

Федеральное
государственное бюджетное
учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева
Российской академии наук

Федеральное
государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
Российский Химико-
Технологический Университет
им. Д.И. Менделеева

МЕМБРАНЫ-2022

XV ЮБИЛЕЙНАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

с международным участием

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

26 – 30 сентября 2022 г.

Тульская область

Москва
2022

УДК 66.081
ББК 24
М49

М49 **МЕМБРАНЫ-2022.** XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2022 – 563 с.

ISBN 978-5-9903891-9-9

В настоящем сборнике представлены тезисы докладов участников XV Юбилейной всероссийской научной конференции (с международным участием) Мембраны-2022. Доклады посвящены научным и научно-практическим аспектам современной мембранной технологии, в том числе поднимаются проблемы получения новых мембранных материалов, мембран, решению задач фильтрации жидких и газовых сред с точки зрения теории и практики.

Предназначено для студентов, аспирантов, научных сотрудников и инженеров-технологов широкого круга специальностей, интересы которых связаны с мембранной технологией.

УДК 66.081
ББК 24

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель оргкомитета

акад. РАН Ярославцев А.Б. ИОНХ РАН, ИНХС РАН

Сопредседатель

Воротынцев И.В., проф., РХТУ им.Д.И.Менделеева

Зам. Председателя

Волков А.В., проф. РАН, ИНХС РАН

Барышев М.Г., д.б.н., проф, КубГТУ

Бобрешова О.В., проф., ВГУ

Ведягин А.А., к.х.н., ИК СО РАН

Дзюбенко В.Г., к.х.н., АО РМ Нанотех

Заболоцкий В.И., проф., КубГУ

Каграманов Г.Г., проф., РХТУ им.Д.И.Менделеева

Крашенинников Е.Г., НПК «ГРАСИС»

чл.-кор. РАН Лукашин А.В., ФНМ МГУ

Медведев Д.А., д.х.н., ИВЭ УрО РАН

Пантелеев А.А., проф., АО «НПК Медиана-фильтр»

Пенькова А.В., д.х.н., СПбГУ

Пономарев И.И., д.х.н., ИНХС РАН

Шалыгин М.Г., к.х.н., ИНХС РАН

ISBN 978-5-9903891-9-9

©ИНХС РАН, 2022

©РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2022

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели программного комитета:

акад. Хохлов А.Р., МГУ им.М.В.Ломоносова

акад. Алдошин С.М., ИПХФ РАН

Алентьев А.Ю., проф., ИНХС РАН

Апель П.Ю., проф., ОИЯИ

акад. НАН Бильдюкевич А.В., ИФОХ НАН, Беларусь

Васильева В.И., проф., ВГУ

Волков В.В., проф., ИНХС РАН

Воротынцев В.М., проф., НГТУ им.

Добровольский Ю.А., д.х.н., ИПХФ РАН

Дубяга В.П., к.т.н., ЗАО НТЦ «Владипор»

акад. Иевлев В.М., ВГУ

акад. Кожевников В.Л., ИХТТ УрО РАН

акад. Музафаров А.М., ИНЭОС РАН

чл.-кор. РАН Немудрый А.П., ИХТТМ СО РАН

Никоненко В.В., проф., КубГУ

Новак Л. МЕГА, Чехия

Рыжков И.И., д.ф.-м.н., ИВМ СО РАН

Тепляков В.В., проф., ИНХС РАН

Филиппов А.Н., проф., РГУ нефти и газа

Секретариат

Атласкин А.А., к.т.н., РХТУ им.Д.И.Менделеева

Дерябкина Ю.С., ИНХС РАН

Грушевенко Е.А., к.х.н., ИНХС РАН

Паренаго Л.А., ИНХС РАН

Петрова И.В., к.х.н., ИНХС РАН

ОРГАНИЗАТОРЫ



Российская Академия Наук



ИНХС РАН



РХТУ им.Д.И.Менделеева



РХО им. Д.И. Менделеева

**Научный совет РАН
по материалам и
наноматериалам**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



Секция «Теория»

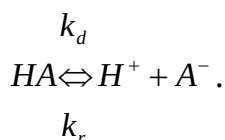
ПЕРЕНОС ИОНОВ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ В УСЛОВИЯХ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ МЕДЛЕННОЙ ГОМОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ДИФФУЗИОННОМ СЛОЕ

В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, К.А. Лебедев, Н.А. Романюк

Кубанский, государственный университет, Краснодар

Получила дальнейшее развитие и адаптирована к электромембранным системам с катионо- и анионообменной мембраной в условиях замедленного протекания химической реакции теория вращающегося дискового электрода, развитая В.Г. Левичем [1].

Мембранная система состоит из катионообменной или анионообменной мембраны, помещённой в раствор слабого электролита, диссоциация которого на ионы H^+ и A^- протекает с константой скорости k_d , и с константой скорости рекомбинации ионов k_r :



Слева от мембраны, имеющей толщину δ_m , расположен диффузионный слой толщиной δ . Толщина диффузионного слоя определяется скоростью вращения мембранного диска [1]:

$$\delta = 1.62 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}.$$

Для того, чтобы проследить влияние замедленной химической реакции на закономерности поведения ЭМС, примем, что диффузионные ограничения около правой границы мембраны отсутствуют. Перенос ионов H^+ и A^- в растворе осуществляется двумя механизмами: диффузией и электромиграцией, в мембране — только электромиграцией (ион H^+), а молекул HA — только диффузией. Пусть индекс 1 относится к противоиону (для катионообменной мембраны это ион водорода H^+ , а для анионообменной мембраны ион A^-), индекс 2 относится к коиону (для катионообменной мембраны это ион A^- , а для анионообменной мембраны ион H^+). Тогда математическая модель представляется в виде следующих соотношений:
– условия стационарности и наличия замедленной реакции в диффузионном слое

$$\frac{\partial j_1}{\partial x} = \nu, \quad \frac{\partial j_2}{\partial x} = \nu, \quad \frac{\partial j_{12}}{\partial x} = -\nu, \quad \nu = k_d c_{12} - k_r c^2 \quad (1)$$

