимость плотности потока растворителя (воды) в КК от плотности тока при использовании мембранный пары МФ-4СКл/МА-41 (а) и МФ-4СКл5/МА-41 (б).

сравнению с катионами Na^+ через исходную мембрану МФ-4СКл.

Анализ результатов, полученных в процессе предельного концентрирования с использованием бислойных мембран показал, что во всем диапазоне исследованных плотностей токов концентрация катионов Na^+ существенно превышает концентрацию катионов Ca^{2+} , также как и величина плотностей потоков соответствующих ионов в КК (рис. 8, б, г). Этот факт подтверждает появление специфической моновалентной селективности у бислойной мембраны. Вместе с тем наблюдается некоторое снижение плотности потока воды в КК в случае использования бислойной мембраны (рис. 9). Это может быть связано с более низкой электроосмотической проницаемостью бислойной мембраны по сравнению с исходной. Однако данное предположение требует дополнительных исследований.

Энергозатраты в случае использования мембраны МФ-4СКл5 оказались выше, чем при использовании мембраны МФ-4СКл (рис. 10), что обусловлено более высоким сопротивлением бислойной мембраны, что подтверждается большим падением потенциала на бислойной мембране по сравнению с исходной (рис. 7). Так, при

одинаковой плотности тока равной 0.83 А/дм² для исходной и бислойной мембран величина ΔU составила 0.052 В и 0.25 В соответственно.

Для оценки эффективности процесса разделения электролита с одно- и двухзарядными катионами были рассчитаны коэффициенты специфической селективной проницаемости $P(\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})$ для исходной и бислойной мембран. Известно, что сравнение коэффициентов специфической селективной проницаемости будет корректным не при одинаковых плотностях тока, а при одинаковых отношениях плотности тока к плотности предельного тока (i/i_{lim}) [56, 57]. Это обусловлено тем, что специфическая селективность мембран проявляется только при плотностях тока ниже предельной. Для определения предельной плотности тока катионообменной мембраны были измерены их вольт-амперные характеристики (рис. 11). Такой вид вольтамперной характеристики характерен для биполярных и бислойных мембран [58], в которых большая часть тока протекает за счет переноса продуктов реакции диссоциации воды. Нахождение плотности предельного тока осуществлялось путем обработки вольт-амперных характеристик методом касательных.

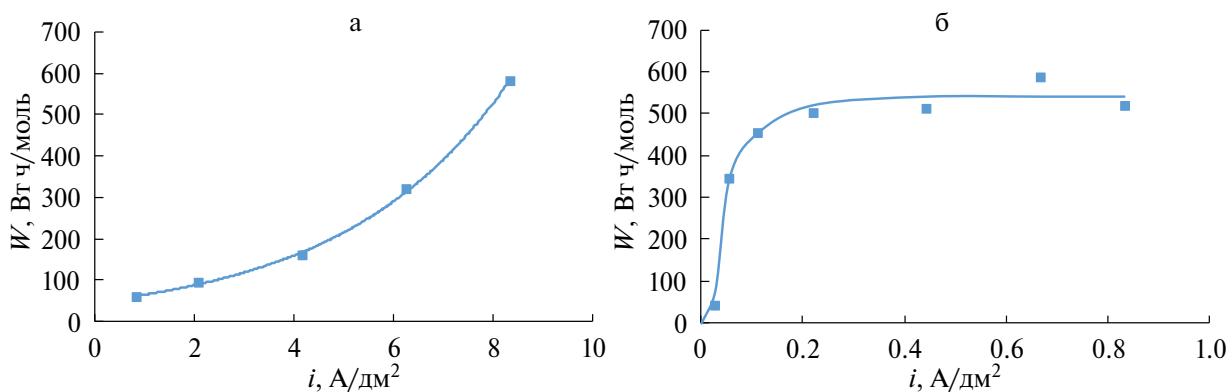


Рис. 10. Зависимость удельных энергозатрат от плотности тока при использовании мембранный пары МФ-4СКл/МА-41 (а) и МФ-4СКл5/МА-41 (б).

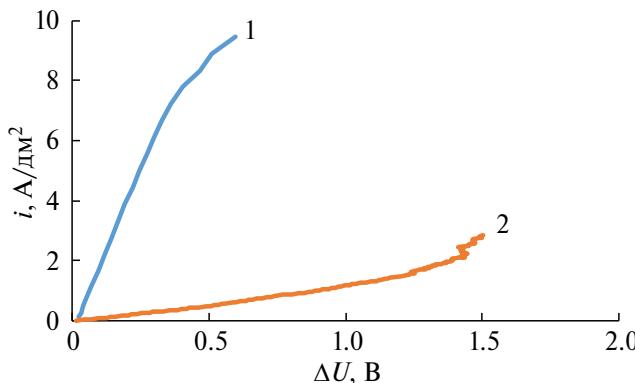


Рис. 11. Вольт-амперная характеристика катионообменной мембраны в растворе хлоридов кальция и натрия для исходной (1) и бислойной (2) мембраны.

В случае мембраны МФ-4СКл плотность предельного тока (i_{lim}) равна 8.2 A/dm^2 , а в случае мембраны МФ-4СКл5 эту величину из вольт-амперной кривой определить не удалось. Для оценки плотности предельного тока были привлечены результаты независимого исследования бислойных мембран, полученных на основе катионообменной мембраны МФ-4СК толщиной 210 мкм и сополимера ДАДМАХ-ЭМА методом вращающегося мембранный диска [53]. Поскольку толщины слоев сополимера ДАДМАХ-ЭМА сопоставимы, можно предположить, что отношения плотностей предельного тока исходной и бислойной мембраны также будут одинаковыми. Согласно данным работы [53], величина i_{lim} для бислойной мембраны в 26 раз ниже по сравнению с величиной i_{lim} для исходной мембраны. Исходя из этого, для дальнейшего обсуждения результатов данной работы приняли, что величина i_{lim} для мембраны МФ4СКл5 составила 0.31 A/dm^2 .

Величина коэффициента специфической селективной проницаемости для исходной мембраны МФ-4СКл увеличивается с увеличением

отношения i/i_{lim} (рис. 12, а) и при достижении величины $i/i_{lim} \geq 1$ значение коэффициента специфической селективной проницаемости становится близким к 1, что указывает на отсутствие специфической моновалентной селективности и согласуется с литературными данными. Для бислойной катионообменной мембраны коэффициент специфической селективной проницаемости имеет максимальное значение при минимальной плотности тока (рис. 12, б). Увеличение плотности тока приводит к уменьшению коэффициента специфической селективной проницаемости до 1.7 при $i/i_{lim} = 0.72$ и далее практически не изменяется.

Полученные результаты подтверждают формирование моновалентной селективности катионообменной мембраны в результате нанесения слоя анионообменника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом полива получена катионообменная мембрана на основе перфторсульфополимера ЛФ-4СК и ее модификация со слоем сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата на одной из поверхностей. Исследование диффузионной проницаемости и электропроводности исходной и бислойной мембран показало, что нанесение на поверхность катионообменной мембраны МФ-4СКл слоя анионообменного модификатора толщиной 5 мкм приводит к снижению ее электропроводности не более чем на 35%, в то время как интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны уменьшается в 5–44 раза.

Тестирование исходных и бислойных мембран в процессе предельного концентрирования раствора хлорида натрия показало, что при одинаковых плотностях тока полученные концентраты имеют сопоставимое содержание соли. Однако для бислойной мембраны наблюдается увеличение энергозатрат примерно в 1.5 раза, обусловленное уменьшением ее электропроводности.

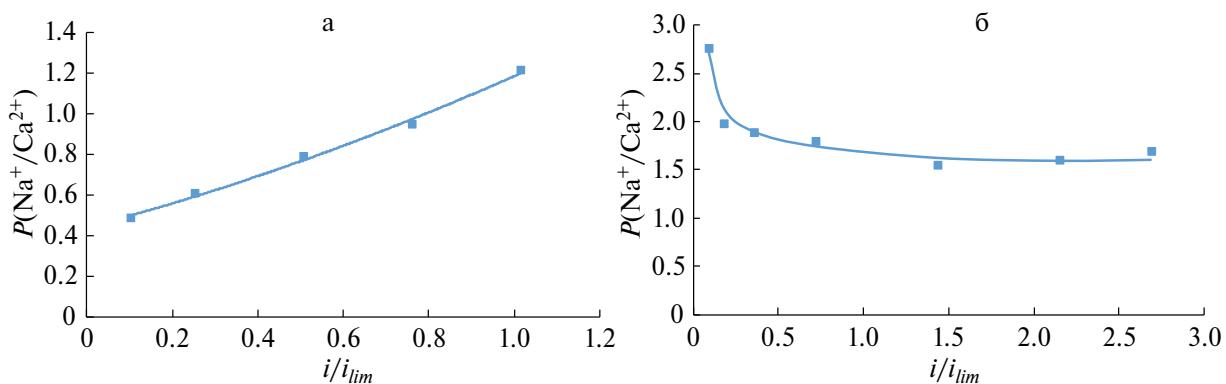


Рис. 12. Зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости от i/i_{lim} при использовании мембранный пары МФ-4СКл/МА-41 (а) и МФ-4СКл5/МА-41 (б).

В процессе предельного концентрирования смеси растворов NaCl и CaCl_2 с одинаковой эквивалентной концентрацией солей в случае мембранный пары МФ4СКл/МА41 в допредельных токовых режимах система более селективна к двухзарядным ионам Ca^{2+} . Увеличение плотности тока до и выше предельной приводит к потере специфической моновалентной селективности и коэффициент селективной проницаемости приближается к 1. В случае применения бислойной мембранны в таком процессе в допредельных токовых режимах наблюдается преимущественный перенос однозарядных катионов Na^+ . При этом значение величины коэффициента специфической селективной проницаемости увеличивается в 2–4 раза по сравнению с исходной мембраной. Это указывает на появление специфической моновалентной селективности в результате нанесения слоя сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата на поверхность катионообменной мембранны, что позволит применять такой материал для эффективного разделения одно- и поливалентных катионов в процессах электродиализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22–13–00439, <https://rscf.ru/project/22-13-00439/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают искреннюю благодарность кандидату химических наук Бондареву Д.А. за предоставленный сополимер ДАДМАХ-ЭМА и доценту, кандидату химических наук Лоза Н.В. за полезные советы при обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 380. 122231.
2. *Kabir M.M., Sabur G.M., Akter M.M. et al.* // *Desalination*. 2024. V. 569. 117041.
3. *Shi J., Gong L., Zhang T., Sun S.* // *Membranes*. 2022. V. 12. 767.
4. *Mustafa J., Al-Marzouqi A.H., El-Naas M.H., Ghasem N.* // *Desalination*. 2021. V. 520. 115327.
5. *Turek M.* // *Desalination*. 2003. V. 153. 115327.
6. *AlMadani H.M.N.* // *Renew. Energy*. 2003. V. 28 (12). P. 1915–1924.
7. *Tado K., Sakai F., Sano Y., Nakayama A.* // *Desalination*. 2016. V. 378. P. 60–66.
8. *Yan J., Wang H., Fu R. et al.* // *Desalination*. 2022. V. 531. 115690.
9. *Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G.* // *Membranes*. 2020. V. 10. 146.
10. *Sun B., Zhang M., Huang S. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 281. 119907.
11. *Li C., Ramasamy D.L., Sillanpää M., Repo E.* // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 254. 117442.
12. *Kabir M.M., Sabur G.Md., Akter Mst. et al.* // *Desalination*. 2024. V. 569. P. 117041.
13. *Cifuentes L., García I., Arriagada P., Casas J.M.* // *Sep. Purif. Technol.* 2009. V. 68 (1). P. 105–108.
14. *Cerrillo-Gonzalez M. del M., Villen-Guzman M., Rodriguez-Maroto J.M., Paz-Garcia J.M.* // *Metals*. 2024. V. 14. 134857.
15. *Juve J.-M.A., Christensen F.M.S., Wang Y., Wei Z.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 435. 134857.
16. *Havelka J., Fárová H., Jiříček T. et al.* // *Water Sci. Technol.* 2019. V. 79 (8). P. 1580–1586.
17. *Balcik-Canbolat C., Sengezer C., Sakar H. et al.* // *Environ. Technol.* 2020. V. 41 (4). P. 440–449.
18. *Moltedo J.J., Schwarz A., Gonzalez-Vogel A.* // *J. Environ. Manage.* 2022. V. 303. 114104.
19. *Patel S.K., Lee B., Westerhoff P., Elimelech M.* // *Water. Res.* 2024. V. 250. 121009.
20. *Sun B., Zhang M., Huang S. et al.* // *Desalination*. 2021. V. 498. 114793.
21. *Cho Y., Kim K., Ahn J., Lee J.* // *Metals*. 2020. V. 10. 851.
22. *Demin A.V., Zabolotskii V.I.* // *Russ. J. Electrochem.* 2008. V. 44. P. 1058–1064.
23. *Лоза С.А., Романюк Н.А., Фалина И.В., Лоза Н.В.* // Мембранные технологии. 2023. Т. 13. С. 269–290.
24. *Ge L., Wu B., Li Q. et al.* // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 498. P. 192–200.
25. *Hube S., Eskafi M., Hrafnkelsdóttir K.F.* // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 710. 136375.
26. *Babilas D., Muszyński J., Milewski A. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 408. P. 127908.
27. *Luo T., Abdu S., Wessling M.* // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 555. P. 429–454.
28. *Ge L., Wu B., Yu D. et al.* // *Chinese J. Chem. Eng.* 2017. V. 25. P. 1606–1615.
29. *Lysova A.A., Manin A.D., Golubenko D.V. et al.* // *J. Memb. Sci.* 2025. V. 716. 123518.
30. *Manin A.D., Golubenko D.V., Yurova P.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Mendeleev Commun.* 2023. V. 33. P. 365–367.
31. *Golubenko D.V., Manin A.D., Wang Y. et al.* // *Desalination*. 2022. V. 531. 115719.
32. *Golubenko D.V., Karavanova Y.A., Melnikov S.S. et al.* // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 563. P. 777–784.

33. Karavanova Y.A., Kas'kova Z.M., Veresov A.G., Yaroslavtsev A.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 479–483.
34. Li J., Zhou M.-li, Lin J.-yang et al. // J. Memb. Sci. 2015. V. 486. P. 89–96.
35. Rehman D., Ahdab Y.D., Lienhard J.H. // Water Res. 2021. V. 199. 117171.
36. Zhang W., Miao M., Pan J. et al. // Desalination. 2017. V. 411. P. 28–37.
37. Lambert J., Avila-Rodriguez M., Durand G., Rakib M. // J. Memb. Sci. 2006. V. 280 (1–2). P. 219–225.
38. Sata. T. // J. Memb. Sci. 1994. V. 93 (2). P. 117–135.
39. Sata T., Sata T., Yang W. // J. Memb. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 31–60.
40. Hosseini S.M., Alibakhshi H., Jashni E. et al. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 381. 120884.
41. Zhao C., Xue J., Ran F., Sun S. // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58, № 1. P. 76–150.
42. Yurova, P.A.; Stenina, I.A.; Manin, A.D. et al. // Membr. Membr. Technol. 2024. V. 6. P. 55–62.
43. Zhong S., Cui X., Fu T., Na H. // J. Power Sources. 2008. V. 180. P. 23–28.
44. Falina I., Loza N., Loza S. et al. // Membranes. 2021. V. 11. 227.
45. Salehi E., Hosseini S.M., Ansari S., Hamidi A. // J. Solid State Electrochem. 2016. V. 20. P. 371–377.
46. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. 5517.
47. Pang X., Tao Y., Xu Y. et al. // J. Memb. Sci. 2020. V. 595. 117544.
48. Kumar P., Suhag S., Mandal J.R., Shahi V.K. // J. Memb. Sci. 2024. V. 711. 123168.
49. Karavanova Y.A., Fedina K.G., Yaroslavtsev A.B. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. P. 329–333.
50. Melnikov S., Bondarev D., Nosova E. // Membranes. 2020. V. 10. 346.
51. Bondarev D., Melnikov S., Zabolotskiy V. // J. Memb. Sci. 2023. V. 675. 121510.
52. Патент N 2807369 Российская Федерация, МПК B01D 71/40 (2006.01), B01D 71/06 (2006.01). Способ получения гомогенной анионообменной мембранны: 2023124254: заявл. 20.09.2023: опубл. 14.11.2023 / Бондарев Д. А., Ачох А. Р., Беспалов А. В., Заболоцкий В. И.
53. Achoh A., Bondarev D., Melnikov S., Zabolotsky V. // Electrochem. 2024. V. 5. P. 393–406.
54. Loza S., Loza N., Kutenko N., Smyshlyayev N. // Membranes. 2022. V. 12. 985.
55. Protasov K.V., Shkirskaya S.A., Berezina N.P., Zabolotskii V.I. // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 1131–1140.
56. Stenina I.A., P.A. Yurova, L. Novak et al. // Colloid Polym. Sci. 2021. V. 299. P. 719–728.
57. Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S. // J. Memb. Sci. 2020. V. 608. P. 118152.
58. Mareev, S.A.; Evdochenco, E.; Wessling, M. et al. // J. Memb. Sci. 2020. V. 603. 118010.

Selective Limiting Concentration of the Electrolyte Solutions with Singly and Doubly Charged Cations

N. O. Kovalchuk^{1, 2, *}, A. A. Minenko¹, N. A. Romanyuk¹, N. V. Smirnova², S. A. Loza¹,
V. I. Zabolotsky¹

¹Kuban State University, Krasnodar, Russia

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia

*e-mail: koval13@yandex.ru

The effect of the anion exchange layer of the copolymer N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride and methyl methacrylate on the electrochemical properties of a homogeneous perfluorosulfopolymer-based cation exchange membrane has been studied. Applying a modifying layer with a thickness of 5 microns to a membrane with a thickness of 215 microns leads to a decrease in electrical conductivity by no more than 35%, while the diffusion permeability decreases by more than 5 times and ceases to depend on concentration.

During membrane testing, similar levels of concentration were achieved in the process of the limiting electrodialysis concentration of sodium chloride solution. The effectiveness of a bilayer membrane for selective electrodialysis concentration was demonstrated. During the concentration of sodium and calcium chlorides mixture, the permselectivity coefficient $P(\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})$ ranged from 0.5 to 1.2 in the case of using the cation exchange membrane. Using a bilayer membrane led to a significant increase of the permselectivity coefficient, ranging from 1.5 to 2.7, depending on current density. This makes it possible to efficiently separate electrolytes with singly and doubly charged ions.

Keywords: cation-exchange membrane, bilayer membrane, limiting electrodialysis concentration, separation, selectivity

УДК 66.081.6

ВЛИЯНИЕ РН ПИТАЮЩЕГО РАСТВОРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТАРТРАТОВ

© 2024 г. О. А. Юрченко¹, * К. В. Солонченко¹, Н. Д. Письменская¹

¹ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, Россия

*e-mail: olesia93rus@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.24

После доработки 16.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Ресурсосберегающий и экологически целесообразный электродиализ (ЭД) находит все большее применение для разделения и очистки органических кислот, в том числе для извлечения их анионов из вин, соков и продуктов биохимической переработки отходов. В данном исследовании транспорт тартратов через анионообменную мембрану СИМА-3 изучен с помощью вольтамперометрии, хронопотенциометрии и экспериментов по ЭД. Показано, что при использовании раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{Tc}$ pH 9.0, который содержит только двухзарядные тартрат-анионы T^{2-} , закономерности переноса не отличаются от хорошо известных для сильных электролитов. Если раствор имеет pH 2.5 или 3.0, он содержит смесь молекул кислоты H_2T и однозарядных анионов HT^- . Попадая в мембрану, часть анионов HT^- диссоциирует. Протоны исключаются в обедненный раствор благодаря эффекту Доннана, а образовавшиеся двухзарядные анионы T^{2-} переносятся через СИМА-3. Снижение концентрации HT^- в примембранном обедненном растворе стимулирует необратимую диссоциацию H_2T . Под действием электрического поля протоны удаляются из зоны реакции и движутся в раствор, а анионы — в мембрану. Поэтому перенос тартратов через анионообменную мембрану осуществляется даже в том случае, если питающий раствор в основном содержит молекулы кислоты. Реализация этих механизмов вызывает многократное превышение эмпирическими предельными токами значений теоретических предельных токов. Энергозатраты на извлечение 20% тартратов из 0.022 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ равны 0.22 (pH 9.0), 0.32 (pH 3.0) и 0.57 (pH 2.5) кВт ч/кг. Длительность ЭД в этом случае увеличивается в ряду: pH 3.0 << pH 9.0 < pH 2.5.