– уравнений переноса Нернста – Планка

$$j_j = -D_j \left(\frac{dc_j}{dx} - \frac{z_j F}{RT} c_j \frac{d\varphi}{dx} \right), j = 1, 2, \text{HA}, \quad (2)$$

– условия электронейтральности в каждой точке диффузионного слоя

$$c = c_1 = c_2; \quad (3)$$

$$\text{и мембраны: } c_1 = Q, c_2 = 0 \quad (3a)$$

и условия протекания электрического тока:

$$j_1 - j_2 = \frac{i}{F}. \quad (4)$$

Пусть исходная аналитическая концентрация слабого электролита слева от мембраны равна c_{HA}^L а справа – c_{HA}^R . Концентрация молекул слабого электролита после установления термодинамического равновесия в реакции диссоциации вычисляется по формуле (5).

$$c_{\text{HA}}(0) = c_{\text{HA}}^I = c_{\text{HA}}^L - c_1^I, \quad (5)$$

Тогда граничная концентрация слабого электролита слева от мембраны изменится на величину диссоциированной её части:

$$c(0) = c^I = c_1^I = c_2^I = -\frac{K}{2} + \sqrt{c_{\text{HA}}^L K + \left(\frac{K}{2}\right)^2}, K = \frac{k_d}{k_r} \quad (5a)$$

а справа от мембраны при $x = \delta + \delta_m$ задается через c_{HA}^R :

$$c(\delta + \delta_m) = c^{II} = c_1^{II} = c_2^{II} = -\frac{K}{2} + \sqrt{c_{\text{HA}}^R \cdot K + \left(\frac{K}{2}\right)^2} \quad (6)$$

$$c_{\text{HA}}(\delta + \delta_m) = c_{\text{HA}}^{II} = c_{\text{HA}}^R - c^{II} \quad (7)$$

Граничные условия на границе левый диффузионный слой / мембрана $x = \delta$:

$$\frac{dc_{\text{HA}}}{dx}(\delta) = \frac{\bar{D}_{\text{HA}}}{D_{\text{HA}}} \frac{(c_{\text{HA}}^{II} - c_{\text{HA}}(\delta))}{\delta_m}, \quad (8)$$

$$\frac{dc}{dx}(\delta) = -\frac{t_1 - T_1}{D_{\text{HA}}} \cdot \frac{i}{F}. \quad (9)$$

Уравнения (8-9) вытекают из равенства диффузионных потоков молекул НА в диффузионном слое и в мембране, и из равенства электродиффузионных потоков ионов H^+ , где $\bar{D}_{\text{HA}}$ и D_{HA} – коэффициент диффузии молекул НА в мембране и в диффузионном слое.

Поставленная задача приводилась к двухточечной краевой задаче и решалась с помощью метода конечных элементов математического пакета Comsol.

Показано, что тип кинетики в мембранных системах с замедленной предшествующей гомогенной химической реакцией имеет предельные случаи, когда процесс контролируется химической реакцией или электродиффузией. Получена приближенная формула для расчета предельного кинетического тока реакции. Разработаны теоретические основы для определения константы скорости замедленной химической реакции в электромембранных системах методом вращающегося мембранного диска.

Верификация теории выполнена в нитрат-боратных растворах электролитов при различных значениях pH на катионообменных и анионообменных гетерогенных мембранах с использованием метода вращающегося мембранного диска (ВМД).

Показано, что в растворе NaNO_3 и в смешанном нитрат-боратном растворе при $\text{pH}=5,5$ зависимость предельного тока (i_{lim}) от скорости вращения мембранного диска ($\sqrt{\omega}$) как для катионообменной, так и для анионообменной мембран линейны и экстраполируются в начало координат, что соответствует теории Левича.

При $\text{pH}=9,5$, когда доминирующей формой в растворе являются борная кислота и анионы $\text{B}(\text{OH})_4^-$, зависимость $i_{lim} - \sqrt{\omega}$ не экстраполируется в начало координат. При $\sqrt{\omega}=0$, когда $\delta \rightarrow \infty$, значение i_{lim} соответствует предельному кинетическому току предшествующей гомогенной реакции диссоциации борной кислоты. Таким образом, при $\text{pH} > 7$ через анионообменную мембрану происходит электродиффузионный перенос тетраборат-ионов, образующихся в результате замедленного протекания реакции диссоциации борной кислоты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-13-00439.

Литература:

- 1 Левич В.Г. // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. С. 335.

АСИММЕТРИЯ ПЕРЕКРЕСТНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАТРИЦЫ ОНЗАГЕРА В ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ МЕМБРАНЫ

А.Н.Филиппов

Губкинский университет, Москва

Данное теоретическое исследование проведено в рамках термодинамики неравновесных процессов на основе подхода Онзагера, и результатом является расчет всех электрокинетических коэффициентов. Экспериментальные зависимости электроосмотической проницаемости, электропроводности и диффузионной проницаемости ряда исходных и модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК от концентрации электролита были одновременно количественно описаны с использованием точных аналитических формул, основанных на одном и том же наборе физико-химических и геометрических параметров. Показано, что для разработанной ячеечной модели ионообменной мембраны нарушается принцип взаимности Онзагера – сопряженные перекрестные кинетические коэффициенты не равны друг другу. Нарушение связано с тем, что принцип взаимности работает только для систем в рамках линейной термодинамики необратимых процессов, для которых обобщенные потоки равны нулю при термодинамических силах, отличных от нуля.

Ранее в работе [1] была построена ячеечная модель ионообменной мембраны, поставлена и решена в общем виде задача нахождения кинетических коэффициентов L_{ij} , а также впервые получена точная алгебраическая формула для гидродинамической проницаемости L_{11} заряженной мембраны. В работе [2] с помощью разработанной в [1] модели были определены электроосмотическая проницаемость L_{12} и удельная электропроводность L_{22} катионообменной мембраны, а в работе [3] – диффузионная проницаемость L_{33} и электродиффузионный коэффициент L_{23} . В работах [4,5] ячеечная модель была успешно верифицирована на экспериментальных данных, полученных для литой перфторированной мембраны МФ-4СК и ее модификаций нанотрубками галлуазита, функционализированными наночастицами платины и железа в водных растворах HCl, а также экструзионной мембраны МФ-4СК на ряде 1:1 электролитов (HCl, NaCl, KCl, LiCl, CsCl). Для определения физико-химических и геометрических параметров модели был создан специальный алгоритм и программа в вычислительной

среде Mathematica® с целью одновременной оптимизации по экспериментальным зависимостям удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости.

Для расчета L_{ij} в качестве независимых термодинамических сил, задаваемых в процессе проведения эксперимента, выбраны градиенты давления, электрического потенциала и химического потенциала $\mu(C) = \mu_0 + RT \ln(C/C_0)$, соответственно: $\Phi_1 = \nabla p \approx (p_{20} - p_{10})/h$, $\Phi_2 = \nabla \varphi \approx (\varphi_{20} - \varphi_{10})/h$, $\Phi_3 = \nabla \mu(C) \approx RT(C_{20} - C_{10})/(C_0 h)$. Здесь C_0 – эквивалентная концентрация равновесного с мембраной электролита, μ_0 – стандартный химический потенциал, h – толщина мембраны, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, а индексы «1» и «2» указывают на левую и правую стороны мембраны, находящейся в измерительной ячейке, заполненной раствором бинарного электролита (Рис.1).

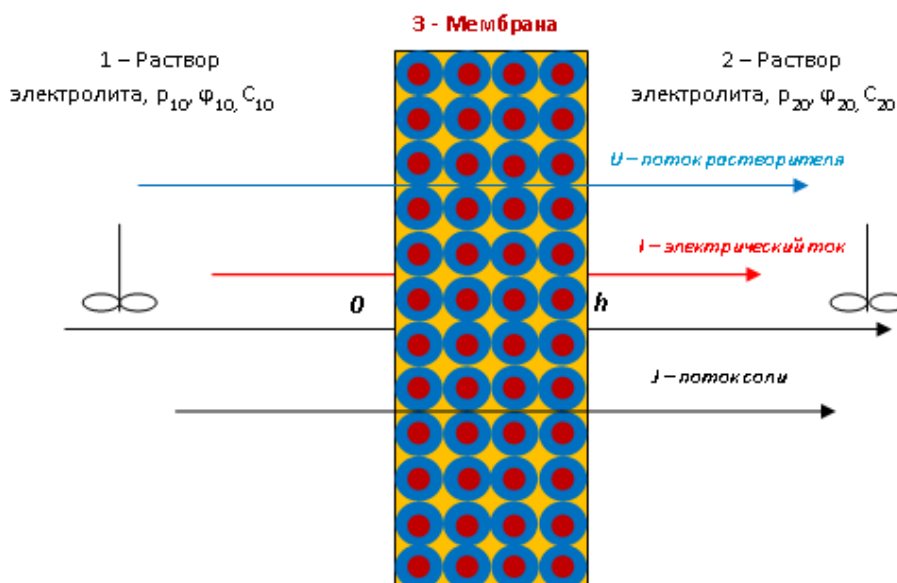


Рис.1. Мембранная ячейка для исследования неравновесных процессов: 1 и 2 – отдающая и принимающая камеры, 3 – мембрана.

В качестве зависимых термодинамических параметров, определяемых в эксперименте, взяты плотности потоков: U – растворителя (воды, например), I – подвижных зарядов (плотность электрического тока), J – растворенного вещества (плотность диффузионного потока электролита). Тогда феноменологические транспортные уравнения в случае изотермических процессов могут быть записаны в виде следующей системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} U = -(L_{11}\nabla p + L_{12}\nabla\varphi + L_{13}\nabla\mu), \\ I = -(L_{21}\nabla p + L_{22}\nabla\varphi + L_{23}\nabla\mu), \\ J = -(L_{31}\nabla p + L_{32}\nabla\varphi + L_{33}\nabla\mu). \end{cases} \quad (1)$$

В работе [6] были вычислены капиллярно-осмотический L_{13} и обратноосмотический L_{31} коэффициенты, причем было обнаружено, что они не равны. После этого были сравнены пары коэффициентов L_{12} и L_{21} , а также L_{23} и L_{32} , что подтвердило их асимметрию. При этом наименьшее отличие наблюдается для пары L_{12} и L_{21} .

Разработанная ячеечная модель может быть применена к любым мембранам, несущим объемный заряд (в частности, обратноосмотическим и нано-, ультра- и микрофльтрационным мембранам). Возможность вычисления электроосмотического потока воды/чисел переноса воды с использованием полученных конечных алгебраических формул с параметрами, имеющими четкий физический смысл, важна не только в электромембранных процессах (т.е. в топливных элементах, датчиках, электролизерах и т.д.), но также при расчетах электроосмотических насосов в микрофлюидике, при определении содержания воды в пищевых продуктах при их длительном хранении и при анализе снижения переноса жидкости через бетон, поскольку избыточная влажность приводит к коррозии металлической арматуры и преждевременному разрушению бетона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-19-00670.