Ключевые слова: электродиализ, тартраты, коэффициент извлечения, энергозатраты, механизмы переноса, вольтамперные характеристики, хронопотенциограммы

DOI: 10.31857/S2218117224060078, **EDN:** MAVJDG

ВВЕДЕНИЕ

Производство органических кислот неуклонно возрастает, потому что эти вещества активно используются как ингредиенты продуктов питания, биологически активных добавок, лекарственных препаратов, комплексообразователей и др. Причем, около 50–70% общей стоимости производства приходится на процессы очистки и разделения этих веществ [1]. Применение химических методов выделения органических кислот из многокомпонентных жидкостей сопряжено с высокой нагрузкой на окружающую среду [2]. Поэтому в последние годы рассматриваются альтернативные пути получения лимонной и других кислот, в том числе, с применением мембранных технологий: нанофильтрации и электродиализа. Электродиализ

(ЭД), пожалуй, является единственным методом, который позволяет безреагентно менять pH питающих растворов, превращая молекулы органических кислот в анионы или, наоборот, превращая анионы в молекулы. Этот прием позволяет отделять органические кислоты, которые участвуют в реакциях переноса протона вещества, от электролитов, которые не участвуют в этих реакциях [3]. Селективное разделение органических кислот из их смесей основано на разных значениях равновесных констант диссоциации каждой из них [4]. Сильными сторонами ЭД (особенно, с применением биполярных мембран) являются: упрощение технологических циклов, резкое снижение отходов и высокая степень очистки получаемых кислот или их солей [5]. Поэтому применение этого метода уже сейчас является достаточно широким.

В частности, рассматривается возможность создания непрерывно работающих интегрированных установок “ферментация-электродиализ” при производстве итаконовой кислоты [6], обезвреживания сточных вод производств салициловой кислоты [7], безреагентной конверсии солей органических (в том числе многоосновных) кислот в молекулярную форму с использованием электродиализа с биполярными мембранными [8], регенерации сточных вод гальванических производств [9], одновременного извлечения ценных минеральных компонентов (карионы калия) и многоосновных карбоновых кислот из ферментационной барды [10], извлечения и концентрирования винной кислоты из отходов виноделия [11] и др. Еще одной крупной сферой приложения ЭД является пищевая промышленность. В частности, это безреагентное концентрирование органических кислот [12, 13] или раскисление фруктовых соков [14]. Последнее сводится к безреагентному превращению органических кислот в их соли. Кроме того, это тартратная стабилизация вина [15]. Она основана на одновременном безреагентном извлечении из виноматериалов катионов калия и кальция через катионообменные мембранны и анионообменные мембранны (АОМ).

Многие из тех, кто занимается прикладными аспектами электродиализа растворов, которые содержат многоосновные органические кислоты или их соли, отмечают низкие выходы по току и высокие энергозатраты, характерные для этих процессов [14, 16]. В научном мире идет активная дискуссия о причинах недостаточно высокой эффективности ЭД применительно к органическим кислотам или их солям. Среди таких причин называют стericеские затруднения при движении крупных сильно гидратированных анионов многоосновных органических кислот [17, 18] через АОМ. Кроме того, обсуждается нарастающая с увеличением длительности ЭД сорбция анионов многозарядных кислот анионообменными мембранными, которая увеличивается с ростом числа карбоксильных групп и удлинением алифатической цепи кислоты [19], а также способность многозарядных анионов кислот воздействовать на селективность АОМ благодаря специфическим взаимодействиям с фиксированными группами АОМ с образованием двойного электрического слоя [8]. Такие взаимодействия возникают, например, между первичными, вторичными аминами и оксикислотами [20].

В последние годы обнаружено, что в некоторых случаях снижение концентрации многоосновных органических кислот при электродиализе имеет место даже в том случае, если питающий раствор содержит только молекулярную форму [21]. Этот аспект вызвал большой интерес научного сообщества и инициировал ряд экспериментальных

исследований о влиянии pH питающего раствора на электрохимические характеристики АОМ [17, 22, 23] и перенос через них органических кислот [23]. Было установлено [17], что в растворах, содержащих смесь различных форм многоосновных яблочной и лимонной кислот или винной кислоты [22] значения предельных токов, найденных графической обработкой вольтамперных характеристик АОМ, слабо зависят от pH питающего раствора. Перенос цитратов через АОМ осуществляется и в кислых (pH 2) и в щелочных (pH 8) растворах [23]. Причем селективность извлечения нитратов в сравнении с цитратами (Cit) оказывается выше, если питающий раствор в основном содержит молекулы H_3Cit , а не анионы Cit^{3-} . В обоих случаях энергозатраты на ЭД оказываются близкими, если осуществлять процесс при плотностях тока, которые значительно ниже эмпирического предельного тока. Martí-Calatayud и соавторы [23] предположили, что полученные результаты обусловлены диссоциацией кислоты, которая усиливается по мере электродиализного обессоливания питающего раствора. Однако детальное обсуждение этого аспекта не проводилось.

Цель данного исследования состоит в изучении влияния pH питающего раствора на электрохимические характеристики анионообменных мембранны и параметры электродиализа, определяющие эффективность извлечения тартратов из водных сред. Результаты работы позволяют прояснить механизмы переноса тартратов из растворов, в которых доминирует винная кислота, и будут полезны в практике ЭД извлечения тартратов для стабилизации виноматериалов, а также выделения и концентрирования винной кислоты из сточных вод виноделия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Растворы

0.020 М и 0.022 М растворы $Na_xH_{(2-x)}T$ (T – кислотный остаток винной кислоты) были приготовлены из порошка винной кислоты (Вектон, Россия) и дистиллированной воды с сопротивлением 1 МОм см и pH 5.6 ± 0.1 . Значение их pH равнялось 2.50 ± 0.01 . Чтобы довести pH этих растворов до значений 3.0 ± 0.01 и 9.0 ± 0.01 , в них (на стадии приготовления) добавляли 0.10 ± 0.01 М фиксанальный раствор NaOH (Вектон, Россия). Электропроводности приготовленных растворов суммированы в (табл. 1). Распределение различных форм винной кислоты в зависимости от pH раствора представлено в (табл. 2) и показано на (рис. 1). Расчеты выполнены с учетом равновесных констант диссоциации винной кислоты по 1-й и 2-й ступеням [24].

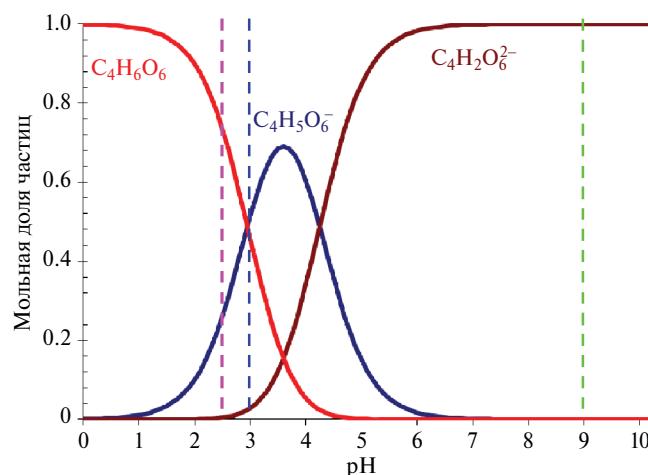


Рис. 1. Диаграмма распределения различных форм винной кислоты (в мольных долях) в зависимости от pH раствора.

Таблица 1. Электропроводности приготовленных растворов

Концентрация, М	Электропроводность при 25°C, мСм/см		
	pH 2.5 ± 0.1	pH 3.0 ± 0.1	pH 9.0 ± 0.1
0.022	1650	1475	3872
0.020	1525	1363	3570

Таблица 2. Выраженные в процентах мольные доли форм винной кислоты в зависимости от pH 0.020 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$

pH	H_2T , %	HT^- , %	T^{2-} , %
2.5 ± 0.1	73.5	26.0	0.5
3.0 ± 0.1	45.8	51.3	2.9
9.0 ± 0.1	0	0.1	99.9

Мембранны

Исследования были выполнены с использованием четырехкамерного лабораторного электродиализатора, принципиальная схема которого представлена на (рис. 2).

Мембранный пакет электродиализатора образован вспомогательными гетерогенными мембранами производства компании “Щекиноазот”, Россия. Мембранны изготовлены методом горячего вальцевания из пудры ионообменной смолы и полиэтилена низкого давления. Матрицей ионообменных смол является полистирол, сшитый дивинилбензолом. Катионообменная мембрана МК-40 содержит сульфонатные фиксированные группы. Анионообменная мембрана МА-41 в основном содержит четвертичные амины в качестве

фиксированных групп. Детальное описание характеристик этих мембран можно найти в статьях [25, 26]. Исследуемой анионообменной мембраной, которая ограничивала камеру обессоливания (рис. 2) являлась CJMA-3, производитель Hefei Chemjoy Polymer Materials Co., Ltd., Hefei, China. Основой ее ионообменной матрицы является поливинилиденфторид [27], сшитый с использованием веществ, содержащих ароматические кольца [28]. В 0.02М растворе NaCl мембрана имеет толщину 151 ± 5 мкм. Ее обменная емкость в набухшем состоянии составляет 0.57 ± 0.05 мМ/г. Объемная доля межгелевого пространства, f_2 , найденная из концентрационных зависимостей электропроводности этой мембраны в растворе NaCl, равна 0.27 ± 0.02 . [29]. Контактный угол смачивания менее шероховатой поверхности набухшей в воде CJMA-3 равен 60 ± 3 град. Это значение, а также обсуждение асимметричного характера рельефа поверхности CJMA-3 представлены в статье [30]. Из данных ИК-спектроскопии и поведения CJMA-3 при электродиализе фосфат содержащих растворов [31] следует, что эта мембрана в основном содержит четвертичные аммониевые основания в качестве фиксированных групп и почти не содержит слабоосновных аминов. Это обстоятельство, а также высокое значение f_2 , позволяют надеяться, что тартраты не встретят стерических затруднений при движении через эту мембрану и не вступят в специфические взаимодействия с ее фиксированными группами. Поэтому при обсуждении получаемых результатов мы сможем сосредоточиться именно на

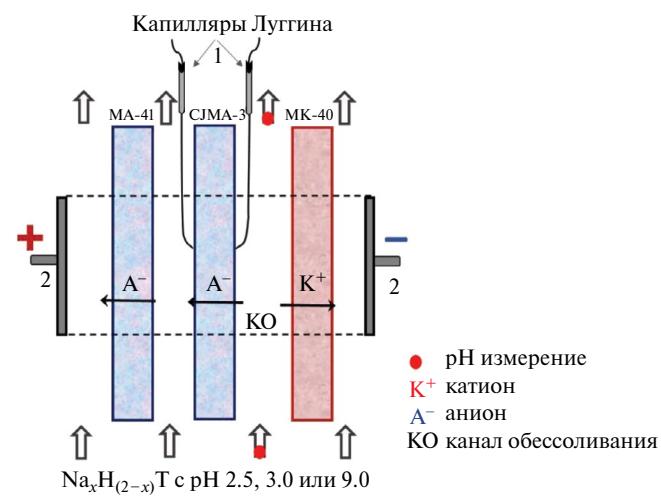


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторного электродиализатора: КО – камера обессоливания; МК-40 и МА-41 – вспомогательные катионообменная и анионообменная мембранны; CJMA-3 – исследуемая анионообменная мембрана; 1 – капилляры Луггина, соединенные с микроректомами, в которые погружены измерительные Ag/AgCl электроды; 2 – поляризующие платиновые электроды.

влиянии pH на перенос различных форм винной кислоты через АОМ.

Электродиализное обессоливание питающего раствора и получение вольтамперных характеристик анионообменной мембранны

Мембранны МК-40 и CJMA-3 формируют камеру обессоливания (КО), причем CJMA-3 обращена в нее менее шероховатой стороной, чтобы снизить опасность формирования застойных зон в углублениях поверхности. Через КО и промежуточную емкость прокачивается питающий раствор, начальная концентрация которого равна 0.022 М. Начальный объем раствора в контуре обессоливания, V_{10} , равен 100 см³. Значение pH и электропроводность раствора контролируются датчиками, погруженными в промежуточную емкость. Постоянное добавление в эту емкость микролитров 0.1 М раствора NaOH поддерживает постоянные в течение всего эксперимента значения pH на входе в КО. Суммарную молярную концентрацию тартратов в контуре обессоливания, c , через время t_i с момента включения электрического тока определяли по градуировочным зависимостям $\kappa - c$, где κ – это электропроводность исследуемого раствора, измеренная при 25°C. Эти зависимости были предварительно получены для каждого из исследованных значений pH (2.5, 3.0 и 9.0) с помощью погружной кондуктометрической ячейки, соединенной с кондуктометром Эксперт-002 (Эконикс-Эксперт, Россия). Значения найденных кондуктометрическим методом концентраций были проверены с применением хроматографической системы DIONEX ICS-3000 (США) с кондуктометрическим детектором и блоком подавления фонового сигнала.

Состав растворов, прокачиваемых через другие камеры электродиализатора, не отличаются от состава питающего раствора перед началом эксперимента. Их объем равняется 1000 см³, что обеспечивает практически постоянную концентрацию электролитов во всех вспомогательных контурах в течение ЭД. Межмембранные расстояния (h) в лабораторном электродиализаторе равняются 6.6 мм, длина обессоливания (L) составляет 20 мм, поляризуемая площадь мембран (S) равняется 400 мм², средняя линейная скорость протока растворов (V) равна 4 мм/с. Особенностью электродиализатора является специальная конструкция устройств ввода и вывода раствора, которая обеспечивает ламинарный гидродинамический режим в каждой камере. Скачок потенциала измеряется с интервалом в 10 мин Ag/AgCl электродами. Эти электроды погружены в микроемкости, соединенные с капиллярами Луггина, кончики которых подведены к центру поляризуемых поверхностей CJMA-3. Подробное описание электродиализной

установки и методики проведения экспериментов даны в наших предшествующих исследованиях, например, в [32].

Электродиализ проводили при температуре 25° ± 0.2°C и плотности тока, равной 2.0 мА/см² не менее трех раз для каждого pH раствора. Задаваемую плотность тока выбирали после анализа вольтамперных характеристик CJMA-3.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) мембранны CJMA-3 получали в том же электродиализаторе (рис. 2), через все камеры которого прокачивался 0.020 М раствор Na_xH_(2-x)T. Объемы раствора во всех контурах равнялись 1000 см³. Скорость развертки тока составляла 0.02 мА/с.

Определение теоретических предельных токов и параметров электродиализа

Теоретический предельный ток, i_{lim}^{Lev} , рассчитывали, используя модифицированное уравнение Левека [33]:

$$i_{lim}^{Lev} = \frac{D_{ter} \cdot |z_A| \cdot c_A \cdot F}{(t_A - T_A) \delta}, \quad (1)$$

$$\delta = 0.68 h \left(\frac{LD_{ter}}{h^2 V} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

Здесь z_A и t_A – электрический заряд и электромиграционное число переноса противоиона в растворе при бесконечном разбавлении, c_A – молярная концентрация противоиона в объеме исходного раствора, T_A – число переноса противоиона в мембране, F – постоянная Фарадея, δ – толщина диффузионного слоя, L – длина пути обессоливания, h – межмембранные расстояние, V – средняя линейная скорость протока раствора, D_{ter} – коэффициент диффузии тернарного электролита (общий катион и два аниона, обозначенных цифрами 1 и 2), который найден с использованием уравнения (3):

$$D_{ter} = \left[\left(1 + \left| \frac{z_1}{z_A} \right| \right) D_1 N_1 + \left(1 + \left| \frac{z_2}{z_A} \right| \right) D_2 N_2 \right] \cdot t_A, \quad (3)$$

где $N_i = \frac{z_i c_i}{z_A c_A}$ – эквивалентная доля противоиона i в растворе. Значения N_i найдены из соотношения молярных концентраций противоионов c_i (табл. 2). Для вычислений D_{ter} , использовали значения коэффициентов диффузии противоионов при бесконечном разбавлении, равные 1.334 × 10⁻⁵ см²/с [24] (Na⁺); 0.852 × 10⁻⁵ см²/с [34] (HT⁻) и 0.794 [34] (T²⁻). Найденные значения D_{ter} , а также величины теоретических предельных токов представлены в (табл. 3).

Таблица 3. Значения D_{ter} и i_{lim}^{Lev} , вычисленные для анионообменной мембраны CJMA-3 и питающего 0.020 М раствора $Na_xH_{(2-x)}T$ с разными значениями pH, а также значения эмпирических предельных токов, найденные графической обработкой ВАХ

pH раствора	$D_{ter} \times 10^5$, cm^2/s	i_{lim}^{Lev} , mA/cm^2	i_{lim}^{emp} , mA/cm^2
2.5 ± 0.1	0.39	0.56	2.59
3.0 ± 0.1	0.71	0.98	2.32
9.0 ± 0.1	1.09	4.10	4.51

Из измеренных скачков потенциала, $\Delta\phi$, вычтена омическая составляющая, которая включает в себя омическое сопротивление мембраны и раствора, находящегося между капиллярами Луггина, R_{ef} :

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - iR_{ef}, \quad (4)$$

Ее находили как эффективное сопротивление мембранный системы при низких плотностях тока: $i < i_{lim}^{Lev}$. Вольтамперные характеристики, построенные в координатах $i - \Delta\phi'$ обозначены термином “приведенная” ВАХ [35].

Значения переходного времени τ_{Sand} вычислены с использованием модифицированного для тернарного электролита уравнения Санда:

$$\tau_{Sand} = \frac{\pi D_{ter}}{4} \left(\frac{|z_A| c_A F}{t_A - T_A} \right)^2 \frac{1}{i^2}. \quad (5)$$

Приведенные хронопотенциограммы находили вычитанием омического скачка потенциала, $\Delta\phi_\Omega$, из измеренного скачка потенциала:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - \Delta\phi_\Omega. \quad (6)$$

Значение $\Delta\phi_\Omega$ определяли по скачку потенциала в момент включения тока.

Коэффициент извлечения тартратов, γ рассчитывали по уравнению:

$$\gamma = \frac{c_{t0} - c_{ti}}{c_{t0}}, \quad (7)$$

где индексы t_0 и t_i соответствуют молярной концентрации тартратов c в контуре питающего раствора в начале ЭД и через время i с момента включения электрического тока.

Средний поток тартратов через АОМ определяли по формуле:

$$j = \frac{\bar{V}(c_{t0} - c_{ti})}{St_i}, \quad (8)$$

где \bar{V} – это объем раствора, циркулирующего в контуре обессоливания, S – поляризуемая

площадь мембраны, t_i – длительность эксперимента.

Специфические энергозатраты, E_s [23], на перенос тартратов через исследуемую мембрану CJMA-3 и прилегающих к ней слоев обедненного и обогащенного раствора были оценены с использованием зависимостей скачков потенциала, $\Delta\phi$, от длительности электродиализа:

$$E_s = \frac{\int_0^t I \Delta\phi dt}{(C_{t0} - C_{ti}) \bar{V} M}, \quad (9)$$

здесь M – это молярная масса извлекаемого из раствора аниона.

Погрешности определения концентраций электролитов равнялись ± 0.01 мМ. Скачки потенциала между кончиками капилляров Луггина были измерены с погрешностью 2 мВ. Все эксперименты проводили при $25^\circ \pm 0.2^\circ C$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперные характеристики и хронопотенциограммы анионообменной мембраны

На рис. 3 представлены суммарные и приведенные вольтамперные характеристики мембраны CJMA-3 в 0.020 М растворах $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющих pH 2.5, 3.0 или 9.0. Рис. 4 содержит хронопотенциограммы (ХП) той же мембраны в тех же растворах, измеренные при плотности тока 2.3 mA/cm^2 , значение которого ниже i_{lim}^{emp} для всех исследованных систем. Оно соответствует значениям i/i_{lim}^{Lev} 4.1 (pH 2.5), 2.3 (pH 3.0) и 0.6 (pH 9.0).