Литература:

1. Filippov A.N.// Colloid J. 2018. V. 80. P. 716.
2. Filippov A.N.// Colloid J. 2018. V. 80. P. 728.
3. Filippov A.N.// Colloid J. 2021. V. 83. P. 360.
4. Filippov A.N., Shkirskaia S.A.// Colloid J. 2019. V. 81. P. 797.
5. Filippov A.N., Shkirskaia S.A.// Membr. Membr. Techn. 2019. V. 1. P. 325.
6. Filippov A.N.// Colloid J. 2022. V. 84 (в печати).

ПОТЕНЦИАЛ МЕМБРАННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАН-СОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

М.Г. Шалыгин, Д.В. Мирошниченко, А.И. Нетрусов, В.В. Тепляков

ИНХС РАН, г. Москва

Современные технологии получения жидких и газообразных энергоносителей неразрывно связаны с решением проблем их энергоэффективного выделения из сложных многокомпонентных смесей [1]. Особое место здесь занимает метан – один из наиболее распространенных и востребованных энергоносителей. Можно классифицировать метан-содержащие смеси по концентрации метана как низко концентрированные (газификация по Лурги, 10-15% CH_4 , пиролиз твердых отходов, 25-31% CH_4 ; газовые смеси нефтепереработки и нефтехимии, 10-45% CH_4), средние (биогаз, 40-60% CH_4) и смеси с высокой концентрацией метана (природные источники, включая газогидраты, 77-99% CH_4). В общем случае, метан-содержащие многокомпонентные газовые смеси, наряду с метаном, в зависимости от происхождения, содержат такие минорные компоненты, как C_2 - C_4 алканы, C_{4+} их гомологи, He, H_2 , CO_2 , CO, H_2S , SO_2 , N_2 , O_2 , H_2O , NH_3 , CH_3OH (в составе природного газа присутствует до 20-30 примесей [2]). Стандартные технологии сепарации, которые приводят к получению метана или востребованных метан-содержащих смесей (например, сухого отбензиненного газа (СОГ), широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) или стабильного газового конденсата (СГК)) обеспечивают современную переработку природного газа и совершенствуются, судя по патентам, с позиции энергоэффективности. Мембранные процессы, ввиду отсутствия фазовых переходов, принципиально могут обеспечить необходимые разработки малоэнергозатратных разделительных технологий и решить экологические проблемы. К сожалению, несмотря на более 2000 исследованных полимеров для мембран, нет ни одного полимера, в полной мере охарактеризованного по указанным выше примесным компонентам, хотя в отдельных задачах (выделение гелия, осушка природного газа, кондиционирование биогаза) применение мембран продемонстрировано. В связи с труднодоступностью и экспериментальной сложностью изучения проницаемости токсичных газов, паров и некоторых углеводородов оценка потенциала практического применения мембранных технологий в этой области существенно ограничена. Кроме

того, опубликованные результаты моделирования мембранных процессов носят, как правило, иллюстративный характер, так как используют упрощенные идеальные модели для бинарных смесей. Представляемая работа включает результаты (1) системного анализа фундаментальных корреляционных закономерностей селективного переноса примесных компонентов различной природы в полимерах с диффузионно-контролируемой и термодинамически-контролируемой селективностью, (2) формирования функций прогноза параметров селективного переноса примесей газов и паров, (3) выбор перспективных полимеров, (4) влияние особенностей мембранного разделения сложных парогазовых смесей с учетом возможных синергетических эффектов и (5) моделирование и оценка энергоэффективности предлагаемых мембранных процессов. «Инструментом» такого исследования служит функциональная База Данных, созданная и поддерживаемая в лаборатории «Физико-химии мембранных процессов» [3]. Представленная оценка параметров проницаемости коммерчески доступных полимерных мембран и перспективных полимеров на основе полиимидов, функциональных полиолефинов и полиацетиленов, полимеров с высокой внутренней пористостью класса РІМ-1, позволяет выделить основные подходы возможного мембранного фракционирования метан-содержащих смесей с низкой, средней и высокой концентрацией метана. Примеры смесей приведены в таблице 1.

Рассмотренные полимеры, метан-проницаемость которых охватывает диапазон в ~6-8 десятичных порядков, дают возможность объективно оценить принципиальный потенциал полимерных мембран в решении поставленной задачи. Проведено моделирование мембранных процессов разделения многокомпонентных метан-содержащих смесей (табл. 1) с демонстрацией и обсуждением полученных оценок. Более того, оценка проведена с учетом синергетических эффектов разделения смесей, содержащих легко конденсируемые компоненты (например, смесей метан/бутан [4]). Показана принципиальная возможность адресного применения полимерных мембран в виде одномодульных и двухмодульных операционных схем для фракционирования метан-содержащих смесей различного происхождения. Полученные результаты позволяют сформулировать требования к диффузионно-контролируемым, термодинамически-контролируемым газоразделительным мембранам или их комбинации для удаления примесей и выделения метана как энергоносителя с высокой степенью извлечения и необходимой чистотой.

Таблица 1. Примеры метан-содержащих газовых смесей

Источник	Состав газа, об.%									
	H ₂	CH ₄	гомологи CH ₄	C _n H _{2n}	CO	CO ₂	N ₂	H ₂ S	Ar	NH ₃
Нефтепереработка, нефтехимия и газификация										
Каталитический крекинг керосин-газойлевой фракции	18,8	40,4	22,1	18,7	-	-	-	-	-	-
Продувочные газы производства NH ₃	65-60,5	13- 8,5	-	-	-	-	22-20	-	4,5	2
Газификация твердых горючих (процесс Lurgi)	36,2	13,1-14,0	-	-	14,4	34,0	1,2	-	-	-
Биоферментация										
Биогаз	<1	50-87	-	-		13-50	2-5	<1	-	-
Природные источники										
Природный газ	0-1%	94-98	-	-	0,1-0,2	1-4	0-3	0-1	-	-

Благодарность

Работа в части парофазного мембранного разделения выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-53-12006.

Литература

1. K.Farahdila, P.S.Goh, A.F.Ismail, N.F.W.M.Wan, H.M.H.Mohd, W.K.Soh, S.Y.Yeo // J. App. Mem. Sci. & Tech. 2021. V. 25, No. 2. P. 89.
2. Ф.Р.Исмаилов, А.В.Курочкин // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. №4.
3. Тепляков В.В., Малых О.В., Амосова О.Л., Голуб А.Ю., Ястребов Р.А. // Свидетельство № 2011620549. 28.06.2011.
4. V.V.Zhmakin, M.G.Shalygin, V.S.Khotimskiy, S.M.Matson, V.V.Teplyakov // Sep. Purif. Tech. 2019. V. 212. P. 877.

ТЕПЛОВАЯ ТРАНСПИРАЦИЯ И ИНТЕНСИФИКАЦИЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В РЕАКТОРЕ С МЕМБРАННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

С.А.Губин, В.В. Скудин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Москва

Интенсификация каталитических процессов, особенно, протекающих в высокотемпературной области, является уникальным преимуществом реактора с мембранным катализатором. Традиционно, эталоном сравнения для мембранного реактора выбирают реактор со стационарным слоем катализатора. Часто в качестве показателей интенсификации выбирают такие характеристики каталитического процесса такие, как степень превращения, селективность и выход, которые представляют собой относительные величины. Однако, при сравнении реакторов более объективной оценкой интенсификации является соотношение удельных констант скоростей (и/или TOF), полученных для катализаторов одинакового химического и фазового составов.

Для многих высокотемпературных реакций основные проблемы, возникающие в традиционном каталитическом реакторе, связаны с так называемыми, кинетическими ограничениями и сохранением каталитической активности известных (промышленных) катализаторов. Обе эти проблемы можно наблюдать в процессе углекислотной конверсии метана, которая в последние десятилетия привлекает внимание исследователей экономичностью получения синтез-газа и возможностью одновременной утилизации двух парниковых газов. Так в ряде исследований было продемонстрировано, что применение одного из типов мембранного реактора, а именно, реактора с мембранным катализатором, позволяет «преодолевать» кинетические ограничения [1], увеличивает производительность по синтез-газу [2], увеличивает константу скорости диссоциации метана на водород и углерод [3]

Традиционный подход к интенсификации каталитических процессов связывают оптимизацией химического состава активного компонента и, реже, - с интенсификацией массообменных стадий каталитического акта. В условиях диффузии Кнудсена, которая возникает в поровых средах мезометрового диапазона, для мембранных катализаторов традиционно рассматривают массоперенос в изотермических условиях, объясняя таким образом, возможность влияния на величину

равновесной степени превращения. При этом, несправедливо отрицается массоперенос, инициируемый градиентом температуры в каналах поровой структуры мембраны [4]. Особое место среди явлений массопереноса, вызываемых градиентом температуры, занимает тепловая транспирация (синонимы: тепловое скольжение, тепловой крип и т.д.).

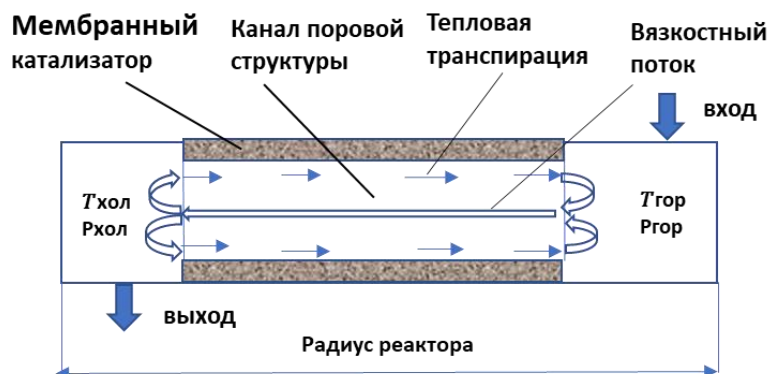


Рис.1. Тепловая транспирация и структура потоков в канале поровой структуры мембранного катализатора в условиях неизотермической диффузии Кнудсена в продольном сечении реактора.

Разность температур в мембранном реакторе может возникать в результате теплового эффекта реакции и свидетельствует о существовании градиента температуры в каналах поровой структуры мембранного катализатора, сообщающихся со смежными объемами реакционного пространства.

В последние десятилетия теория явления тепловой транспирации получила значительное развитие в связи с разработками различных микро-электро-механических систем (МЭМС), которые представляют собой миниатюрные устройства различного назначения. Среди этих устройств выделяется компрессор Кнудсена, который структурно (конструктивно) наиболее близок к реактору с мембранным катализатором. В обоих устройствах используется пористая диафрагма, разделяющая рабочее пространство на две части.