Основной вклад в омическое сопротивление мембранный системы при $i < i_{lim}^{Lev}$ дает раствор, находящийся между капиллярами Луггина. Поэтому наклоны начальных участков суммарных ВАХ пропорциональны сопротивлению и обратно пропорциональны электропроводности соответствующих растворов (табл. 1). Они увеличиваются в ряду значений pH $9.0 < 2.5 < 3.0$. Увеличение сопротивления (уменьшение проводимости) растворов $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющих pH 2.5 и 3.0 в сравнении с pH 9.0, вызвано высокой мольной долей в них молекул кислоты (табл. 2). Вместе с тем, раствор с pH 2.5 содержит больше протонов (0.003 М) в сравнении с раствором, который имеет pH 3.0 (0.001 М). Значение коэффициента диффузии протонов ($9.311 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [24]) на порядок выше, чем значения коэффициентов диффузии анионов HT^- и T^{2-} ($0.852 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ и $0.794 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). Поэтому электропроводность раствора с pH 2.5 растет в сравнении с раствором с pH 3.0, несмотря на более высокое содержание в последнем анионов винной кислоты. Приведенные ВАХ (рис. 3б) позволяют исключить из рассмотрения влияние

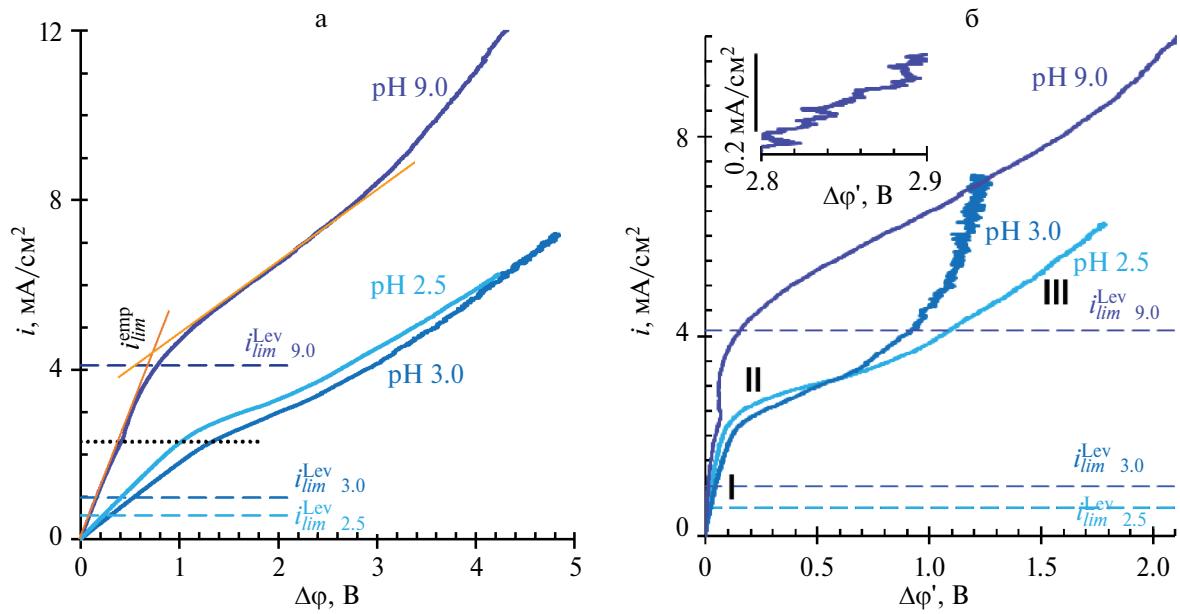


Рис. 3. Суммарные (а) и приведенные (б) вольтамперные характеристики мембраны CJMA-3 в 0.020 М растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$. Значения pH растворов указаны рядом с кривыми. Пунктирными линиями обозначены величины предельных токов для каждого из исследованных растворов, вычисленные по уравнению (1). Точечной линией черного цвета обозначена плотность тока, при которой были получены хронопотенциограммы.

электропроводности растворов на форму кривых. В этом случае форма ВАХ определяется развитием концентрационной поляризации и вызванных ею явлений.

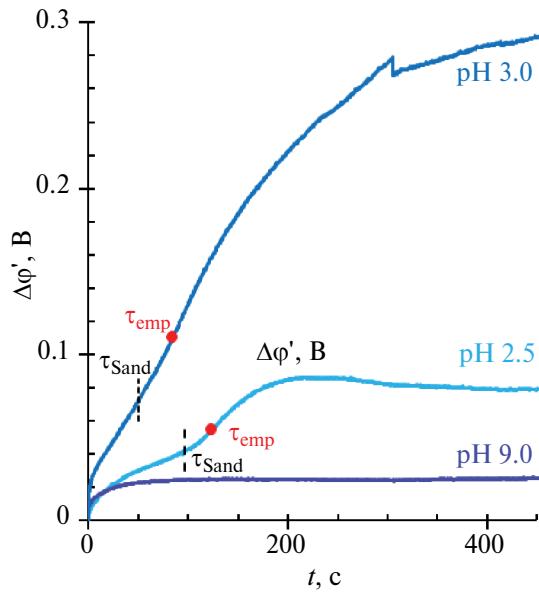


Рис. 4. Хронопотенциограммы мембраны CJMA-3 в 0.020 М растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$. Значения pH растворов указаны рядом с кривыми. Пунктирными линиями обозначены величины переходных времен, вычисленных по уравнению (5). Красной точкой отмечены эмпирические переходные времена. Кривые получены при плотности тока 2.3 mA/cm^2 , которая соответствует значениям i/i_{lim}^{Lev} 5.7 (pH 2.5), 2.7 (pH 3.0) или 0.6 (pH 9.0).

Во всех исследованных мембранных системах значения эмпирических предельных токов i_{lim}^{emp} (табл. 3), найденных, как показано на (рис. 3а), превышают предельные токи, рассчитанные по уравнению (1). Отношение $i_{lim}^{\text{emp}}/i_{lim}^{\text{Lev}}$ увеличивается в ряду: 1.1 (pH 9.0) < 2.3 (pH 3.0) < 4.5 (pH 2.5). Причем, в случае pH 9.0 на допредельном (начальном) участке I приведенной ВАХ (рис. 3б) наблюдается выступ, характерный для развития электроконвекции Духина–Мищук [36, 37]. Этот тип электроконвекции развивается в беспороговом режиме; формирующиеся вихри имеют небольшие размеры. Известно, что в случае сильных электролитов доставка этими вихрями более концентрированного раствора из обедненного раствора может способствовать увеличению значений i_{lim}^{emp} [38] на 10–30%. Превышение i_{lim}^{emp} над i_{lim}^{Lev} для растворов с pH 2.5 и 3.0 оказывается более существенным и не может быть вызвано развитием электроконвекции Духина–Мищук.

Мембранный систем с раствором, имеющим pH 9.0, характеризуется наиболее протяженным плато ВАХ (участки II, рис. 3б), наклон которого превышает наклоны участков II других исследованных систем. В случае pH 9.0 переход от участка ВАХ I к участку II сопровождается подкислением раствора на выходе из канала обессоливания на 2–3 единицы. При обессоливании растворов с pH 2.5 и 3.0 существенных изменений концентраций протонов и ионов гидроксила обнаружить не удалось. Заметим, что сульфонатные фиксированные группы катионообменной мембраны, которая ограничивает КО, имеют чрезвычайно низкую

катализическую активность в отношении реакции диссоциации воды [43]. Поэтому вклад этой мембранны в изменения pH обессоливаемого раствора является незначительным даже в сверхпределных токовых режимах.

Осцилляции скачка потенциала на сверхпределном участке ВАХ III, которые характерны для формирования кластеров электроконвективных вихрей по механизму Рубинштейна–Зальцмана [39, 40], являются наиболее заметными в случае обессоливания раствора с pH 3.0. Этот тип электроконвекции возникает после достижения порогового значения скачка потенциала, которому соответствует единичный пик на ХП (рис. 4, кривая pH 3.0). При pH растворов 2.5 и 9.0 осцилляции скачка потенциала, характерные для этого типа электроконвекции, также регистрируются на ВАХ, как это показано на вкладке (рис. 3б). Однако их амплитуда оказывается гораздо меньше. Единичные пики на ХП, указывающие на достижение пороговых значений скачка потенциала, в случае pH растворов 2.5 и 9.0 не визуализируются. Более того, хронопотенциограммы СJMA-3 в растворе с pH 2.5 проходят через максимум (рис. 4). Причем, значение $\Delta\phi'_{max}$ оказываются на 8–10% выше стационарных значений, достигаемых через 400–500 с момента включения тока. Заметим, что участки переходного времени наблюдаются на ХП только в случае pH растворов 2.5 и 3.0 (рис. 4). Причем, переходные времена τ_{Sand} , рассчитанные по модифицированному уравнению Санда (5), оказываются значительно ниже эмпирических переходных времен τ_{emp} , найденных по точке перегиба ХП.

Электрохимическое поведение анионообменной мембранны СJMA-3 в растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$, имеющих pH 2.5, 3.0 или 9.0 становится понятным, если принять во внимание следующие обстоятельства. Раствор с pH 9.0 практически не содержит молекул винной кислоты или ее однозарядных анионов. Двухзарядные анионы T^{2-} , поступающие из раствора в АОМ, переносятся через нее, не претерпевая каких-либо изменений (рис. 5а). Это значит, что их поведение в условиях наложенного электрического поля является аналогичным поведению анионов сильных электролитов, таких как Cl^- или NO_3^- . Поэтому закономерности, известные для переноса сильных электролитов в системах с ионообменными мембранными полностью применимы для раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0. Нарастание плотности тока при получении ВАХ сопровождается уменьшением концентрации Na_2T в обедненном растворе, граничащем с СJMA-3. Достаточно высокая степень гидрофобности этой мембранны способствует развитию электроконвекции Духина–Мищук. Поэтому значения эмпирического предельного тока оказываются несколько выше, чем значения, рассчитанные по уравнению (1). Достижение i_{lim}^{emp} сопровождается началом

катализической диссоциации воды с участием фиксированных групп (КДВ) анионообменной мембранны [41, 42]. Мембрана СJMA-3 в основном содержит сильноосновные фиксированные группы, которые не участвуют в генерации H^+ , OH^- ионов, и лишь небольшое количество слабоосновных фиксированных групп, которые участвуют в этой реакции [43]. Однако их количества оказывается достаточно, чтобы снизить концентрацию ионов OH^- с 10^{-5} М на входе в камеру обессоливания до 10^{-7} М на выходе из камеры обессоливания электродиализатора, то есть на 2 единицы pH. Наклон плато ВАХ для этой мембранный системы в основном увеличивается благодаря развитию электроконвекции Рубинштейна–Зальцмана, которая быстро переходит в турбулентный режим. Поэтому заметные осцилляции скачков потенциала ВАХ, которые характерны для формирования отдельных кластеров вихрей, не наблюдаются. Плотность тока, при которой получены ХП, оказывается намного ниже той, при которой концентрационная поляризация и сопряженные с ней явления могут заметно влиять на регистрируемые скачки потенциала. Незначительное превышение приведенных скачков потенциала над нулевыми значениями (рис. 4) указывает лишь на небольшое изменение концентрационных профилей в обедненном и обогащенном диффузионных слоях по сравнению с растворами в ядре потока.

Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 3.0 содержит почти равное количество молекул винной кислоты ($\approx 45.8\%$) и ее однозарядных анионов HT^- ($\approx 51.3\%$), а также незначительное ($\approx 2.9\%$) количество двухзарядных анионов T^{2-} . Перенос однозарядных анионов HT^- описан в наших предшествующих исследованиях [32, 44]. В основном он регулируется явлением, которое было названо для краткости “диссоциация кислоты” (рис. 5б). Суть этого явления такова. Ионы HT^- взаимодействуют с водой, участвуя в реакциях протонирования–депротонирования. Эти реакции имеют место и в растворе, и в анионообменной мембранны. Однако только в мембранны действует эффект Доннана [45], который вызывает исключение из ее объема коионов, в том числе протонов, являющихся продуктами этих реакций. В результате внутренний раствор АОМ подщелачивается. Следствием этого подщелачивания является превращение части однозарядных анионов HT^- в двухзарядные анионы T^{2-} . При этом электрический заряд анионов, переносимых через СJMA-3, удваивается, а обессоливаемый (обедненный) раствор подкисляется при любых значениях плотности тока, в том числе допредельных. Теоретическому значению плотности тока i_{lim}^{Lev} (которое вычислено, исходя из концентраций анионов HT^- и T^{2-} в питающем растворе) соответствует достижение бесконечно малой по сравнению с ядром потока концентрации электролита в прилегающем

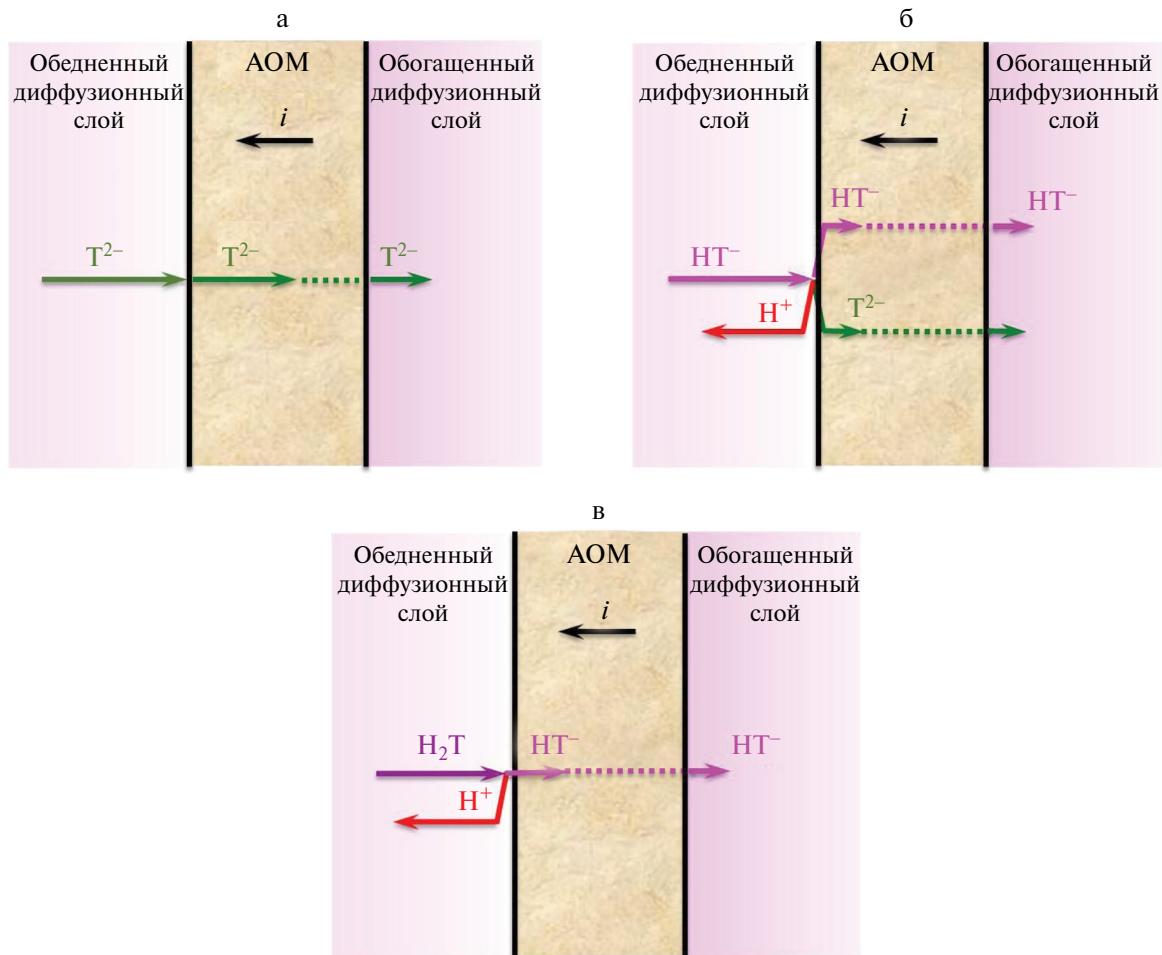


Рис. 5. Схема механизмов переноса двухзарядных тартрат анионов T^{2-} (а), однозарядных дигидротартрат анионов HT^- (б) и молекул H_2T (в) через анионообменную мембрану, если плотность тока не превышает i_{lim}^{emp} .

к мемbrane обедненному раствору. Уменьшение его концентрации стимулирует доннановское исключение протонов, подвижность которых на порядок выше, чем анионов винной кислоты. Поэтому сопротивление примембранным обедненным раствором не уменьшается, и привычное для сильных электролитов плато на ВАХ, которое соответствует предельному состоянию мембранный системы, является размытым или не визуализируется. Более того, удвоение электрического заряда анионов в мемbrane приводит к дальнейшему увеличению плотности тока без существенного приращения скачка потенциала. Этот рост замедляется только после насыщения АОМ двухзарядными анионами. В этом случае скорость доставки протонов к границе АОМ/обедненный раствор достигает максимального, почти постоянного значения. Возникающий при дальнейшем наращивании плотности тока дефицит поступления протонов в обедненный раствор приводит к росту скачка потенциала и появлению хорошо визуализируемого наклонного плато, которое используют для определения i_{lim}^{emp} (рис. 3а). Оценки, сделанные

нами ранее с использованием математического моделирования явления “диссоциации кислоты”, показывают, что при pH 3.7 тартрат содержащего питающего раствора значение $i_{lim}^{emp}/i_{lim}^{Lev}$ может достичь ≈ 2.2 [46], как и в нашем случае (рис. 3), где $i_{lim}^{emp}/i_{lim}^{Lev} = 2.3$. Следует однако заметить, что эти оценки сделаны в предположении, что все тартраты, которые присутствуют в растворе, находятся в виде однозарядных анионов. На самом деле, почти половина из них является молекулами винной кислоты. Принимая во внимание результаты математического моделирования [47] и экспериментального исследования [48] переноса слабой уксусной кислоты через АОМ из камеры обессоливания в камеру концентрирования электродиализатора, можно сделать следующее предположение. Диссоциация винной кислоты у поверхности СИМА-3 стимулируется постоянным отводом образовавшихся протонов и тартрат-анионов из зоны реакции под действием внешнего электрического поля. Катионы H^+ переносятся в глубину обессоливаемого раствора, а анионы HT^- пересекают АОМ и попадают в камеру концентрирования

(рис. 5в). В результате в обедненном растворе у поверхности СЖМА-3 формируется область с повышенным значением рН. Из результатов математического моделирования [47] следует, что степень диссоциации молекул слабой (в нашем случае винной) кислоты оказывается тем больше, чем ближе они находятся к поверхности АОМ и чем выше значение задаваемой плотности тока. При низких скоростях прокачки раствора, которым соответствуют большие (порядка 100 мкм) толщины диффузационного слоя массоперенос лимитируется скоростью диффузационной доставки молекул кислоты к межфазной границе. При высоких скоростях протока питающего раствора, которым соответствуют толщины диффузационного слоя порядка 10 мкм кинетический контроль определяется замедленной химической реакцией. Наши оценки, выполненные с использованием уравнения Пирса дают значение толщины диффузационного слоя, равное 160 мкм. Это значит, что в исследуемой мембранный системе диссоциация винной кислоты у поверхности СЖМА-3 в основном лимитируется ее доставкой из ядра потока.

Протоны, попадающие в обедненный раствор, ослабляют развитие любых видов электроконвекции [49] и затрудняют переход электроконвекции Рубинштейна–Зальцмана в турбулентный режим. Вероятно, поэтому в случае раствора с рН 3.0 удается обнаружить свидетельства начала этого вида электроконвекции на ХП, а также формирования кластеров электроконвективных вихрей на ВАХ. Заметим, что подобные кластеры визуализированы и в случае гомогенной анионообменной мембранны АМХ, находящейся в 0.02 М растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с рН 3.7 [44].

Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с рН 2.5 содержит 73.5% молекул кислоты и только 26.0% анионов винной кислоты (табл. 2). Тем не менее, извлечение тарtrатов при электродиализе этого раствора, по-видимому, развивается по тому же сценарию, что и при рН 3.0. Разница заключается лишь в том, что более кислый раствор (рН 2.5) изначально содержит больше протонов, которые сдерживают развитие электроконвекции. В первые несколько секунд после включения тока из обедненного раствора в мембрану переносятся анионы винной кислоты, содержащиеся в питающем растворе. Затем концентрация изначально находившихся в питающем растворе анионов HT^- снижается настолько, что в обедненном растворе возникает дефицит носителей электрического заряда. Следствием этого дефицита является наблюдаемый рост скачка потенциала (рис. 4, кривые рН 2.5 и рН 3.0). При этом на межфазной границе достигается скачок потенциала, достаточный для необратимой диссоциации кислоты в обедненном примембранным растворе. Появление дополнительных анионов HT^- в примембранным растворе приводит к увеличению значения τ_{emp}

по сравнению с расчетным значением τ_{Sand} (рис. 4). Причины снижения скачка потенциала после достижения $\Delta\Phi_{max}$ на ХП, полученных в растворе с рН 2.5, пока не вполне понятны. Возможно, это время, которое требуется для доставки протонов из АОМ к границе с обедненным раствором. Ответ на этот вопрос может дать математическое моделирование переноса тарtrатов в АОМ при разных значениях рН питающих растворов.

По-видимому, вклад КДВ на границе СЖМА-3/обедненный раствор в регистрируемые значения рН и скачки потенциалов и в случае рН 9.0, и в случае растворов с рН 2.5 и 3.0 остается примерно одинаковым. Однако на фоне высокой концентрации протонов (0.003 М и 0.001 М) в обессоливаемых растворах с рН 2.5 и 3.0 изменения в поведении мембранных систем, вызванные катализитической диссоциацией воды, оказываются в пределах погрешностей измерений.