Разность температур в смежных частях рабочего пространства обоих устройств инициирует в каналах пористой диафрагмы (в том числе и мембранного катализатора) необычный перенос молекул из объема с низкими значениями температуры и давления в объем с более высокой температурой и давлением (см. рис.1) Этот перенос в каналах пористой структуры происходит в отсутствии механических элементов, побуждающих движение. При установлении стационарных условий в поровых каналах диафрагмы

образуются микро циркуляционные контуры. Особенность этих циркуляционных контуров состоит в том, что они являются энергетически сопряженными. Кроме того, обе ветви циркуляционного контура подчиняются разным законам: тепловая транспирация управляется законом Больцмана (закон разреженных или идеальных газов), а другая ветвь (вязкостный поток) – закону Дарси, который относится к динамике сплошных сред. При этом градиент температур на стенке каналов играет роль пускового механизма. В общем случае, интенсивность транспорта в каналах будет определяться средней температурой в пристеночном слое газа и характеристиками поровой структуры диафрагмы.

Применение кинетического метода к мембранным катализаторам в сочетании с теорией тепловой транспирации позволило объяснить преимущества мембранного катализатора, такие как увеличение константы скорости на порядок, значительное снижение температуры реакции и гидравлического сопротивления, например, в режиме контактора в процессе УКМ, изменение механизма углекислотной конверсии метана и другие необычные факты, установленные экспериментально [5,6]. В условиях существования тепловой транспирации мембранный реактор можно рассматривать, как каскад микро реакторов идеального смешения, объясняя наблюдаемую интенсификации каталитического процесса.

Литература:

1. Pina M.P., Menendez M., Santamaria J.// *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (1996) 19- 27
2. Цодиков М. В., Тепляков В. В., Федотов А. С., Козицына Н. Ю., Бычков В. Ю., Корчак В. Н., Мусеев И. И.// *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2011, № 1, с. 54-61
3. Александров А. В., Гаврилова Н. Н., Кислов В. Р., Скудин В. В.// *Мембраны и мембранные технологии*. 2017, том 7, № 4, с. 293–302
4. Karniadakis G., Beskok A., Aluru N. *Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation*.// Springer Science+Business Media, 2005, 817 pp.
5. Gavrilova N.N., Gubin S.A., Myachina M.A., Skudin V.V.// *Membranes* **2021**, 11, 497-514
6. Gavrilova, N.N., Gubin, S.A., Myachina, M.A., Sapunov, V.N., Skudin, V.// *Membranes* **2022**, 12, 136 – 155.

ИНЖЕНЕРНАЯ АППРОКСИМАЦИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ГЛОБУЛЯРНОЙ МЕМБРАНЫ

Д.Ю.Ханукаева

*Российский Государственный Университет нефти и газа (Национальный
Исследовательский Университет) имени И.М.Губкина, Москва*

Гидродинамические модели мембран, как глобулярных, так и волокнистых, хорошо развиты в рамках ячеечного подхода Хаппеля и Бреннера не только для течений Ньютоновских жидкостей, но и для микрополярных, т.е. жидкостей с внутренней наноструктурой. Известны аналитические решения задач обтекания цилиндрических и сферических ячеек с проницаемыми, непроницаемыми и композитными ядрами. На основе этих решений вычислены гидродинамические проницаемости мембран как функции параметров, характеризующих мембрану и ее структуру, а также фильтрующуюся жидкость. Тем не менее, упомянутые решения и выражения для гидродинамической проницаемости столь громоздки, что их невозможно ни показать, ни, тем более, передать инженерам и экспериментаторам для проведения оценок этих величин для реальных мембран. В данной работе предпринята попытка выразить гидродинамическую проницаемость глобулярной мембраны приближенно в виде суперпозиции простых зависимостей от определяющих параметров задачи: пористости мембраны как целого, проницаемости и толщины пористого слоя, присутствующего в каждой ячейке, а также параметров микрополярной жидкости. Причем зависимости для Ньютоновской жидкости получаются как предельные случаи выражений для полярной жидкости.

Классическая сферическая ячейка состоит из твердого ядра радиуса $\tilde{b}$ и концентрической жидкой оболочки радиуса $\tilde{c}$. Толщина жидкой оболочки выбирается таким образом, чтобы ее относительный объем в ячейке равнялся пористости мембраны как целого γ . Гидродинамическая проницаемость мембраны, составленной из таких ячеек, - L_{11} зависит лишь от пористости γ и специфики постановки граничных условий при обтекании данной ячейки. Причем известно, что влияние граничных условий на гидродинамическую проницаемость мембраны много меньше влияния ее пористости. Пренебрегая зависимостью от специфики граничных условий, приближенно гидродинамическую проницаемость можно выразить как

$$L_{11}app(\gamma) = \frac{\gamma^3}{45(1-\gamma)^{1.6}}, \quad (1)$$

что представляет собой формулу Козени-Кармана с подправленными показателями степени, соответствующими наилучшему в смысле наименьших квадратов приближению точных теоретических зависимостей.

Если ядро ячейки является пористым, то его пористость и проницаемость $\tilde{k}$ фигурируют в задаче в виде двух дополнительных параметров. Анализ решения показал, что его зависимость от проницаемости существенно превосходит зависимость от пористости. Поэтому в приближенной формуле для гидродинамической проницаемости мембраны с пористыми ядрами ячеек зависимостью от их пористости можно пренебречь, а зависимость от параметра $\sigma = \tilde{b} / \sqrt{\tilde{k}}$ и пористости мембраны как целого γ представляется в виде

$$L_{11}app - por(\gamma, \sigma) = L_{11}app(\gamma) + \frac{1}{\sigma^2(1-\gamma)}. \quad (2)$$

В композитной сферической ячейке ядро состоит из непроницаемой части радиуса $\tilde{a}$ и пористого слоя толщины $\tilde{b} - \tilde{a}$. Поэтому задача и решение приобретают еще один безразмерный параметр – относительную толщину пористого слоя ячейки: $(\tilde{b} - \tilde{a}) / \tilde{b} = 1 - \ell$, где $\ell = \tilde{a} / \tilde{b}$ представляет собой безразмерную координату твердо-пористой межфазной поверхности. Приближенное выражение для гидродинамической проницаемости мембраны, представленной композитными ячейками, получено в виде

$$L_{11}app - comp(\gamma, \sigma, \ell) = L_{11}app(\gamma) + \frac{(1 + 0.03\sigma^{1.6})(1 - \ell^{1+0.4\sigma})}{(\sigma^2 + 6\ell)(1-\gamma)}. \quad (3)$$

Следует отметить тот факт, что учет наноструктуры жидкости в задачах фильтрации имеет особо важное значение, ибо течение происходит в сильно стесненных условиях. При этом специфика взаимодействия структуры жидкости и структуры материала определяется не только свойствами последнего, но и особенностями самой жидкости. Попытка учесть этот факт предпринята в рамках модели микрополярной жидкости, элементы которой движутся не только поступательно, но еще и вращаются. Такая жидкость обладает несколькими видами вязкости, которые в целом замедляют фильтрацию. Задача обтекания ячейки

микрополярной жидкостью содержит дополнительные параметры, включающие данные вязкости. Аппроксимационные формулы для гидродинамической проницаемости мембраны в случае микрополярного фильтрата получены в работе [1].

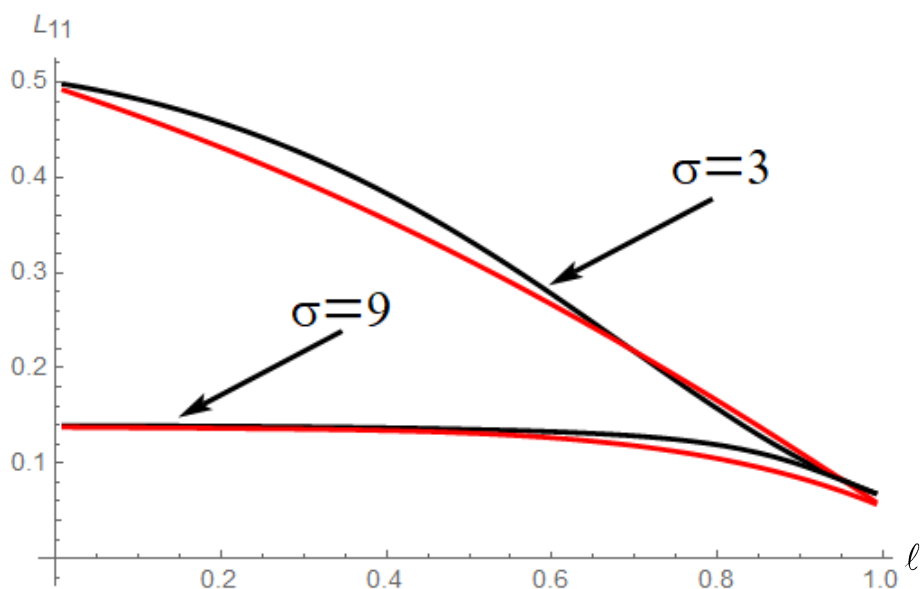


Рис.1 Теоретические (черные) и аппроксимационные (красные) кривые зависимости гидродинамической проницаемости мембраны от положения границы твердого и пористого слоев ядра ячейки при различных значениях σ .

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №20-19-00670).

Литература:

1. Khanukaeva D.Yu. Approximation of the hydrodynamic permeability for globular-structured membranes. Part II: The micropolar filtrate // *Mech. Mat.* 2021. 157(1), 103829.

Секция «Фильтрация»

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

А.В. Бильдюкевич

¹*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск,
Республика Беларусь*

Одной из масштабных областей использования полуволоконных (ПВ) мембран и аппаратов на их основе является очистка природных, коммунальных и технических вод различного происхождения в режиме тупиковой (dead-end) ультрафильтрации. Однако следует отметить, что полимерные мембраны склонны к уплотнению под действием рабочего давления и отличаются высокой чувствительностью к определенным видам загрязнений.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование уплотнения и засорения полуволоконных мембран на основе полисульфона, полиэфирсульфона и сополимера акрилонитрила (таблица) в процессе очистки воды в режиме тупиковой ультрафильтрации.

Таблица. Характеристики разработанных полуволоконных мембран и серийно выпускаемых аналогов

Марка мембраны	Изготовитель	Материал	$\theta, ^\circ$	J_0^* , л/м ² ч	R^{**} , %	J/J_0
ПС-ПВ-100	ИФОХ НАН Беларуси	Гидрофизированный полисульфон	49	430	52±3	0,63
ПЭС	ИФОХ НАН Беларуси	полиэфирсульфон	64	600	72,5	0,43
ПЭС+Synp	ИФОХ НАН Беларуси	Полиэфирсульфон, модифицированный Synperonic F108	42-47	640	49-74	0,50
ПАН	ИФОХ НАН Беларуси	Сополимер акрилонитрила	40-42	580-600	28	0,83
-	Inge	полиэфирсульфон	38-45	950-1070	25	0,76
-	Norit	полиэфирсульфон	48	775	7	0,47

*начальная производительность по дистиллированной воде, ** коэффициент задерживания (R) по 0,3% раствору поливинилпирролидона марки К-30 (ПВП К-30).

Экспериментальная процедура включала исследование уплотнения мембран при фильтрации чистой воды, очистку воды из поверхностного источника (р. Свислочь) и оценку устойчивости мембран к загрязнению.