Закономерности электродиализного обессоливания тарtrат содержащих растворов с разными значениями рН

Рис. 6 демонстрирует зависимости концентрации анионов тарtrатов в растворе с рН 3.0, циркулирующем в контуре обессоливания лабораторного электродиализатора, от длительности ЭД, осуществляемого в порционном режиме. На этом же рисунке представлена зависимость отношения задаваемой плотности тока к предельной плотности

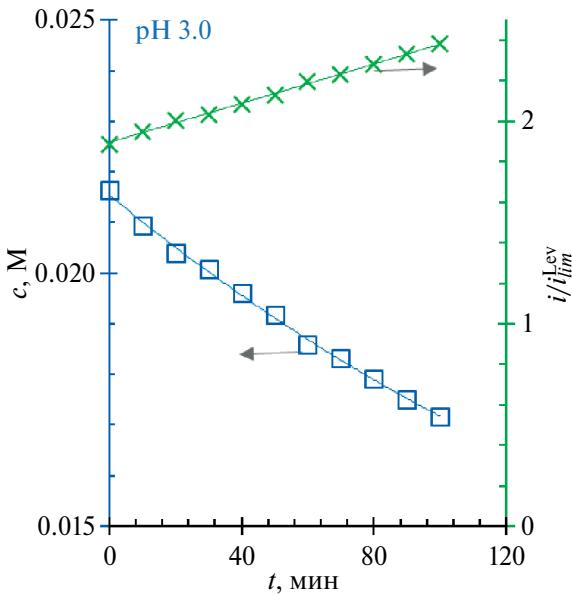


Рис. 6. Зависимость молярной концентрации тарtrатов, а также отношения значений задаваемой плотности тока к теоретической предельной плотности тока от длительности электродиализного обессоливания 0.022 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$, имеющего значения рН 3.0.

тока, рассчитанной по модифицированному уравнению Левека (1). Каждое из обозначенных маркером значений i/i_{lim}^{Lev} соответствует концентрации электролита через время t с момента включения электрического тока. Аналогичные зависимости получены в случае ЭД обессоливания 0.022 М растворов $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющих значения pH 2.5 или 9.0. Условия осуществления электродиализа ($i = 2.0 \text{ mA/cm}^2$, коэффициент извлечения тартратов, γ , равен 20%) специально подобраны таким образом, чтобы система с максимальным содержанием однозарядных анионов HT^- (pH 3.0), функционировала в условиях, не превышающих пороговые для начала КДВ. Как уже упоминалось в разделе 3.1, в наших предшествующих исследованиях показано [46], что генерация ионов H^+ , OH^- по этому механизму становится заметной, если плотность тока превышает значение, примерно равное $2.2i_{lim}^{Lev}$. При меньших плотностях тока генерация протонов и ионов гидроксила осуществляется по механизму “диссоциации кислоты”. При той же заданной плотности тока обессоливание 0.022 М растворов $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющих значения pH 9.0 осуществляется при $0.46i_{lim}^{Lev} < i < 0.58i_{lim}^{Lev}$, то есть в допредельных токовых режимах, когда развитие КДВ и электроконвекции маловероятно. Напротив, в случае pH 2.5 – это токовые режимы, при которых могут развиваться и “диссоциация кислоты”, и КДВ, и электроконвекция: $3.36i_{lim}^{Lev} < i < 4.19i_{lim}^{Lev}$. Ход зависимостей $c - t$ и $i/i_{lim}^{Lev} - t$ не отличается от многих других, которые характерны для порционного ЭД, осуществляемого при непрерывном циркулировании перерабатываемых растворов через камеру обессоливания электродиализатора и промежуточную

емкость [23, 42]. Концентрация электролита в контуре обессоливания уменьшается, а значение i/i_{lim}^{Lev} растет с увеличением длительности ЭД.

Зависимости коэффициента извлечения тартратов от длительности электродиализа аппроксимируются прямыми линиями в исследованном диапазоне концентраций (рис. 7а), а регистрируемые скачки потенциала растут по мере обессоливания растворов $Na_xH_{(2-x)}T$ (рис. 7б). Длительность эксперимента для достижения $\gamma = 0.2$ уменьшается (табл. 4) и, соответственно, скорость обессоливания раствора $Na_xH_{(2-x)}T$ увеличивается в ряду: раствор с pH 2.5 < раствор с pH 9.0 << раствор с pH 3.0.

Таблица 4. Параметры, характеризующие эффективность электродиализной переработки 0.022 М растворов $Na_xH_{(2-x)}T$ при извлечении из них 20% тартратов

pH раствора	Длительность ЭД, мин	Средний поток извлекаемых тартратов, моль/($m^2 \text{ ч}$)	Специфические энергозатраты, кВт ч/кг
2.5	277	0.17	0.57
3.0	96	0.51	0.32
9.0	244	0.21	0.22

Как и ожидалось, наиболее быстро (рис. 7а) процесс обессоливания идет в случае, когда основная доля тартратов в растворе (51.3%) находится в виде однозарядных анионов HT^- (pH 3.0). Диссоциирующие в примембранном обедненном

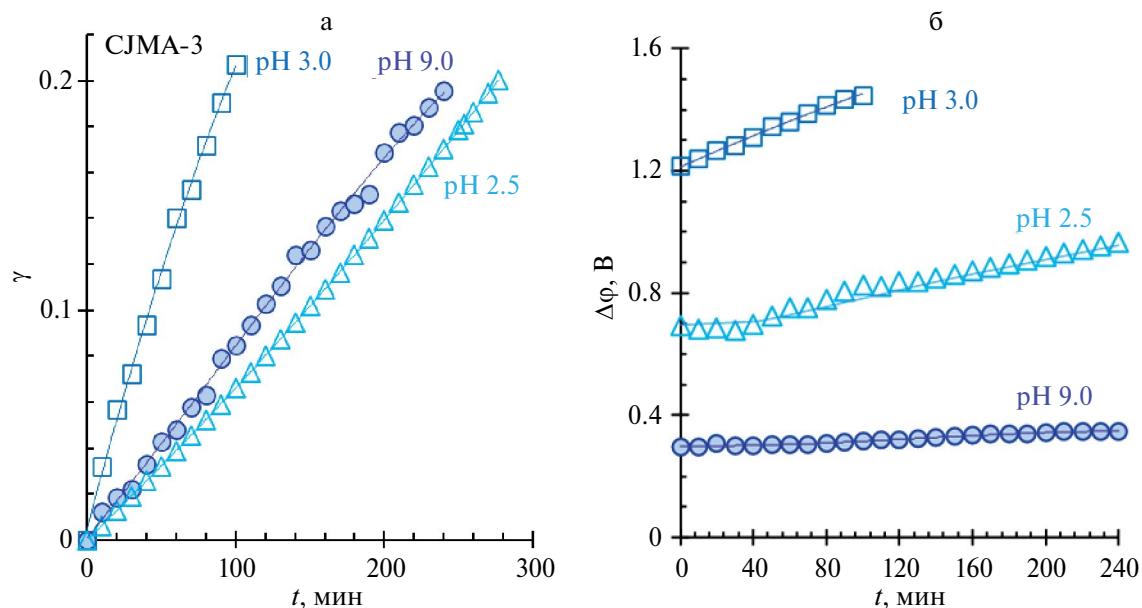


Рис. 7. Зависимость коэффициента извлечения тартратов (а) и измеряемого скачка потенциала (б) от длительности электродиализного обессоливания 0.022 М раствора $Na_xH_{(2-x)}T$, имеющего значения pH 2.5, 3.0 или 9.0.

растворе молекулы кислоты (рис. 5в) так же являются источником анионов HT^- , которые затем переносятся через анионообменную мембрану. В этом случае средняя величина потока тартратов через мембрану CJMA-3 при обессоливании на 20% 0.022 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 3.0 (табл. 4) составляет 0.51 моль/(м² ч) и является самой высокой в сравнении с другими исследованными мембранными системами. Вместе с тем, скачки потенциала (рис. 7б), заметно превышают величины, регистрируемые при ЭД растворов с pH 2.5 и 9.0. Так же, как в случае ВАХ (раздел 3.1), начальные скачки потенциала обусловлены соотношением проводимостей растворов с разными значениями pH (табл. 1). Закономерности увеличения $\Delta\phi$ при увеличении длительности ЭД переработки раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ зависят от многих факторов, в частности, от скорости извлечения из них тартратов.

Процесс извлечения тартратов из раствора с pH 9.0 замедляется в 2.5 раза в сравнении с раствором, имеющим pH 3.0. Во столько же раз уменьшается средняя величина потока тартратов через CJMA-3 (табл. 4). Снижение массообменных характеристик в этом случае происходит несмотря на то, что раствор содержит тартраты только в виде анионов. По-видимому, перенос сильно гидратированных [24, 34] двухзарядных T^{2-} осложнен стерическими затруднениями, а также их специфическими взаимодействиями с фиксированными группами анионообменной мембранны [31], о который уже упоминалось во Введении. Высокая проводимость раствора с pH 9.0 обеспечивает самые низкие из регистрируемый скачки потенциала (рис. 7б) во время эксперимента.

Следует напомнить, что извлечение тартратов из раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 осуществляется в условиях, благоприятных для развития каталитической диссоциации воды. Однако вклад этого явления в массообменные характеристики электродиализного процесса, по – видимому, невелик вследствие незначительного количества слабоосновных фиксированных групп в составе CJMA-3 [31]. Напротив, электроконвекция, способствующая увеличению массопереноса, развивается почти так же, как при ЭД сильных электролитов [44]. Поэтому, несмотря на то, что раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 содержит только 26.0% анионов винной кислоты, а большая доля тартратов находится в молекулярной форме, зависимости $\gamma-t$ имеют почти такую же форму, как и в случае других исследованных систем (рис. 7а). По-видимому, во время электродиализа первую очередь из этого раствора извлекаются анионы HT^- , а затем источником тартратов, переносимых через мембрану, становится винная кислота. Косвенным подтверждением такого поведения мембранный системы является немонотонное изменение скачка потенциала в зависимости от длительности ЭД (рис. 7б). На начальном этапе

значение скачка потенциала остается практически неизменным в пределах погрешности измерений. Примерно через 60 мин с момента включения тока наклон кривой $\Delta\phi - t$ увеличивается до 1.1 мВ/мин вследствие возросшего дефицита носителей электрического заряда на границе CJMA-3/обедненный раствор. Причем, такой вид зависимости наблюдается при двукратном повторении данного эксперимента. Аналогичный сценарий описан Martí-Calatayud и соавторами [23], изучавшими процесс электродиализного разделения неорганических сильных электролитов и смеси молекул органических кислот.

На рис. 8 показаны специфические энергозатраты (нормированные на 1 кг извлеченного вещества), которые требуются для достижения заданного значения коэффициента извлечения тартратов ($\gamma = 0.2$) из 0.022 М растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$, имеющих pH 2.5, 3.0 или 9.0. Из этих данных следует, что наиболее энергосберегающим может оказаться электродиализное обессоливание щелочного раствора (pH 9.0), если длительность осуществления электродиализа не имеет решающего значения. Наибольшее количество электроэнергии придется затратить на обессоливание раствора с pH 2.5. Однако превращение молекул винной кислоты в анионы и их дальнейшее извлечение через анионообменную мембрану не приводит к катастрофическому увеличению энергозатрат (рис. 8). Вместе с тем использование подкисленных растворов может оказаться полезным для борьбы с осадкообразованием при извлечении этих ценных веществ из многокомпонентных растворов.

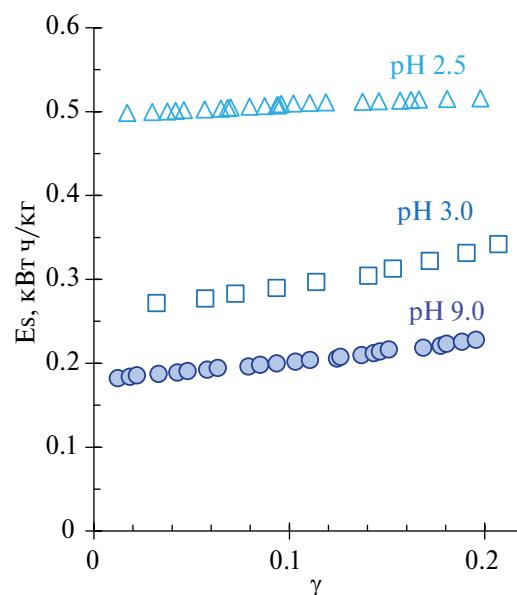


Рис. 8. Зависимость коэффициента извлечения тартратов от специфических энергозатрат при обессоливания 0.022 М раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$, имеющего значения pH 2.5, 3.0 или 9.0.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значения pH питающих растворов оказывают существенное влияние на механизмы массопереноса через анионообменную мембрану (CJMA-3) и показатели эффективности электродиализного извлечения тарtrатов из 0.02 М растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ (T – это кислотный остаток винной кислоты).

В случае pH 9.0 питающий раствор содержит 99.9% анионов T^{2-} . Перенос анионов T^{2-} через анионообменную мембрану CJMA-3 осуществляется по механизмам, хорошо известным для сильных электролитов. Поэтому эмпирический предельный ток, i_{lim}^{emp} , найденный в точке пересечения касательных к вольтамперной характеристике, лишь немногим (на 10%) превышает предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека, i_{lim}^{Lev} . Это превышение вызвано развитием электропроводности по механизму Духина–Мишук.

Кислые питающие растворы содержат 45.8% молекул H_2T , 51.3% анионов HT^- и 2.9% анионов T^{2-} (pH 3.0), или 73.5% молекул H_2T , 26.0% анионов HT^- и 0.5% анионов T^{2-} (pH 2.5). Появление в растворе анионов HT^- и молекул H_2T приводит к значительному усложнению механизмов переноса через анионообменную мембрану. Попадая в CJMA-3, однозарядные анионы HT^- диссоциируют с образованием ионов H^+ и T^{2-} . Протоны исключаются в обедненный раствор благодаря эффекту Доннана, а двухзарядные анионы переносятся через мембрану в камеру концентрирования электродиализатора. По мере обеднения примембранным раствором анионами HT^- скачок потенциала на межфазной границе растет, и создаются условия для необратимой диссоциации молекул H_2T с образованием ионов H^+ и HT^- . Под действием электрического поля протоны движутся в раствор, а анионы – в мембрану. Появление новых носителей электрического заряда (HT^-) подтверждается увеличением значений переходных времен, найденных по точке перегиба хронопотенциограмм, в сравнении с величинами, рассчитанными по модифицированному уравнению Санда. Реализация этих механизмов является причиной увеличения i_{lim}^{emp} в 2.3 раза (pH 3.0) и в 4.5 раз (pH 2.5) по сравнению с i_{lim}^{Lev} , рассчитанному с учетом концентраций анионов в питающих растворах.

Важно отметить, что электродиализное извлечение тарtrатов имеет место даже в том случае, когда питающий раствор, в основном содержит молекулы винной кислоты. Однако скорость обессоливания питающего раствора с pH 2.5 оказывается ниже, а энергозатраты заметно возрастают в сравнении с растворами с pH 3.0 и 9.0. Например, при обессоливании питающих растворов на 20% средние потоки извлекаемых тарtrатов через мембрану CJMA-3 составляют, моль/(м² ч): 0.17 (pH 2.5), 0.21 (pH 9.0) и 0.51 (pH 3.0). Энергозатраты равны,

кВт ч/кг: 0.19 (pH 9.0), 0.21 (pH 3.0) и 0.52 (pH 2.5). Таким образом, тарtrатная стабилизация виноматериалов, pH которых равен примерно трем, осуществляется в условиях, обеспечивающих наибольшую эффективность электродиализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда в рамках проекта № 24-29-20097.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim N., Jeon J., Chen R., Su X. *Chem. Eng. Res. Des.*, 178, 267–288 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.12.009>
2. Igliński B., Kielkowska U., Piechota G. *Clean. Technol. Environ. Policy*, 24 (7), 2061–2079 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10098-022-02316-y>
3. Zhang Y., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B., *AIChE J.* 57 (8), 2070 – 2078 (2011). <https://doi.org/10.1002/aic.12433>
4. He J.-C., Jia Y.-X., Yan R., Wang M. *J. Membr. Sci.*, 638, 119683 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119683>
5. Wang Q., Chen G.Q., Lin L., Li X., Kentish S.E. *Sep. Purif. Technol.*, 279, 119739 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119739>
6. Rózsnerberszki T., Komáromy P., Hülber-Beyer É., Pesti A., Koók L., Bakonyi P., Bélafti-Bakó K., Nemestóthy N. *Chem. Eng. Res. Des.*, 190, 187–197 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.12.023>
7. Liu Y., Sun Y., Peng Z. *Desalination*, 537, 115866 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115866>
8. Luo Y., Liu Y., Shen J., Van der Bruggen B. *Membranes*, 12 (9), (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12090829>
9. Jeremias J.S.D., Lin J.-Y., Dalida M.L.P., Lu M.-C. *J. Environ. Chem. Eng.*, 11 (2), 109336 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109336>
10. Silva A.F.R., Ribeiro L.A. M.C.S Amaral, Sep. Purif. Technol., 311, 123295 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123295>
11. Vecino X., Reig M., Gibert O., Valderrama C., Cortina J.L. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8 (35), 13387 – 13399 (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04166>
12. Andrés L.J., Riera F.A., Alvarez R. J. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 70 (3), 247 – 252 (1997).

- https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199711)70:3<247::AID-JCTB763>3.0.CO;2-8
13. Renaud V., Houde V.P., Pilon G., Varin T.V., Roblet C., Marette A., Boutin Y., Bazinet L. *Int. J. Mol. Sci.*, 22 (21), 11537 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms222111537>
 14. Fidaleo M., Ventriglia G. *Foods*, 11 (12), 1770 (2022). <https://doi.org/10.3390/foods11121770>
 15. Wang Y., Jiang C., Bazinet L., Xu T. Galanakis, C.M., Ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 349–381 (2019). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815056-6.00010-3>
 16. Liu G., Wu D., Chen G., Halim R., Liu J., Deng H. *Sep. Purif. Technol.*, 263, 118403 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118403>
 17. Chandra A., Bhuvanesh E.B., Chattopadhyay S. *Chem. Eng. Res. Des.*, 178, 13–24 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.035>
 18. Chandra A., Tadimeti J.G.D., Chattopadhyay S. *Chin. J. Chem. Eng.*, 26 (2), 278–292 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.05.010>
 19. Chandra A., Chattopadhyay S. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 589, 124395 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124395>
 20. Laucirica G., Pérez-Mitta G., Toimil-Molares M.E., Trautmann C., Marmisollé W.A., Azzaroni O. *J. Phys. Chem. C*, 123, 28997–29007 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07977>
 21. Liu J., Liang J., Feng X., Cui W., Deng H., Ji Z., Zhao Y., Guo X., Yuan J. *J. Membr. Sci.*, 624, 119109 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119109>
 22. Vásquez-Garzón M.L., Bonotto G., Marder L., Ferreira J.Z., Bernardes A.M. *Desalination*, 263 (1–3), 118 – 121 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.047>
 23. Martí-Calatayud M.C., Ruiz-García M., Pérez-Herranz V. *Sep. Purif. Technol.*, 354, 128951 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128951>
 24. Lide R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 86TH Edition 2005–2006, 2005.
 25. Kozaderova O.A., Kim K.B., Gadzhiev Ch.S., Niftaliev S.I. *J. Memb. Sci.*, 604, 118081 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118081>
 26. Vasilieva V.I., Meshcheryakova E.E., Falina I.V., Kononenko N.A., Brovkina M.A., Akberova E.M. *Membr. Membr. Technol.*, 5, 139–147 (2023). <https://doi.org/10.1134/S2517751623030083>
 27. Wang Y., Zhang Z., Jiang C., Xu T. *Sep. Purif. Technol.*, 170, 353–359 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.002> Get rights and content
 28. Yan H., Wang Y., Xu T. K6-5: Developing Ion Exchange Membrane for Treating High Salinity Water Using Electrodialysis. In *Proceedings of the 5th International Conference on Sustainable Chemical Production Process Engineering (SCPPE)*, Tianjin, China, 30 July 2019; p. 65.
 29. Sarapulova V., Pismenskaya N., Titorova V., Sharafan M., Wang Y., Xu T., Zhang Y., Nikonenko V. *Int. J. Mol. Sci.* 22, № 3, 415 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms22031415>
 30. Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., Nikonenko V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Pismenskaya N. *Membranes*, 12, 765 (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12080765>
 31. Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Pasechnaya E., Sarapulova V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Nikonenko V. *Polymers*, 15, 2288 (2023). <https://doi.org/10.3390/polym15102288>
 32. Pismenskaya N.D., Rybalkina O.A., Kozmai A.E., Tsygurina K.A., Melnikova E.D., Nikonenko V.V. *J. Membr. Sci.*, 601, 117920 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117920>
 33. Titorova V.D., Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Gil V.V., Nikonenko V.V., Sabbatovskii K.G., Pismenskaya N.D. *J. Membr. Sci.*, 624, 119036 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.119036>
 34. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V. *J. Membr. Sci.*, 479, 28–38 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.015>
 35. Maletzki F., Rosler H.-W., Staude E.J. *Membr. Sci.*, 71, 105 (1992). [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)85010-G](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)85010-G)
 36. Dukhin S.S. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 35, 173–196 (1991). [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80022-C](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80022-C)
 37. Mishchuk N.A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 160, 16–39 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.07.001>
 38. Rubinstein I., Zaltzman B. *Phys. Rev. Lett.* 114, 114502 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.114502>
 39. Rubinstein I., Zaltzman B. *Phys. Rev. E*, 62, 2238–2251 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.2238>
 40. Zaltzman B., Rubinstein I.J. *Fluid Mech.*, 579, 173–226 (2007). <https://doi.org/10.1017/S0022112007004880>
 41. Simons R. *Electrochim. Acta.*, 29, 151–158 (1984). [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87040-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87040-1)
 42. Tanaka Y. *Prog. Filtr. Sep.*, 207–284 (2015). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00006-9>
 43. Zabolotsky V.I., Shel'deshov N.V., Gnutin N.P. *Russ. Chem. Rev.*, 57, 801–808 (1988). <https://doi.org/10.1070/RC1988v05n08ABEH003389>
 44. Rybalkina O.A., Moroz I.A., Gorobchenko A.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. *Membr. Membr. Technol.*, 4, 31–38 (2022). <https://doi.org/10.1134/S2517751622010061>
 45. Helfferich F. *Ion Exchange*, McGraw-Hil, New York, 1962.
 46. Rybalkina O.A., Sharafan M.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. *J. Membr. Sci.*, 651, 120449 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120449>

47. Zabolotskii V.I., Lebedev K.A., Shel'deshov N.V. 49. Strnad J., Kincl M., Beneš J., Svoboda M., Vobecká L.,
Russ. J. Electrochem., 53 (9), 966–979 (2017). Slouka Z. Desalination, 571, 117093 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S102319351709018X> <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.117093>
48. Sharafan M.V., Gorobchenko A.D., Nikonenko V.V.
Membr. Membr. Technol. (In press)

Effect of Feed Solution pH on the Electrodialysis Performance in Tartrates Recovery

O. A. Yurchenko^{1, *}, K. V. Solonchenko¹, N. D. Pismenskaya¹

¹Kuban State University, 350040, Krasnodar, Russia

*e-mail: olesia93rus@mail.ru

Resource-saving and environmentally friendly electrodialysis (ED) is finding an increasing number of applications involving the separation and purification of organic acids and the extraction of their anions from wines, juices and biochemical waste products. Gaining information about the transport of these anions, particularly tartaric acid (H_2T) anions, is key to improving ED efficiency. In this study, the transport of tartrates across the CJMA-3 anion exchange membrane was investigated using voltammetry, chronopotentiometry and ED experiments. It was shown that when using a $Na_xH_{(2-x)}T$ solution with pH 9.0, which contains only doubly charged tartrate anions T^{2-} , the transfer patterns do not differ from those well known for strong electrolytes. If a solution has a pH of 2.5 or 3.0, it contains a mixture of H_2T acid molecules and singly charged HT^- anions. Upon entering the membrane, HT^- anions dissociate. Protons are excluded from the depleted solution by the Donnan effect, and the resulting doubly charged T^{2-} anions are transported through CJMA-3. A decrease in the concentration of HT^- in the near-membrane depleted solution stimulates the irreversible dissociation of H_2T . Under the influence of an electric field, protons are removed from the reaction zone and move into the solution, and anions into the membrane. Therefore, the transfer of tartrates through the anion exchange membrane occurs even if the feed solution mainly contains acid molecules. The implementation of these mechanisms causes empirical limiting currents to exceed theoretical limiting currents many times over. The energy consumption for the extraction of 20% tartrates from a 0.022M solution is $Na_xH_{(2-x)}T$ 0.22 (pH 9.0), 0.32 (pH 3.0) and 0.57 (pH 2.5) kW h/kg. The duration of ED in this case increases in the series: pH 3.0 << pH 9.0 < pH 2.5.

Keywords: electrodialysis, tartrates, extraction coefficient, energy consumption, transfer mechanisms, current-voltage characteristics, chronopotentiograms

УДК 532.7; 544.02; 544.725; 621.039.73; 66.08

ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ ДЕЗАКТИВИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКИ ОТ РАДИОНУКЛИДА Cr(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

© 2024 г. В. В. Торопова¹, А. М. Зарубо¹, Д. А. Казимирский¹, А. В. Радкевич¹,
П. К. Нагула¹, А. В. Бильдюкович², Т. А. Глевицкая^{2,*}

¹Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларусь
Республика Беларусь, 223063, Минский р-н, Минская обл., д. Прилесье, Луговослободской с/с, 47/22,

²Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларусь,
Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13

*e-mail: thliavitskaya@gmail.com

Поступила в редакцию 10.10.24

После доработки 18.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Представлены результаты использования ультрафильтрации для очистки растворов, моделирующих жидкие радиоактивные отходы дезактивации изделий методом электролитно-плазменной обработки от радионуклидов хрома(III) ($^{51}\text{Cr}(\text{III})$). Определены основные эксплуатационные характеристики и транспортные свойства ультрафильтрационных мембран, изготовленных из гидрофилизированного полисульфона, полиэфирсульфона и регенерированной целлюлозы с различным молекулярно-массовым пределом отсечения. Установлены зависимости производительности мембран и коэффициента задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ от pH растворов и времени термостатирования.

Показано, что в интервале pH 7–8 в 8%-ном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ радионуклид $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ находится в форме полиядерных гидроксокомплексов, которые задерживаются ультрафильтрационными мембранами и осаждаются при центрифугировании. Наибольшей эффективностью обладает мембрана РЦ-10, на которой задерживается $\sim 97\%$ $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ при pH 8. Увеличение времени термостатирования растворов перед мембранным разделением приводит к увеличению задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ вследствие более глубокого протекания процесса гидролиза с образованием полиядерных гидроксокомплексов.

Ключевые слова: радионуклиды, формы нахождения, ультрафильтрация, мембранные, центрифугирование, ионный обмен, ультрафильтрация, электролитно-плазменная дезактивация, жидкие радиоактивные отходы

DOI: 10.31857/S2218117224060083, EDN: MAKETZ

ВВЕДЕНИЕ

При выводе из эксплуатации ядерных энергетических установок образуются металлические отходы, представляющие собой различные изделия, поверхность которых загрязнена радиоактивными веществами. Объемы таких отходов весьма значительны. Задача дезактивации изделий состоит в удалении оксидных слоев и коррозионных отложений, содержащих радиоактивные вещества.

Ранее было показано [1], что метод электролитно-плазменной обработки (далее – ЭПО) является перспективным способом дезактивации съемного оборудования АЭС различной

конфигурации. В качестве электролита применяют 8,0%-ный водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Данный способ отвечает всем требованиям, предъявляемым к методам дезактивации оборудования атомных электростанций (АЭС): обладает высокой эффективностью, скоростью обработки поверхности и позволяет улучшить процесс очистки оборудования от радионуклидов [2].

После проведения дезактивации методом ЭПО образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО, отработанный раствор дезактивации), которые подлежат дальнейшей переработке. В отработанных растворах дезактивации присутствуют различные перешедшие в раствор соединения металлов

(гидроксоформы и комплексы железа (II, III), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), хрома (III) и др.), в том числе и радиоактивные. Содержащийся в коррозионностойких сплавах в качестве одного из основных компонентов хром (12–43%), активирующийся с образованием гамма-излучающего радионуклида ^{51}Cr , существенно ухудшает радиационную обстановку при эксплуатации реакторной установки, в том числе при проведении ремонта и профилактики оборудования.

Для очистки растворов от радионуклидов, находящихся в растворах в коллоидном, псевдоколлоидном или грубодисперсном состоянии, наиболее целесообразно использовать мембранные методы, в частности микро- или ультрафильтрацию [3–10]. В отличие от обратного осмоса и электродиализа, использование микро- или ультрафильтрации позволяет отделить нерастворимые формы радионуклидов от основной массы неактивных растворимых солей. Главным преимуществом использования данных методов для переработки радиоактивных растворов является образование минимального количества вторичных радиоактивных отходов. Перспективным методом очистки является нанофильтрация, при использовании которой появляется возможность селективного задержания многозарядных ионов, в то время как основная доля однозарядных катионов и анионов не задерживается мембраной и проходит фильтрат [5, 9–10]. Все это делает метод нанофильтрации весьма перспективным для переработки радиоактивных сточных вод, в которых во многих случаях основной солевой фон определяется солями одновалентных щелочных металлов. Однако применительно к извлечению радиоактивных элементов из растворов метод нанофильтрации до настоящего времени изучен недостаточно хорошо. Основным ограничением при использовании микро-, ультра- и нанофильтрации для очистки растворов является низкая эффективность удаления растворимых (ионных) форм извлекаемых компонентов. Именно формы физико-химического состояния радионуклидов определяют их поведение в технологических процессах переработки ЖРО [11, 12]. Чтобы эффективно использовать мембранные методы очистки радиоактивных растворов (жидких радиоактивных отходов), важно определить условия, при которых радионуклиды в растворе находятся в форме частиц, которые будут задерживаться ультрафильтрационными мембранами.

Для решения практических задач по очистке отработанного дезактивирующего раствора после дезактивации методом ЭПО от радионуклидов $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, необходимы данные о его формах нахождения в растворе многокомпонентного электролита, где одновременно могут протекать реакции гидролиза и комплексообразования.

Обобщенные и систематизированные результаты исследований [11, 13, 14] свидетельствуют о том, что в водных средах радионуклиды при концентрации менее 10^{-5} моль/л могут находиться в псевдоколлоидной и истинно растворенной форме, включая молекулярные, катионные и анионные комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами, в том числе в виде гидроксокомплексов. Так, в работе [15] с использованием диализа, ультрафильтрации и центрифугирования определено состояние радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в виде нитрата с концентрацией $\leq 10^{-6}$ моль/дм³ в зависимости от pH модельных растворов. Показано, что в интервале pH 1–4 задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ не происходит независимо от используемого метода разделения, а при повышении pH раствора до 6 и выше наблюдается достаточно эффективное задержание радионуклида диализными мембранами с диаметром пор 2.5–3 нм ($\approx 95\%$) и ультрафильтрационными мембранами с диаметром пор 50 нм ($\approx 88\%$). Центрифугирование растворов с pH ≥ 6 позволяет удалить до 40% радионуклида, что связано с образованием крупных псевдоколлоидов $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в растворе.

При этом в литературе отсутствуют данные о поведении микроколичеств $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в высокосолевых растворах дезактивации и о возможности применения метода ультрафильтрации для очистки таких растворов от радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

Цель настоящей работы – установить возможность использования ультрафильтрации для очистки высокосолевых жидкых радиоактивных отходов на примере 8%-го раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и раствора, имитирующего отработанный раствор дезактивации изделий методом ЭПО.

Актуальность работы заключается в определении эффективности задержания радионуклидов хрома(III) мембранами в дезактивирующих растворах, образующихся в результате электролитно-плазменной дезактивации коррозионностойких сплавов. Применение метода ультрафильтрации для очистки отработавших растворов дезактивации позволит значительно сократить затраты не только на обращение с жидкими радиоактивными отходами, но и на стоимость дезактивации оборудования в результате повторного использования электролита после очистки и корректировки его состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химическое состояние радионуклида хрома(III) изучали с использованием ряда независимых физико-химических методов: ультрафильтрация, центрифугирование, ионный обмен, pH-метрическое титрование, метод радиоактивных изотопных индикаторов [16], атомно-эмиссионная спектроскопия.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие растворы:

№ 1 – 8%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в дистиллированной воде, в который внесена аликовта радиоактивного 0.1 моль/л азотнокислого раствора $^{51}\text{Cr}^{3+}$ до получения объемной активности ~ 100 кБк/дм³, молярная концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в растворе составляла $\sim 10^{-13}$ моль/дм³;

№ 2 – 8%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в дистиллированной воде, содержащий 7.4 мг/дм³ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (концентрация $\text{Cr}^{3+} = 1.9 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³);

№ 3 и 4 – водные растворы отработанного электролита, образующиеся в результате различной продолжительности электролитно-плазменной обработки нерадиоактивных образцов из нержавеющей стали марки 12X18H10T;

№ 5 – модельный отработанный раствор дезактивации, который получен внесением в раствор № 3 аликовты радиоактивного 0.1 моль/л азотнокислого раствора $^{51}\text{Cr}^{3+}$ до получения объемной активности ~ 100 кБк/дм³. Молярная концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в растворе составляла $\sim 10^{-13}$ моль/дм³

Отработанный электролит содержит химические элементы, концентрация которых в растворе зависит от продолжительности электролитно-плазменной обработки (табл. 1). Время старения раствора до проведения эксперимента составляло 5–30 сут. Так как отработанные растворы ЭПО содержат большое количество механических примесей, отработанный раствор электролита предварительно был отфильтрован на бумажном фильтре “синяя лента”. Отфильтрованный раствор является прозрачной без запаха слегка желтоватой жидкостью, цвет которой обусловлен присутствием гидролизных форм железа.

Для установления форм нахождения $\text{Cr}(\text{III})$ методами динамического светорассеяния, электрофореза и турбодиметрии использовали раствор № 2 и № 4.

Диапазон исследуемой области значений pH (от 4 до 10) испытуемых растворов выбирался исходя из данных по гидролизу хрома(III) [15]. Корректировка pH рабочих растворов до необходимого значения осуществлялась добавлением 1 моль/дм³ раствора H_2SO_4 или NaOH . Реактивы марок “хч” – H_2SO_4 , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ использовали без предварительной очистки.

После установления заданного значения pH рабочие растворы термостатировались при температуре 25°C в течение 1 сут. Далее значение pH рабочих растворов измерялось, при необходимости, корректировалось, и выполнялись исследования методами ультрафильтрации, центрифugирования, ионного обмена.

Измерение активности радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в растворах проводили на гамма-бета-спектромет-

ре МКС АТ-1315 со сцинтилляционным детектором. Нормируемый предел допускаемой основной погрешности измерения составляет $\pm 20\%$. Минимальная детектируемая объемная активность – 20 Бк/дм³.

Таблица 1. Концентрация основных элементов, перешедших в раствор электролита после ЭПО нержавеющей стали марки 12X18H10T

Элементный состав	Концентрация элемента в растворе, мг/дм ³	
	Раствор электролита (3)	Раствор электролита (4)
Ca	8.98	25.83
Fe	15.10	86.34
Ni	12.90	13.7
Cr	22.10	0.96
Mn	1.67	5.8
Zn	3.72	0.35
Cu	0.31	0.09
Co	0.015	0.11

Для определения pH применяли иономер лабораторный И-160МП: измерительный электрод – стеклянный, электрод сравнения – хлорсеребряный, погрешность измерения составляет ± 0.02 единицы pH. Взвешивание производили на аналитических весах *Adventurer RV 214 OHAUS Corporation* (погрешность ± 0.0001 г).

Средний размер частиц ($\langle D \rangle$) и дзета-потенциал (ζ) частиц в растворах при pH 4–8 определяли методами динамического светорассеяния и электрофореза с помощью анализатора Zetasizer ZS Nano (Malvern Panalytical, Malvern, Великобритания).

Мутность растворов измеряли на турбидиметре 2100AN производства НАСН (Германия) с вольфрамовой лампой накаливания в качестве источника света при $\lambda = 860$ нм.

Содержание металлов в водных растворах осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой на атомно-эмиссионном спектрометре *Vista PRO* фирмы *Varian*.

Ультрафильтрацию растворов 1–5 проводили на ультрафильтрационной ячейке *Millipore Amicon 8200* при давлении 3 бар с использованием мембран, изготовленных в ИФОХ НАН Беларуси (ТУ BY 100185198.091-2008, изм.1) с различным пределом отсечения. Дополнительно использовали патронный элемент *Millipore UltraCell PLAC* на основе

мембранны из регенерированной целлюлозы с пределом отсечения 1 кДа.

Основные характеристики мембран, использованные при выполнении работы, приведены в табл. 2.

Предварительное тестирование мембран проводили при комнатной температуре и давлении 0,1 МПа на стенде, состоящем из фильтрационной ячейки, магнитной мешалки MM-135 (*Tagler, Lab Technology*). Давление в системе создавали с помощью компрессора *Fini Ciao/25* и контролировали образцовым манометром МОИ-10-1. Скорость вращения мешалки составляла 200 \pm 1 об/мин. В случае патронного элемента Millipore UltraCell PLAC фильтрацию осуществляли в тупиковом режиме с использованием стандартного фильтродержателя SLIM 10".

Значения удельной производительности мембран по дистиллированной воде (J_0 , л/м²ч) вычисляли по формуле:

$$J_0 = V / (S \cdot t), \quad (1)$$

где V – объем фильтрата, л; S – площадь рабочей поверхности мембраны, м²; t – время фильтрации, ч.

Коэффициент задержания вычисляли по формуле:

$$R = (1 - C_f / C_0) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_f – концентрация калибрата в фильтрате, г/л; C_0 – концентрация калибрата в исходном (питающем) растворе, г/л. В качестве калибраторов использовали: 0,3% водный раствор поливинилпирородиона (ПВП) марки К-30 ($M_n = 40\,000$ г/моль, *Fluka*, Германия). Концентрацию водных растворов ПВП К-30 определяли по коэффициенту преломления интерферометром ИТР-2 с помощью заранее составленных калибровочных кривых,

Таблица 2. Характеристики ультрафильтрационных мембран. Условия проведения испытаний: $T = 25^\circ\text{C}$; $P = 1$ атм

Марка мембранны	РЦ-300	РЦ-50	РЦ-10	ПС-300	ПС-100	ПЭС-50	Millipore UltraCell PLAC
Материал мембранны	регенерированная целлюлоза			гидрофилизированный полисульфон		гидрофилизированный полизифирсульфон	РЦ
номинальный молекулярно-массовый предел отсечения (НММП), кДа	300	50	10	300	100	50	1
J_0 , л/м ² ч	480–1200	100–220	35–60	480–1200	220–330	78–140	7 \pm 2 [17]
R_{K-30} , %	5–18	35–55	99	4–8	8–12	46–60	–

выражающих зависимость показаний шкалы компенсатора от концентрации раствора.

Коэффициент задержания (R) радионуклидов при ультрафильтрации или осаждения центрифугированием рассчитывали по формуле:

$$R = (A_0 - A_k) / A_0 \times 100\%, \quad (3)$$

где – A_0 и A_k – объемная активность в начальном и конечном (после фильтрации, центрифугирования) растворах Бк/дм³.

Центрифугирование растворов проводили на центрифуге ОПН-8 в течение 30 мин при скорости 8000 об/мин. Данные условия обеспечивают осаждение частиц размером более 50 нм.

Эксперименты по ионному обмену проводили с использованием катионита *ResinexTM KW-8* в исходной Na^+ форме и анионита *ResinexTM A-4* в исходной Cl^- форме.

Катионит *ResinexTM KW-8* обрабатывали раствором NaOH для удаления органических соединений и далее переводили в H^+ форму раствором HNO_3 или в NH_4^+ форму раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Анионит *ResinexTM A-4* многократно промывали раствором NaOH до полного удаления Cl^- иона (проба с AgNO_3); обрабатывали раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для переведения ионита в SO_4^{2-} форму. После каждой стадии катионит (анионит) обрабатывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Обработанный катионит (анионит) сушили на воздухе до постоянства веса.

Опыты по ионному обмену ставили в статических условиях. Коэффициент распределения радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ рассчитывался по формуле:

$$K_p = (A_0 - A_p) / A_p \cdot V / m, \quad (4)$$

где A_0 и A_p – содержание радионуклида в исходном и равновесном растворе соответственно, $\text{Бк}/\text{дм}^3$; V – объем раствора, мл; m – навеска сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по установлению форм нахождения Cr(III) в 8%-ном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, содержащем 7.4 $\text{мг}/\text{дм}^3$ сульфата хрома (раствор № 2) и отработанном 8%-ном растворе электролита $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (раствор № 4) представлены на рис. 1.

Как следует из рис. 1(а) для исходного раствора с pH 4–5.63 исследуемые растворы визуально прозрачны, их мутность не превышает 0.44 NTU. При повышении pH до 6.08 и выше мутность растворов резко возрастает и составляет 6–7 NTU. Водные растворы отработанного электролита, образованного в результате ЭПО нерадиоактивных образцов из стали марки 12Х18Н10Т (раствор № 4), характеризуются более высокими значениями мутности: в диапазоне pH от 4 до 7 мутность составляет 18–24 NTU, далее резкое увеличение мутности раствора отработанного электролита (до 77.5) наблюдается при увеличении pH до 8 (рис. 1(а)).

Аналогичным образом изменяется средний размер частиц (рис. 1(б)). При этом уже при pH 5.53 и выше средний размер частиц ($\langle D \rangle$), содержащих Cr(III) , остается практически неизменным и составляет 2500–3000 нм. Необходимо отметить, что существенный вклад в изменение мутности раствора отработанного электролита также вносят ионы железа, содержание которого в растворе № 4 составляет 86.34 $\text{мг}/\text{дм}^3$, см. табл. 1. Например, при pH 5.04 средний размер частиц, содержащих в своем составе железо, достигает 5220 нм.

Усредненный дзета-потенциал частиц хрома в интервале pH 4–5 находится в диапазоне (–2.5...+2.5 мВ) и при повышении pH 7–8 уменьшается до значений (–15...–10 мВ), рис. 1(в).

Экспериментальные данные по задержанию радионуклида $^{51}\text{Cr(III)}$ мембраной Millipore (НММП 1 кДа) в режиме тупиковой ультрафильтрации и осаждению при центрифугировании в зависимости от pH раствора 8%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ представлены на рис. 2(а). Для сопоставления, на рис. 2(б) приведены литературные данные по задержанию/осаждению радионуклида $^{51}\text{Cr(III)}$ из азотнокислых растворов [15].

Показано, что в области pH 4–5 радионуклид $^{51}\text{Cr(III)}$ находится преимущественно в ионном состоянии.

При $\text{pH} > 4$ начинается задержание $^{51}\text{Cr(III)}$. Максимальное задержание (96.5–98.5%) регистрируется в области pH 7–8 с максимумом при $\text{pH} = 8$, затем уменьшается до 94% при $\text{pH} \approx 9$. Процесс осаждения при центрифугировании радионуклида $^{51}\text{Cr(III)}$ аналогичен задержанию на мембране, но до $\text{pH} 5.5$ осаждения не наблюдается. Согласно [15] при $\text{pH} 1.0$ –3.4 $^{51}\text{Cr(III)}$ находится в растворе в виде гидратированных катионов $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_q^{3+}$, которые при $\text{pH} > 3.4$ подвергаются гидролизу с образованием моноядерных $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ и биядерных гидроксокомплексов, которые при увеличении pH до 4 и выше проявляют коллоидные свойства. По-видимому, при $\text{pH} 4$ –5 достаточно высокие значения коэффициента задержания (34–35%) $^{51}\text{Cr(III)}$ при ультрафильтрации объясняются сорбцией образующихся коллоидных частиц хрома на поверхности и в порах ультрафильтрационных мембран [18, 19, 21]. Примечательно, что данное свойство радионуклида $^{51}\text{Cr(III)}$ (менять форму нахождения

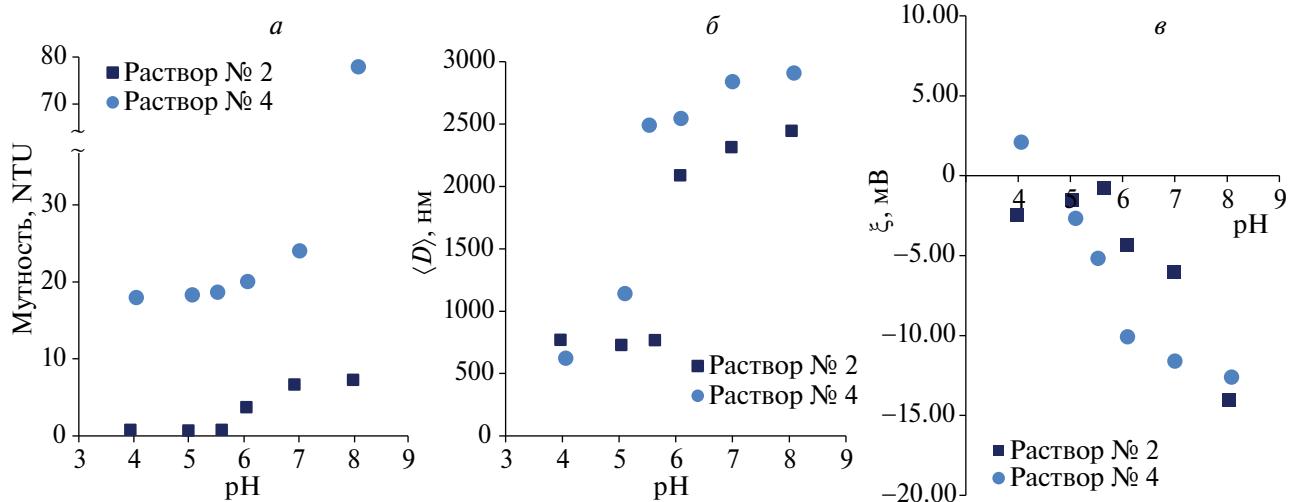


Рис. 1. Зависимость мутности растворов от pH (а), среднего размера $\langle D \rangle$ (б) и усредненного дзета-потенциала ζ (в) частиц хрома от pH 8%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (раствор № 2) и раствора отработанного электролита (раствор № 4).

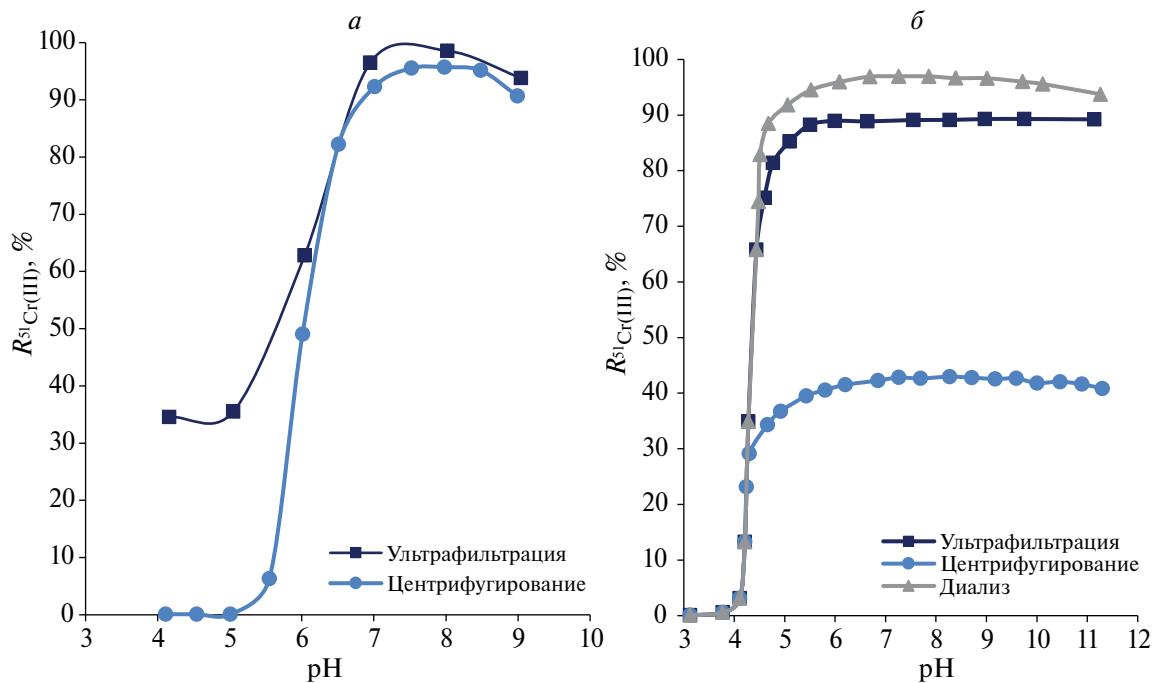


Рис. 2. Задержание и осаждение радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$: (а) – раствор 1 (8%-ный $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, концентрация $^{51}\text{Cr} \sim 10^{-13}$ моль/дм 3); (б) раствор 0,1 моль/л NaNO_3 . Концентрация $^{51}\text{Cr} \leq 10^{-6}$ моль/дм 3 .

в водном растворе в зависимости от pH можно использовать для очистки и регенерации мембран в процессе их эксплуатации. Так промывка ультрафильтрационных мембран водным раствором с pH 3 и ниже будет способствовать переходу коллоидных форм радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, осевших в виде отложений на селективной поверхности и внутри пор мембран, в гидратированное ионное состояние, что приведет к самоочищению ультрафильтрационной мембраны [22].

Характер поведения радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в 8%-ном растворе сульфата аммония аналогичен поведению в 0.1 М растворе нитрата натрия [15], однако начало образования достаточно крупных частиц (комплексов, псевдоколлоидов, полиядерных гидроксокомплексов), способных задерживаться мембраной и задерживаться при центрифугировании, смещается в область более высоких значений pH (с 4.0 до 5.5). Коэффициент задержания при центрифугировании азотнокислых растворов в интервале pH 6–8 не превышает 40%, а в случае ультрафильтрации и диализа составляет 88–89% и 95–97% соответственно.

Результаты сорбции $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ на ионообменных смолах приведены на рис. 3.

Как показывают экспериментальные данные, значительная сорбция $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ наблюдается в области pH от 6.8 до 8.5 на анионите, скорее всего за счет физической сорбции гидролизных частиц с зарядом, близким к нулевому, на поверхности анионита, а не за счет ионообменного механизма.

Основанием для данного утверждения является характер проявления сорбции на катионите в области pH, где появляются гидролизные частицы хрома, тогда как в области pH от 1 до 6 сорбции не происходит.

Задержание радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в растворе исходного электролита (раствор № 1) и нерадиоактивного Cr(III) в растворе отработанного электролита (раствор № 3) в зависимости от pH представлено на рис. 4. Как показывают экспериментальные данные по задержанию Cr(III) на мембранах

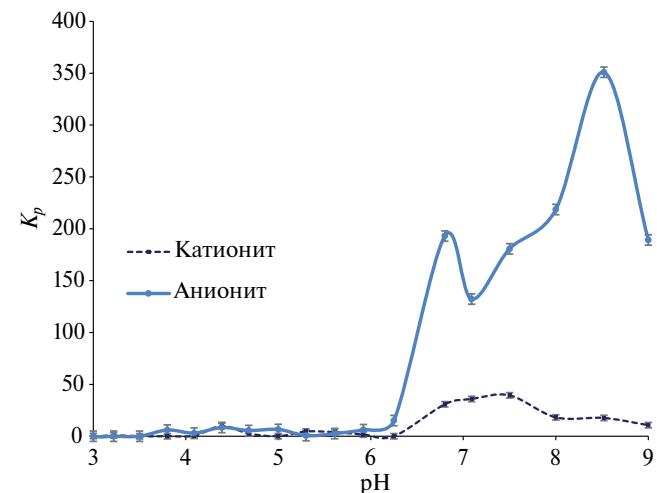


Рис. 3. Зависимость сорбции радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ на ионообменных смолах от pH раствора № 1, концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \sim 10^{-13}$ моль/дм 3 .

Millipore 1 кДа, РЦ-10 и осаждению при центрифугировании, на степень задержания (R) влияет форма нахождения радионуклида в растворе и предел отсечения мембранны. Из полученных данных (рис. 4(а)) следует, что в области pH 6–7 в растворе радионуклид $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ находится в виде псевдоколлоидов, которые задерживаются при центрифугировании, но обладают размерами меньшими, чем частицы, которые задерживаются на мемbrane РЦ-10. С ростом pH это различие нивелируется. При увеличении концентрации Cr(III), а также в присутствии других продуктов, образующихся в результате ЭПО (рис. 4(б), табл. 1) наблюдается практически 100% задержание хрома на мембранных с НММП 1 и 10 кДа. Таким образом, показано, что форма нахождения зависит от концентрации металлов и pH раствора [15, 20].

Как показывают экспериментальные данные по задержанию Cr(III) на мембранных *Millipore* 1 кДа, РЦ-10 и осаждению при центрифугировании, на степень задержания (R) влияет форма нахождения радионуклида в растворе и эксплуатационные характеристики мембранны. В свою очередь размер частиц зависит от концентрации хрома и pH раствора [15, 20].

С учетом того, что задержание Cr(III) при ультрафильтрации наиболее существенно увеличивается при pH 6–8 (рис. 2), дальнейшие исследования проводились в данном интервале pH.

Экспериментальные данные по задержанию $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ различными мембранными в зависимости от pH отработанного электролита представлены на

рис. 5. Как видно из полученных данных, на задержание радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ влияют следующие факторы: размер пор мембранны, который может быть охарактеризован показателем НММП, и характеристики материала, из которого изготовлена мембрана.

Наиболее заметное различие в задержании $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ мембранными наблюдается при pH 6. Так, для мембранны из регенерированной целлюлозы РЦ-10 и РЦ-50, изготовленных из одинакового материала, но имеющих разный НММП, задержание $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ отличается в несколько раз: $R_{\text{РЦ-10}} = 32.5\%$, $R_{\text{РЦ-50}} = 6.7\%$. С другой стороны, для мембранны с одинаковым НММП, но изготовленных из разных полимеров, например, в случае мембранны РЦ-50 и ПЭС-50, также заметно различие в задержании $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ при pH 6: $R_{\text{ПЭС}} = 12.2\%$, $R_{\text{РЦ-50}} = 6.7\%$. При повышении pH раствора до 8 различия нивелируются и коэффициент задержания составляет 94.3–96.0% независимо от НММП мембранны.

Данные, представленные на рис. 6, показывают зависимость удельной производительности мембранны от pH раствора электролита после выхода мембранны на стационарный режим (на 30-й минуте фильтрации).

Из полученных данных видно, что мембрана ПЭС имеет наименьшую производительность в сравнении с другими мембранными. Наблюданная картина говорит о том, что гидролизные частицы хрома(III) хорошо задерживаются материалом мембранны (гидрофилизованный полимер-эфирсульфон), возможно, в результате адсорбции

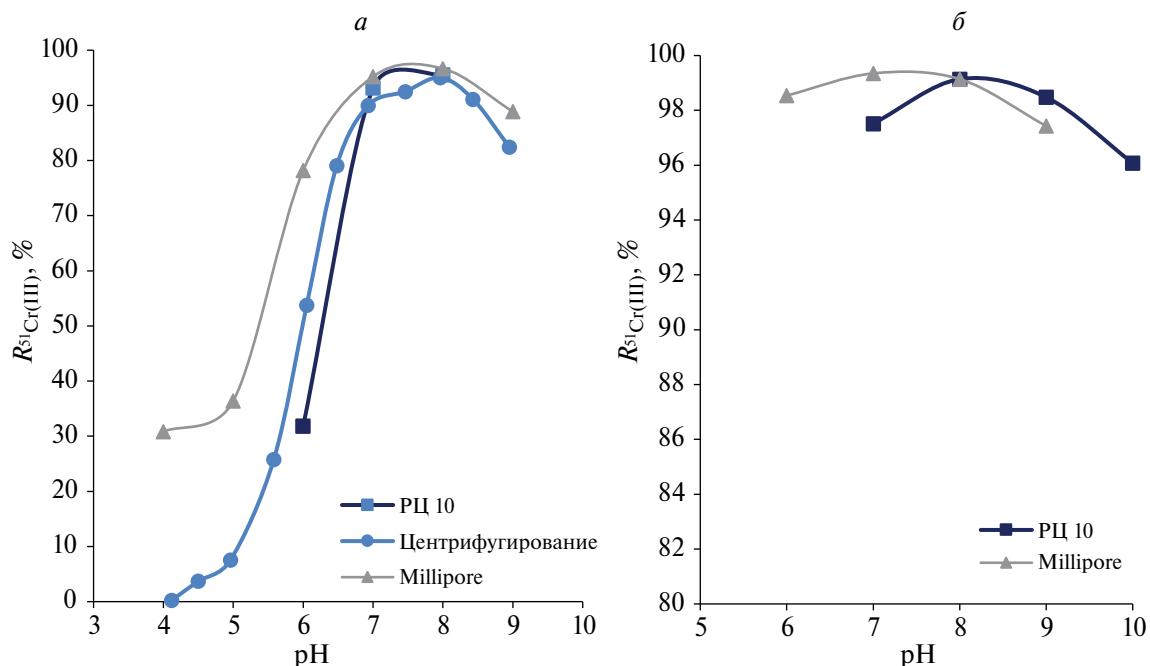


Рис. 4. Задержание $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ на мембранных и осаждение при центрифугировании Cr(III) в растворе: № 1 (а) и № 3 (б). Концентрация, $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \sim 10^{-13}$ моль/дм³: (а); Cr(III) – $4.3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (б).

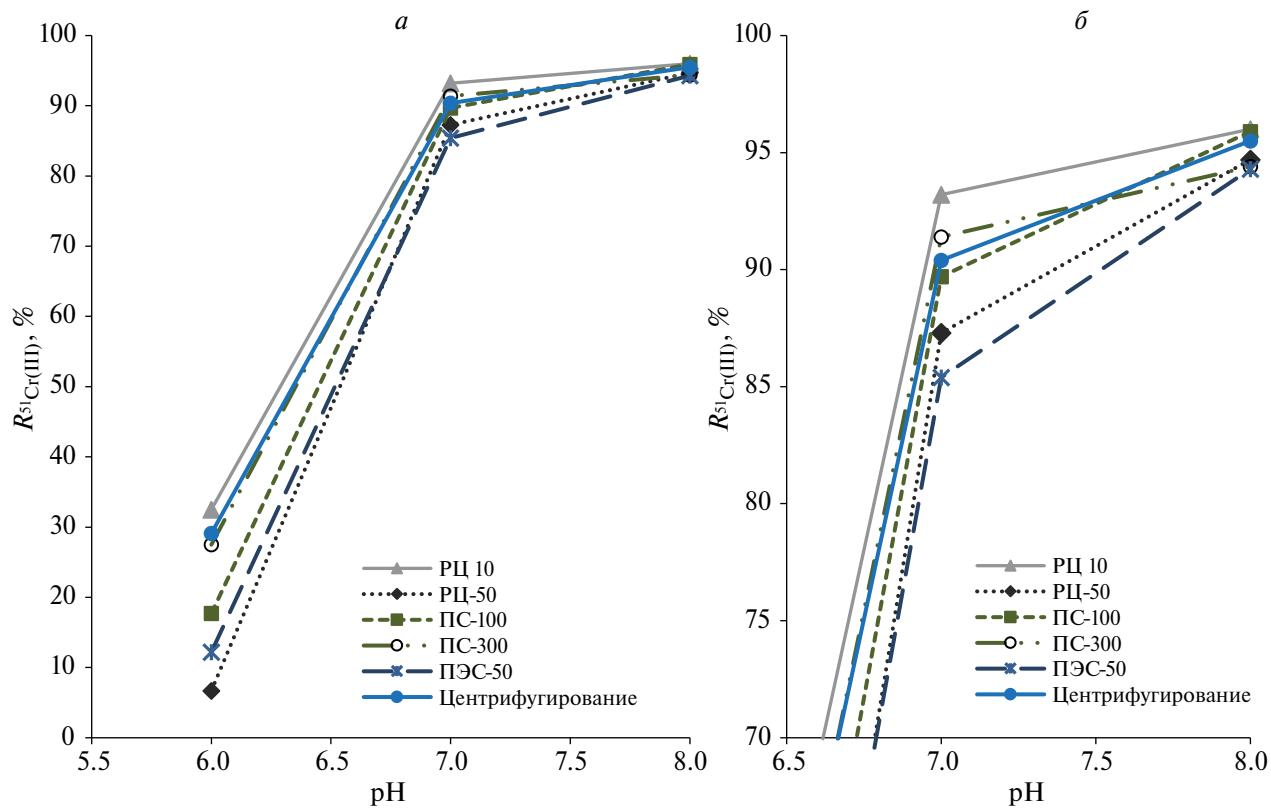


Рис. 5. Задержание $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ на различных мембранах (РЦ-10, РЦ-50, ПС-100, ПС-300 и ПЭС-50) и при центрифугировании в зависимости от pH раствора № 1, концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \sim 10^{-13}$ моль/дм 3 .

растворенного вещества на поверхности и в порах мембранны. Это приводит к блокировке больших

неселективных пор и переводу их в селективные (т.е. к увеличению задерживающей способности), а также к блокированию (мостичному перекрыванию) селективных пор (т.е. к снижению проницаемости мембранны).

Данные по влиянию времени термостатирования растворов на задержание радионуклидов $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ при ультрафильтрации приведены на рис. 7.

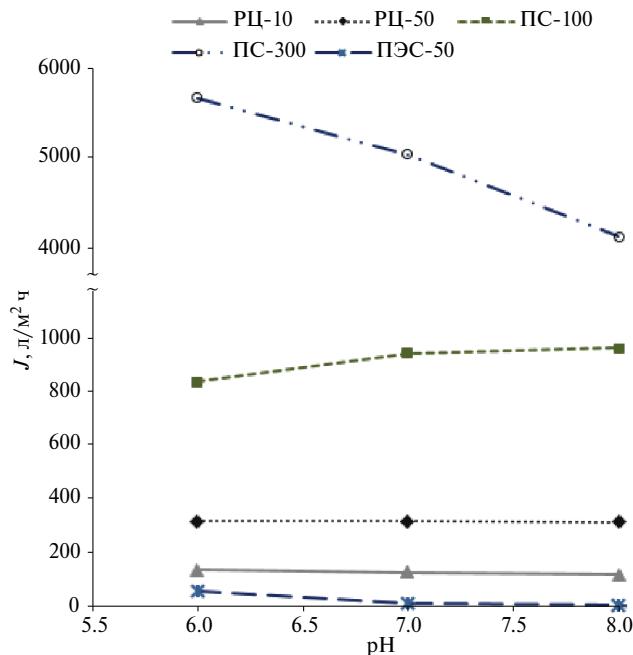


Рис. 6. Зависимость удельной производительности мембран от величины pH раствора № 1, концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \sim 10^{-13}$ моль/дм 3 .

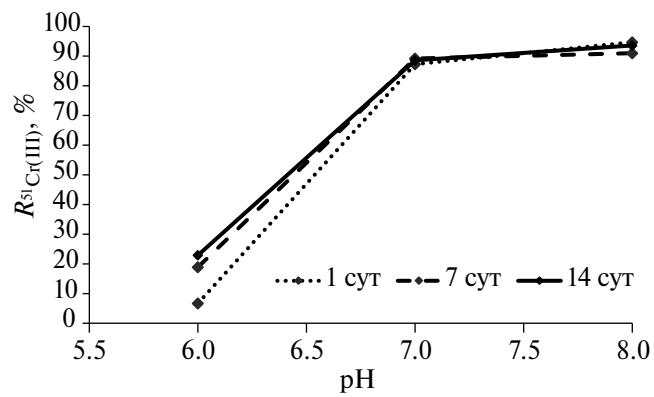


Рис. 7. Зависимость задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ на мембране РЦ-50 от величины pH растворов электролита 8%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при различном времени термостатирования: раствор 1, концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \sim 10^{-13}$ моль/дм 3 .

Представленные данные показывают, что задержание $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ на мемbrane возрастает при увеличении времени термостатирования раствора, что может быть обусловлено медленным достижением гидролитического равновесия $\text{Cr}(\text{III})$. Это связано с тем, что в интервале $\text{pH} 4.0\text{--}4.5$ (рис. 2) начинается процесс гидролиза хрома(III), а далее с ростом pH в результате протекания реакций гидролиза в системе очень медленно устанавливается гидролитическое равновесие $p\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + q\text{H}_2\text{O} \text{Cr}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)+} + q\text{H}^+ + b\text{pH}_2\text{O}$ [15], в результате которого образуются крупные полиядерные гидроксокомплексы хрома(III), которые эффективно задерживаются мембраной. Наиболее это выражено при $\text{pH} = 6$, а при повышении pH до 7–8 время термостатирования на коэффициент задержания практически не влияет. Схожие результаты также были зарегистрированы авторами работы [23]. На примере 0.9 мМ растворов Fe^{3+} авторы изучали влияние pH среды на транспортные свойства керамических мембран с НММП 5 кДа. Было показано, что независимо от трансмембранныго давления, в диапазоне $\text{pH} 2\text{--}4$ регистрировались минимальные значения коэффициентов задержания железа, а образование гидроксокомплексов свойственно для $\text{pH} = 4\text{--}9$. При этом для данной системы (в отличие от $^{51}\text{Cr}(\text{III})$) регистрировалось снижение значений коэффициента задержания железа и при $\text{pH} \geq 12$, что хорошо объясняется амфотерной природой Fe^{3+} . Склонность к образованию гидроксокомплексов при определенном диапазоне pH также свойственна и для солей Al^{3+} [24], а также ряда других тяжелых металлов [25, 26]. Приведенные результаты исследования показывают возможность использования ультрафильтрации для очистки жидких радиоактивных отходов, образующихся в результате электролитно-плазменной дезактивации коррозионностойких сплавов, применяемых на объектах использования атомной энергии. Это позволит значительно сократить затраты не только на обращение с жидкими радиоактивными отходами, но и на стоимость дезактивации оборудования в результате повторного использования электролита после его очистки и корректировки состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность выделения радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ из растворов, моделирующих жидкие радиоактивные отходы дезактивации изделий методом электролитно-плазменной обработки. Для этой цели использовали ультрафильтрационные мембранны, изготовленные из полисульфона (ПС-100 и ПС-300), полизэфирсульфона (ПЭС-50) и регенерированной целлюлозы (РЦ-10 и РЦ-50), производства ИФОХ НАН Беларуси. Установлены зависимости производительности мембран

и коэффициента задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ от pH растворов, а также времени термостатирования. Установлено, что при $\text{pH} 8$ использование метода ультрафильтрации позволяет осуществить эффективную очистку водных растворов от радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ – коэффициент задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ составляет 94.3–96.0% независимо от НММП и материала мембранны. Наблюдаемая закономерность объясняется тем, что в интервале $\text{pH} 7\text{--}8$ в 8%-ном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ радионуклид $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ находится в форме полиядерных гидроксокомплексов, которые эффективно задерживаются ультрафильтрационными мембранными и осаждаются при центрифугировании. На примере использования мембранны РЦ-50 показано, что увеличение времени термостатирования растворов перед мембранным разделением в диапазоне $\text{pH} 6\text{--}7$ также приводит к существенному увеличению задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ вследствие медленной перестройки гидроксоформ металла-иона с увеличением содержания псевдоколлоидов или полиядерных гидроксокомплексов. Так, при $\text{pH} = 6$ коэффициент задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ увеличивается с 6.7 до 22.9% и с 87.3 до 89.2% при $\text{pH} = 7$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований “Энергетические и ядерные процессы и технологии” на 2021–2025 годы, задание 3.1.02 “Физико-химические аспекты обращения с радиоактивными отходами различных классов и отработавшим ядерным топливом”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagula P.R., Tretinnikov D.L., Kalenchukova O.V. // J. Int. Sci. Publications: Materials, Methods & Technologies, 2015. V. 9. P. 227–236.
2. Каленчукова, О.В., Нагула П.К., Третинников Д.Л. // Весці НАН Беларусі. Сер. физ.-техн. науок, 2016. № 3. С. 46–52.
3. Рябчиков Б.Е. // Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДeЛи прінт, 2008. С. 516.
4. Милютин В.В., Каптаков В.О., Некрасова Н.А. // Радиохимия, 2016. Т. 58. № 6. С. 552–555.
5. Al-Rashdi B.A.M., Johnson D.J., Hilal N. // Desalination, 2013. V. 315. P. 2–17.
6. Мясоедов Б.Ф. // Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов: сб. трудов. М.: Наука, 1989. С. 312.

7. Ершов Б.Г., Гелис В.М., Милютин В.В., Трусов Л., Федотов В. П., Пристинский Ю. Е. // Вопр. радиац. Безопасности, 2009. № 4. С. 28–38.
8. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. // Радиохимия, 2016. Т. 58, № 1. С. 30–33.
9. Каптаков В.О., Милютин В.В., Некрасова Н.А. // Радиохимия, 2019. Т. 61, № 2. С. 152–155.
10. Pérez-González A., Ibáñez R., Gómez P., Urtiaga A.M., Ortiz I., Irabien J.A. // J. Membr. Sci., 2015. V. 473. P. 16–27.
11. Давыдов Ю.П., Давыдов Д.Ю. // Формы нахождения металло-ионов (радионуклидов) в растворе. Минск: Беларус. Навука, 2011. С. 301.
12. Милютин В.В., Козлов П.В., Некрасова Н.А. // Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов: учеб. пособие ОТИ НИЯУ МИФИ. 2-е изд. Озёрск, 2021. С. 172.
13. Старицк И.Е. // Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. С. 647.
14. Baes C.F., Mesmer R.S. // The Hydrolysis of Cations. New York, London, Sydney, Toronto : John Wiley & Sons, 1976. P. 490.
15. Давыдов Ю.П., Вороник Н.И., Титов А.С. // Радиохимия, 2006. Т. 48. № 4. С. 327–330.
16. Руководство к практическим занятиям по радиохимии, под ред. А.Н. Несмиянова. М.: Химия, 1968. С. 699.
17. Schäfer A. I., Mauch R., Waite T. D., Fane A. G. // Environ. Sci. Technol., 2002. V. 36. P. 2572–2580.
18. Tian K., Xu X., Zhu J., Cao S., Yin Z., Li F., Yang W. // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024. C. 114718.
19. Gohari R.J., Lau W.J., Matsuura T., Halakoo E., Ismail A.F. // Separation and Purification Technology, 2013. V. 120. P. 59–68.
20. Davydov D., Titov A., Torapava N. // Journal of Molecular Liquids, 2007. № 131–132. P. 168–172.
21. Кладицкая К.Б., Заяц А.К., Кублановский В.С. // Ж. физ. Химии, 1974. Т. 48. № 12. С. 3034–3036.
22. Mamah S.C., Goh P.S., Ismail A.F. // Particle Separation Techniques. Elsevier, 2022. P. 117–154.
23. Bernata X., Fortuny A., Stüber F., Bengoa C., Fabregat A., Font J. // Desalination, 2008. V. 221(1–3). P. 413–418.
24. Parthasarathy N., Buffle J. // Water Research, 1985. V. 19(1). P. 25–36.
25. Korus I., Bodzek M., Loska K. // Separation and Purification Technology, 1999. V. 17(2). P. 111–116.
26. Petrov S., Nenov V. // Desalination, 2004. V. 162. P. 201–209.

Treatment of Electrolyte-Plasma Polishing Spent Decontamination Solution from Cr(III) Radionuclides Using Ultrafiltration Membranes

V. V. Torapava¹, A. M. Zaruba¹, D. A. Kazimirsky¹, A. V. Radkevich¹, P. K. Nahula¹,
A. V. Bilyukevich², T. A. Hliavitskaya^{2, *}

¹Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences of Belarus

²Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Science of Belarus 13 Surganova street, Minsk 220072, Belarus

*e-mail: thliavitskaya@gmail.com

This paper presents the results of using ultrafiltration for cleaning solutions, which simulate liquid radioactive wastes – spent decontamination solutions of electrolytic-plasma treatment, from chromium(III) radionuclides ⁵¹Cr(III). The transport properties of ultrafiltration membranes prepared from hydrophilized polysulfone, polyethersulfone and regenerated cellulose with different cut off was determined. The dependences of membrane permeability and ⁵¹Cr(III) rejection coefficient on the pH of solutions and thermostating time was established. It was shown that in 8% (NH₄)₂SO₄ solution at pH 7–8, the radionuclide ⁵¹Cr(III) formed polynuclear hydroxocomplexes, which were retained by ultrafiltration membranes and precipitated during centrifugation. The most effective membrane material was regenerated cellulose with cut off 10 kDa. This membrane retained approximately 97% of ⁵¹Cr(III) at pH 8. It was shown that increasing the time of thermostating solutions before membrane separation leads to an increase in the retention of ⁵¹Cr(III) due to a deeper hydrolysis process with the formation of polynuclear hydroxocomplexes.

Keywords: radionuclides, forms of presence, ultrafiltration, membranes, centrifugation, ion exchange, ultrafiltration, electrolyte-plasma deactivation, liquid radioactive waste

УДК 669.713.7

РАЗЛОЖЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПОДШЛАМОВЫХ ВОД МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Н. В. Васюнина¹, И. В. Дубова¹, К. Е. Дружинин², Т. Р. Гильманшина¹, О. Ю. Шубкина¹

¹Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, РФ

²ООО “Индаст-ПРО”, г. Красноярск, РФ

*e-mail: gtr1977@gmail.com

Поступила в редакцию 08.04.24

После доработки 30.10.24

Принята к публикации 04.12.24

В статье анализируется возможность применения мембранного электролиза для переработки слабых алюминатных растворов (подшламовой воды) с целью их концентрирования и каустификации. Для проведения испытаний применялась трехкамерная ячейка с гетерогенными катионно-обменными мембранами МК-40, в качестве материалов катода и анода использован титановый сплав ВТ1-0. Мембранный электролиз проводили при межполюсном расстоянии, равном 3–5 см и плотности тока – 0.5–3.0 А/дм² с получением катодного (более концентрированный раствор каустической щелочи) и анодного растворов (опресненный раствор), а также анодного шлама (представленного в основном гидроксидом алюминия). Выбраны оптимальные режимные параметры процесса концентрирования алюминатного раствора методом мембранного электролиза: плотность тока около 2 А/дм² при межполюсном расстоянии, составляющем 4 см. При данных режимных параметрах рабочее напряжение на ячейке устанавливается через 40–45 мин на уровне 24 В, при этом удельный расход энергии растет от 13.5 до 17.5 кВт·ч/кг щелочи. Определено, что содержание соды в растворе в течение часа снижается с 55 до 25–30% при различных режимных параметрах процесса мембранных электролиза. Степень концентрирования общей щелочи в растворе при выбранных режимных параметрах процесса через час от начала мембранных электролиза доходит до 1.40–1.45.

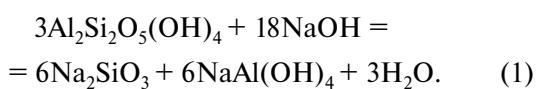
Ключевые слова: мембранный электролиз, подшламовые воды, концентрирование щелочных растворов, кинетика процесса концентрирования, электродиализная ячейка, алюминатные растворы

DOI: 10.31857/S2218117224060098, **EDN:** MAEIOR

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в результате большинства производственных процессов (включая производство бумаги, кожи, искусственного волокна, полиграфию, крашение, гальваническое покрытие металлов и переплавку) образуются большие потоки слабо-щелочных растворов [1, 2], которые в последствие нуждаются в дальнейшей нейтрализации, очистке либо (что оптимально) являются оборотными при условии их предварительной подготовки. Металлургическая промышленность является одним из основных источников образования таких щелочных растворов, и здесь одну из ведущих позиций занимает глиноземное производство. На сегодняшний день основным способом промышленного получения глинозема является щелочной, который имеет различные модификации (способы Байера, спекания и разные их комбинации), суть

которого в любом случае сводится к растворению богатых глиноземом минералов (таких как боксит) в горячем щелочном растворе [4], например:



В результате протекания реакции (1) с последующей фильтрацией пульпы образуются алюминатный раствор, направляемый далее на операции разложения (декомпозиции) с осаждением $\text{Al}(\text{OH})_3$, и шламы, которые после промывки от щелочи горячей подшламовой водой в сгустителях, фильтруются, репульпируются холодной подшламовой водой и откачиваются на шламовые поля. Жидкая фаза пульпы отвального шлама (подшламовая вода) после отстаивания на шламовой поле системами водозабора подается к насосной станции подшламовой воды и возвращается

в технологический процесс для промывки шлама, используется для гидротранспорта шлама и для других целей.

На АО “Русал Ачинск” подшламовую воду используют в качестве газоочистного раствора на системах очистки отходящих газов печей спекания, что способствует достижению сразу нескольких целей: снижение выбросов углекислого газа и диоксида серы, уменьшению потоков подшламовой воды и их концентрированию [5]. Однако в результате использования подшламовой воды в качестве газоочистного раствора на печах спекания происходит фактически карбонизация этих растворов, и процент соды в растворе на выходе из газоочистной установки увеличивается более чем в два раза.

Но даже несмотря на различные направления использования потоков подшламовой воды в глиноземном производстве часто создается ситуация, когда образуется большое количество слабощелочных растворов, которые являются обратными, однако объем их образования может значительно превышать потребление. Большое количество таких растворов представляет опасность для экологической обстановки в районе размещения производства, приводит к дополнительным расходам на обустройство шламовых полей и на плату экологических штрафов.

Известно множество способов очистки или концентрирования таких щелочных растворов (нейтрализация, обратный осмос, фильтрация и т.д.) и одним из перспективных способов представляется электродиализный метод. Исследованиями в области электродиализа занимаются многие научные коллективы в России и в мире. Традиционный электродиализ (ЭД) – это современный процесс, который применяется более 50 лет назад в крупном промышленном масштабе [6], и нередко представляется перспективным и современным высокоеффективным методом переработки, как с экономической, так и экологической точек зрения [7]. ЭД широко используется для разделения или концентрирования кислот, оснований, солей или органических ионов [8–10]. Кроме того, электродиализ оказался одним из немногих, а иногда и единственным методом, позволяющим осуществлять непрерывное, малореагентное селективное извлечение ионных примесей из растворов.

Электродиализ – электромембранный процесс, представляющий собой направленный перенос ионов растворенного вещества через ионоселективные проницаемые мембранны под действием электрического тока. Электродиализ исторически развился как метод опреснения воды и позже стал применяться для очистки сточных вод, регенерации технологических растворов, очистки гальваностоков [11].

В глиноземном производстве метод электродиализа, как правило, предлагается для концентрирования алюминатных растворов с их последующим разложением. Дело в том, что наиболее продолжительным переделом в методе Байера является процесс декомпозиции алюминатных растворов, а в методе спекания – их карбонизация. Процедура разложения алюминатного раствора является сложной и дорогостоящей и потребляет большое количество энергии. Перспектива дальнейшего развития алюминиевой промышленности предопределена развитием комплексной переработки исходного сырья, снижением потребления электроэнергии, повышением эффективности основных процессов, снижением вредного воздействия на окружающую среду [12]. Поэтому для разделения в щелочных растворах весьма желательны более чистые и энергоэффективные средства. Внедрение технологий, которые позволят уменьшить продолжительность процесса декомпозиции алюминатного раствора, приведет к значительному экономическому эффекту и росту общей производительности глиноземного предприятия, кроме того получение из таких растворов концентрированной каустической щелочи и осадка – гидроксида алюминия – позволило бы получить дополнительную прибыль.

В работах [13, 14] предложен метод разложения концентрированных алюминатных растворов электродиализом, получены кинетические кривые электродиализного разложения и показана возможность концентрирования растворов до 150 г/л и выше при сохранении скорости концентрирования. Для концентрирования слабых алюминатных авторами определена оптимальная плотность тока 350–400 А/м². Исследования были проведены с использованием двухкамерной электродиализной установки с возможностью подключения без и с циркуляционным контуром. Полупроницаемыми перегородками, разделяющими емкость на две камеры (анодную и катодную по 250 мл каждая), служили мембранны МК-40. Катодным материалом служила сталь 08Х18Н10Т, обладающая повышенной коррозионной стойкостью. В качестве материала анода был выбран титан. В работе [15] изучено применение электродиализа совместно с аэроционной отмыткой от красного шлама, основного побочного продукта процесса Байера. В исследовании было обнаружено, что сочетание аэрационной промывки и электродиализа эффективно дляdealкализации красного шлама. Аэрация способствовала dealкализации во время процесса промывки, поскольку аэрация повышала эффективность смешивания за счет увеличения площади контакта между щелочной жидкостью и водой. Процесс электродиализа, проводимый в условиях аэрации, привел к улучшению отделения OH[–] от нерастворимого осадка, к более эффективному извлечению

NaOH в раствор и отделению NaAl(OH)₄ из щелочного раствора. Кроме того, аэрация снизила требования к энергопотреблению электродиализной системы за счет уменьшения загрязнения мембранны. Система электродиализнойdealкализации была разделена на две части: в верхней располагался блок электродиализа, а в нижней – блок регулировки и камеры хранения воды. Катионообменная мембрана (JCM-II-07), анионообменная мембрана (JAM-II-07) компании Beijing Jierui Environmental Science and Technology Co., Ltd. (Пекин, Китай) и электродные рутенизированные титановые пластины (эффективная площадь: 180 см²) располагались в электродиализном устройстве поочередно, образуя тем самым анодную камеру, камеру концентрации, камеру разбавления и катодную камеру соответственно. В камерах концентрирования и разбавления располагались аэрационные трубы.

Коллективом авторов [7, 16] щелочной алюминатный раствор, содержащий NaOH и NaAl(OH)₄, разделяют методом электродиализа, при котором в качестве анионообменной (АЭМ) используется коммерческая мембраны АЕМ FQB [7] и мембрана АМ-QP-30 собственного производства [16]. Конфигурация пакета мембран оптимизирована для выбора трех повторяющихся блоков для работы в течение 180 мин. Авторами отмечено, что характеристики электродиализа более стабильны при более низком энергопотреблении при использовании мембраны АМ-QP-30. В то же время авторы отмечают, что для масштабного применения необходимы дальнейшие исследования, включая разработку мембран с более высокой стабильностью и селективностью для достижения высокой и долгосрочной эффективности разделения.

В работе [17] проведен электродиализ алюнитового шлама и промывных растворов гидроксида алюминия, полученных при переработке алюнитовой руды. Исследовано извлечение кислоты и щелочи из процесса электродиализа, а также условия затвердевания полученных щелочи и кислоты. В экспериментах использовался электродиализный аппарат PC Cell 64004, а также биполярные, анионные, катионообменные мембранны. Исследования показывают, что при электродиализе раствора сульфата натрия, если в начальных опытах удается получить 3–4%-ный раствор гидроксида натрия, в опытах по загущению щелочи концентрацию щелочи можно увеличить до 5%.

В работе [18] электродиализ и электроэлектродиализ объединяются для отделения NaOH от раствора алюмината натрия. Электроэлектродиализ (ЭЭД) представляет собой комбинацию электролиза и электродиализа с катионно- или анионообменной мембраной. ЭЭД использовался при производстве кислот и регенерации NaOH из отработанной щелочи. Учитывая характеристики процессов электродиализа и электроэлектродиализа,

их сочетание может принести дополнительные преимущества при разделении раствора алюмината натрия. На предварительном этапе можно использовать ЭД для быстрого разделения раствора и непосредственного восстановления ионов OH⁻ без необходимости электролиза H₂O. После этого ЭЭД можно использовать для дальнейшего разделения для достижения высокого выхода OH⁻ и низкого выхода Al(OH)₄⁻. Сочетание ЭД и ЭЭД может обеспечить как высокую эффективность очистки, так и низкую утечку Al(OH)₄⁻, а также низкое потребление энергии.

Изучение вопросов научно-практического использования электродиализа в промышленности, в настоящее время, является крайне актуальны. В настоящей работе рассматривается возможность применения электродиализа в глиноземном производстве для переработки слабых алюминатных растворов. Из растворов со слабой концентрацией щелочи методом электродиализа можно получить более концентрированный щелочной раствор с его одновременной каустификацией, который можно вновь использовать в технологическом процессе, выделить гидроксиды алюминия и галлия в анодный шлам, фактически проводя операцию “довыкручивания” раствора, а также снизить объемы подшламовой воды на производстве. При работе на карбонизированной подшламовой воде можно предположить возможность существенной ее каустификации в результате проведения электродиализа.

Целью работы являлось определение влияния различных режимных параметров процесса мембранных электролиза, таких как продолжительность, плотность тока и межполюсное расстояние на степень концентрирования и ее каустификацию в катодной камере пробы слабощелочной подшламовой воды, отобранный на выходе из газоочистной установки печи спекания АО “Русал Ачинск”.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования по концентрированию алюминатных растворов методом мембранных электролиза проводились на подшламовой воде АО “Русал Ачинск”, отобранный на выходе из газоочистки агломерационной печи, усредненный состав – общая щелочь 18.15 г/л, едкая щелочь 8.15 г/л, сода 55 масс. % от общей щелочи, Al₂O₃ 1.7 г/л.

Исследования проводили в лабораторных условиях на экспериментальной установке, имеющей две диафрагменные перегородки, которые разделяют ячейку на три камеры (рис. 1). Рабочие камеры экспериментальной установки собраны из полиметилметакрилата (оргстекла), который склеивался дихлорэтаном (ClCH₂–CH₂Cl). Размеры ячейки 220×115×100 мм. В качестве источника постоянного тока использовался линейный источник

АКИП-1115, оснащенный цифровой индикацией силы тока и напряжения. Источник питания позволяет проводить эксперименты при силе тока от 0 до 60 А и настраивать как силу тока, так и напряжение. В качестве материала катода и анода использован титановый сплав ВТ1-0. Площадь поверхности электродов – 195 см². Во внешних камерах установлены аноды, во внутренней камере – катод. Мембранный электролиз проводили при межполюсном расстоянии, равном 3–5 см и плотности тока – 0.5–3 А/дм² с получением катодных (концентрированный раствор каустической щелочи) и анодного (гидроксид алюминия и опресненный раствор) продуктов.

В ячейке используются гетерогенные катионообменные мембранны МК-40 (производитель “Щекиноазот”, Россия), содержащие сульфонатные фиксированные группы, мембрана МК-40 изготовлена методом горячего вальцевания из полиэтилена низкого давления и гранул катионообменной смолы КУ-2-8, имеющих линейные размеры от 3 до 30 мкм. Высокая степень стойкости мембран данного вида в щелочной среде делает их пригодными для использования в глиноземной промышленности.

В ячейку экспериментальной установки заливали алюминатный раствор определенного объема. Заранее подготавливали катионообменные мембранны, выдерживанием 30 мин в дистиллированной воде при комнатной температуре. Межполюсное расстояние устанавливали фиксацией электродов. Электроды подключали к источнику тока. В процессе мембранных электролиза через каждые 15 мин отбирали пробы для анализа, проводили замер температуры. Плотность тока поддерживали регулированием силы тока и напряжения. Отобранные пробы анализировали на общую, карбонатную и каустическую щелочность, содержание оксида алюминия и сульфатов.

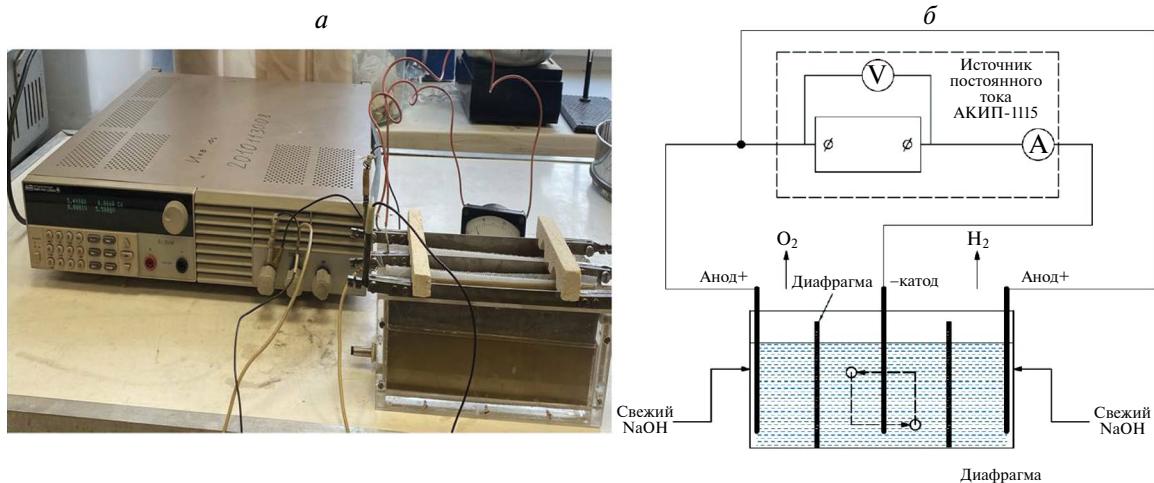


Рис. 1. Внешний вид (а) и схема подключения (б) экспериментальной ячейки [19].

Для анализа составов подшамовой воды в процессе мембранных электролиза применяли химический титриметрический метод, общую, каустическую и карбонатную щелочность определяли согласно ГОСТ 31957, содержание оксида алюминия ГОСТ 2642.4.

Удельную электропроводность растворов измеряли с помощью моста переменного тока (WTW, Германия), плотность – ареометрами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определены плотность и удельная электропроводность пробы ПШВ АО “Русал Ачинск” (табл. 1). Уровень электропроводности ПШВ при 25°C составил 0.3 См/см.

Таблица 1. Свойства пробы ПШВ АО “Русал Ачинск”

Температура, T, °C	Плотность ρ, г/см ³	dρ/dT, 10 ³	Удельная электропроводность χ, См/см	dχ/dT, 10 ³
25	1.065	-0.6	0.295	6.71

Определено, что изменение плотности тока и межполюсного расстояния (МПР) влияет на степень каустификации и концентрирования растворов (рис. 2).

Как видно из рис. 2, при уменьшении плотности тока менее 1 А/дм² процесс фактически не идет, при этом скорость перехода ионов Na^+ из анодной камеры в катодную слишком низка при любом выбранном МПР.

Очевидно, что для увеличения полноты концентрирования необходимо увеличение плотности тока и уменьшение толщины диффузионного

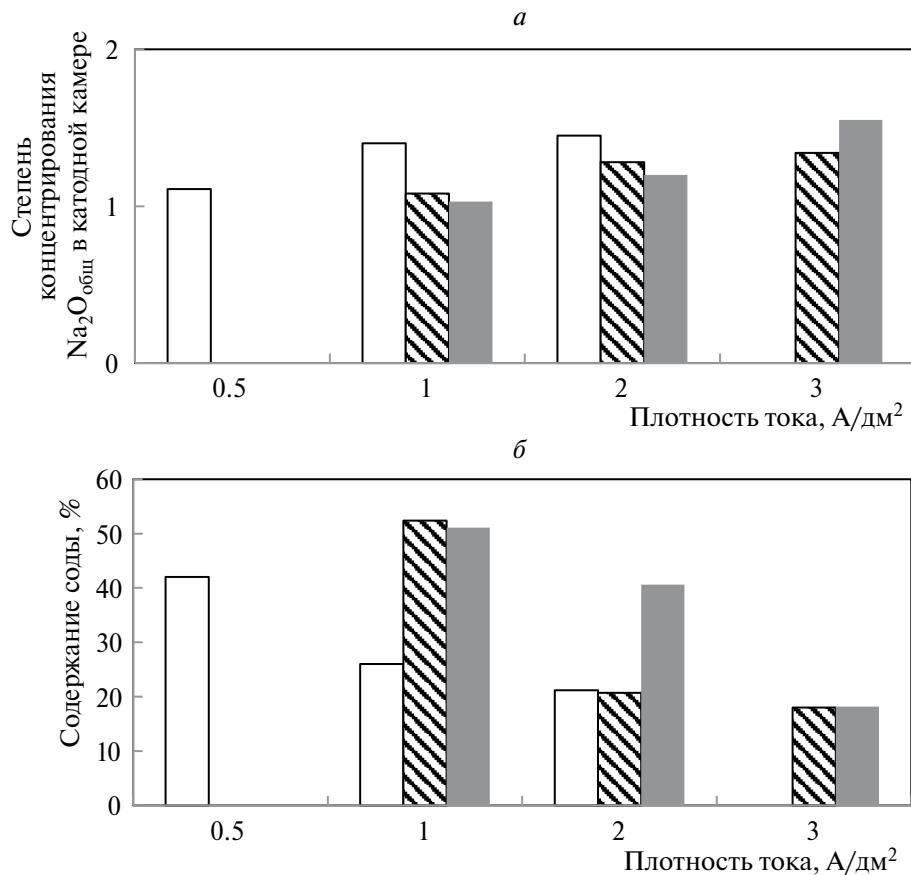


Рис. 2. Степень концентрирования (а) и процент соды (б) в анодном и катодном пространстве при различных параметрах процесса. Межполюсное расстояние, см: 3 – □; 4 – ▨; 5 – ■.

пограничного слоя. Однако при плотности тока равной $3 \text{ A}/\text{дм}^2$, особенно при большом МПР, равном 5 см, в процессе мембранных электролиза наблюдается сильное вспенивание раствора в анодной камере, происходит резкий рост рабочего напряжения на ячейке (через 40 минут от начала процесса рабочее напряжение на ячейке поднимается выше 30 В), как следствие, температура раствора к концу процесса достигает выше 85°C (при начальной температуре 22.3°C). Сильный нагрев раствора при плотности тока $3 \text{ A}/\text{дм}^2$ снижает сроки работы мембран, ведет к перерасходу электроэнергии, к избыточному испарению воды с открытой поверхности, что серьезно усложняет технологию.

Таким образом, в изученных режимных параметрах мембранных электролиза плотность тока, равная $3 \text{ A}/\text{дм}^2$ фактически приближается к предельной. Известно, что ограничение плотности тока связано с явлением *концентрационной поляризации*, возникающей на ионитных мембранах. Суть этого явления заключается в том, что движение ионов через мембрану под действием электрического тока идет быстрее, чем в растворе, что приводит к падению концентрации около принимающей

стороны мембраны и к повышению концентрации около отдающей стороны. Существует такая плотность тока, называемая предельной, при которой концентрация переносимого иона около принимающей стороны мембраны снижается до 0 и начинается перенос ионов H^+ и OH^- , образовавшихся при электролизе воды. Этот процесс вызывает перерасход электроэнергии, не снижая солесодержания воды, и приводит к изменению pH среды, что может вызвать образование осадков на мембранах. Возможно некоторое повышение значения рабочей плотности тока выше предельного значения, если применить технологии реверсивного и импульсного электродиализа, что существенно снижает ограничения, связанные с опасностью осадкообразования в данном процессе.

При уменьшении межполюсного расстояния менее 3 см в анодной и катодной зонах образуются застойные области раствора с большой концентрацией и вязкостью, увеличивается толщина диффузионного пограничного слоя, что резко повышает величину катодной поляризации и усложняет ведение процесса. При увеличении межполюсного расстояния выше 5 см вследствие низкой удельной электропроводности слабощелочных растворов

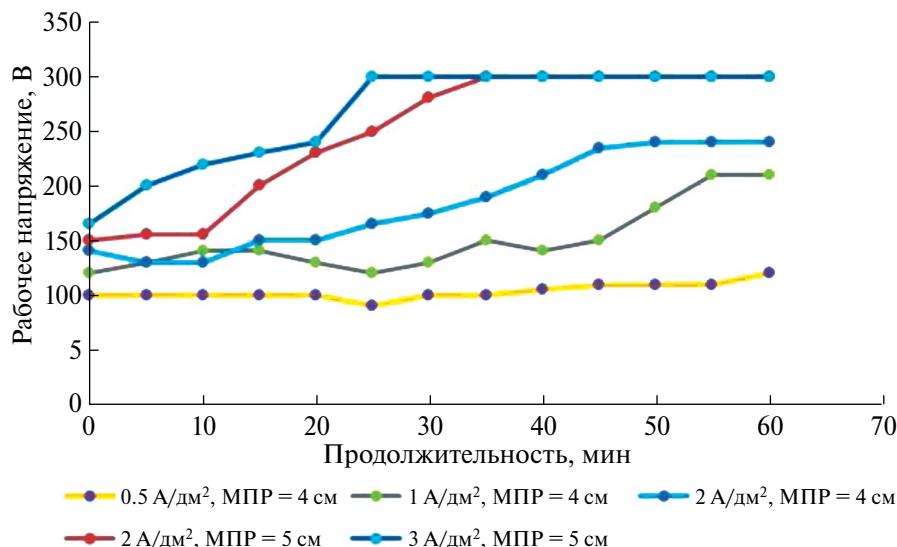


Рис. 3. Рабочее напряжение на ячейке.

наблюдается чрезмерное падение напряжения в межполюсном пространстве, что, как следствие, приводит к резкому росту температуры электролита (выше 80°C) и повышению расхода электроэнергии.

Степень концентрирования общей щелочи в растворе при выбранных режимных параметрах процесса через час доходит до 1.40–1.45. Содержание соды в растворе при протекании процесса в течение часа снижается с 55 до 25–30% при плотности тока 2–3 A/dm².

Рабочее напряжение на ячейке (рис. 3) увеличивается в течение всего эксперимента вследствие постепенного роста диффузионных ограничений и доходит до 30 В и свыше (предельное выходное напряжение на используемом источнике тока).

Оптимальная плотность тока при концентрировании подшламовой воды АО “РУСАЛ Ачинск” составляет около 2 A/dm² при МПР, равном 4 см. Рабочее напряжение на ячейке при данных режимных параметрах устанавливается через 40–45 мин на уровне 24 В, при этом удельный расход энергии растет от 13.5 до 17.5 кВт·ч/кг щелочи.

ВЫВОДЫ

В работе рассматривается возможность проведения каустификации и концентрирования слабощелочных подшламовых вод глиноземного производства (с концентрацией общей щелочи менее 20 г/л) методом мембранных электролиза. Экспериментально подтверждена возможность концентрирования слабощелочных растворов глиноземного производства с помощью ионообменных мембран отечественного производства. Оптимальными режимными параметрами процесса являются: плотность тока около 2 A/dm² при МПР,

составляющем 4 см. Рабочее напряжение на ячейке при данных режимных параметрах устанавливается через 40–45 мин на уровне 24 В, при этом удельный расход энергии растет от 13.5 до 17.5 кВт·ч/кг получаемой щелочи. В результате содержание соды в растворе в течение часа снижается с 55 до 25–30%, степень концентрирования общей щелочи в растворе через час доходит до 1.40–1.45.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cassano A., Molinari R., Romano M., Drioli E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: a review, *J. Membr. Sci.* 181 (2001) 111–126.
2. Qin J.J., Oo M. H., Wai M. N., Ang C.-M., Wong F. S., Lee H. A dual membrane UF/RO process for reclamation of spent rinses from a nickel-plating operation — a case study, *WaterRes.* 37(2003)3269–3278.
3. Milačić R., Zuliani T., Šćančar J. Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures, *Sci. Total Environ.* 426 (2012)359–365.
4. Smith P. The processing of high silica bauxites — review of existing and potential processes, *Hydrometallurgy* 98(2009)162–176.
5. Дружинин К.Е., Васюнина Н.В., Немчинова Н.В., Гильманшина Т.Р. Очистка отходящих газов печей спекания с использованием подшламовой воды в качестве газоочистного раствора. Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 3. С. 4–9.
6. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination* 264 (2010) 268–288.

7. Yan H., Wu C., Wu Y. "Separation of alumina alkaline solution by electrodialysis: Membrane stack configuration optimization and repeated batch experiments," *Separation and Purification Technology* 139, 78–87 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.004>
8. Haydarov A. A. et al. Obtaining of alkaline from aluminate solution by electrodialysis method // *Azerbaijan Chemical Journal*. 2023. № 2. C. 154–162.
9. Yuzer B. et al. Optimal performance of electrodialysis process for the recovery of acid wastes in wastewater: Practicing circular economy in aluminum finishing industry // *Chemical Engineering Journal*. 2022. T. 434. C. 134755.
10. Липин А. Г., Липин А. А. Концентрирование раствора нитрата аммония в электромембранным аппарате // Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование. 2019. С. 11–13.
11. Быков В. И. и др. Электродиализ: история и перспективы развития // *Вестник технологического университета*. 2021. Т. 24. № 7. С. 5–10.
12. Hu B., Mu Z. D. "Treatment of wastewater from alumina plant by electrodialysis," IOP Conf. Ser.: Earth Env. Sci. 295 (3), 1–6 (2019). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/295/3/032090>
13. Lainer Y. A., Gorichev I. G., Todorov S. A. Aluminum hydroxide nucleation kinetics and mechanism during the electrodialysis decomposition of aluminate solutions // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008. T. 2008. C. 301–305.
14. Vetchinkina T. N., Tuzhilin A. S., Balmaev B. G. Decomposition and Concentration of Aluminate Solutions by Electrodialysis // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. T. 2022. № 12. C. 1511–1517.
15. Yaxian Zhang, Qi Shia, Muxi Luoa, Hongtao Wang, Xuejiao Qia, Chia-Hung Houd, Fengting Lia, Zisheng Aie, Jose Tacares Araruna Junior. Improved bauxite residue dealkalization by combination of aerated washing and electrodialysis // *Journal of hazardous materials*. 2019. T. 364. C. 682–690. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.023>
16. Yan H., Wu C., Wu Y. Separation of alumina alkaline solution by electrodialysis: Membrane stack configuration optimization and repeated batch experiments // *Separation and Purification Technology*. 2015. T. 139. C. 78–87.
17. Иванов А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 1989. Т. 32 (10). С. 13–16.
18. Машина А. Н., Артемкина Ю. М., Щербаков В. В. Температурная зависимость энергии активации электропроводности водных растворов сильных электролитов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 4 (185). С. 49–51.
19. Васюнина Н.В., Дубова И.В., Дружинин К.Е., Гильманшина Т.Р. Концентрирование слабощелочных алюминатных растворов методом электродиализа // *Цветные металлы*. 2024. № 4. С. 9–14.

Decomposition and Concentration of Sludge Water by Membrane Electrolysis

N. V. Vasyunina¹, I. V. Dubova², K. E. Druzhinin², T. R. Gilmanshina¹, O. Yu. Shubkina¹

¹*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation*

²*LLC "Indust-PRO", Krasnoyarsk, Russian Federation*

*e-mail:

The article discusses the possibility of using electrodialysis for processing weak aluminate solutions for the purpose of causticization and obtaining strong alkaline solutions is being studied. A three-chamber electrodialysis cell of our own design is described. The cell uses heterogeneous cation exchange membranes MK-40; titanium alloy VT1-0 is used as the cathode and anode material. Electrodialysis was carried out at an interpolar distance of 3–5 cm and a current density of 0.5–3.0 A/dm² to obtain cathodic (concentrated caustic alkali solution) and anodic (aluminum hydroxide and desalinated solution) products. The optimal operating parameters for the process of electrodialysis concentration of an aluminate solution were selected – the current density is about 2 A/dm² with an the interpolar distance of 4 cm. It was determined that the soda content in the solution within an hour decreases from 55 to 25–30% at various operating parameters of the electrolysis process. The degree of concentration of total alkali in the solution at the selected process parameters after an hour reaches 1.40–1.45.

Keywords: electrodialysis, sludge water, concentration of alkaline solutions, electrodialysis cell, aluminate solutions, kinetics of concentration by electrodialysis