Структура мембран в поперечном сечении представлена на рис.1. Мембраны имеют ярко выраженную анизотропную структуру: в канале волокна расположен тонкий селективный слой (скин-слой), за которым следуют пенообразный переходный слой и высокопористый дренажный. Дренажный слой представляет собой либо пеновидную матрицу (Inge, Norit), либо пронизан большим количеством пальцеобразных вакуолей (макровоидов).

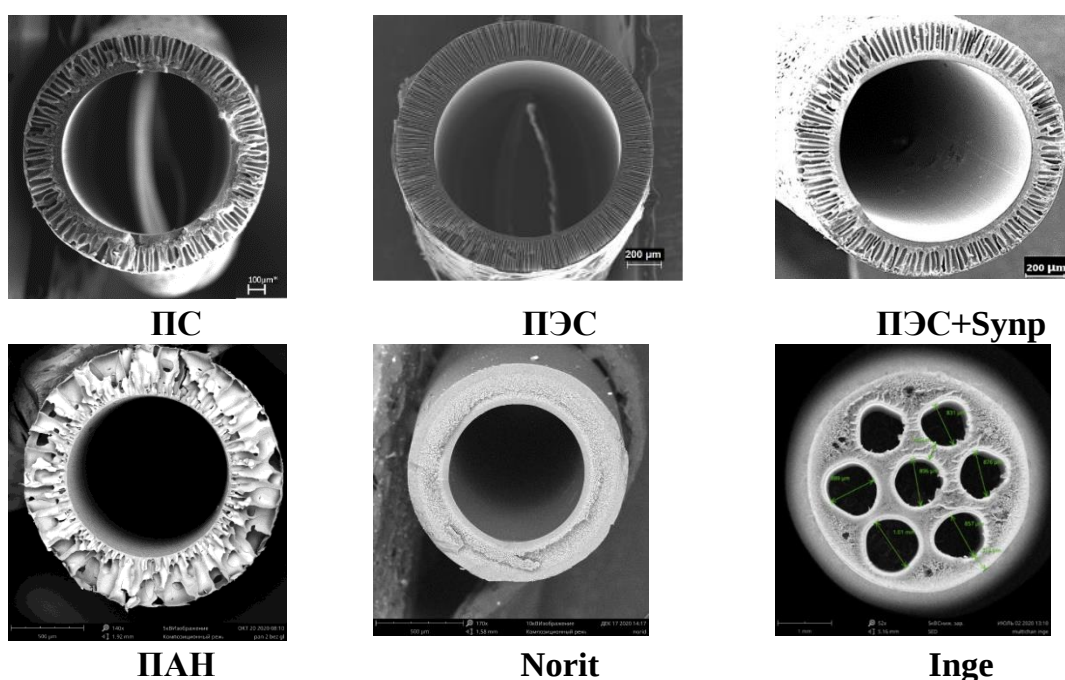


Рис.1 Микрофотографии поперечных сколов ПВ мембран

Результаты оценки уплотнения мембран (J/J_0 - отношение потоков чистой воды в стационарном режиме к потоку в начальный момент времени при $P = 1$ атм) приведены в таблице. Несмотря на то, что процесс реализуется при относительно низких значениях трансмембранного давления для всех типов мембран характерно уменьшению их производительности по чистой воде из-за механической деформации. Степень уплотнения максимальна в случае мембран Norit, ПЭС и ПЭС+Synp и минимальна в случае мембраны ПАН. Исследуемые мембраны существенно различаются по селективности по отношению к ПВП К-30. Наиболее крупнопористой мембраной является Norit, мембраны на основе

ПАН и Inge имеют близкие значения коэффициента задерживания и максимальным задерживанием характеризуются мембраны из ПЭС и гидрофилизированного ПС. Зависимость производительности ПВ мембран от времени фильтрации воды из реки Свислочь в тупиковом режиме представлена на рис.2. Анализ полученных результатов показал следующее.

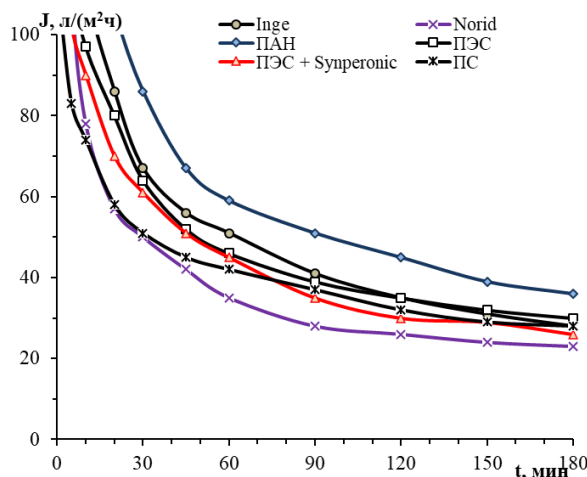


Рис.2 – Производительность полуволоконных мембран при фильтрации воды из реки Свислочь в тупиковом режиме. Рабочее давление – 0,4 атм.

Максимальная производительность в заданном временном интервале зафиксирована для мембраны ПАН, а минимальная – для мембраны Norit, остальные мембраны занимают промежуточное положение. Как правило, в процессе эксплуатации регенерация мембран обратной промывкой осуществляется с интервалом от 30 до 60 минут. При среднем интервале между промывками 45 минут производительность мембран ПАН, Inge и ПЭС в конце цикла составляет 67, 56, и 51 л/м²ч соответственно. Восстановление проницаемости мембран после фильтрации речной воды (FRR, flux recovery ratio) для этих мембран составила 87, 86 и 55%. Аналогичные результаты получены при очистке производственных конденсатов крахмального производства, характеризующихся высоким содержанием общего органического углерода (ТОС = 140-150 мг/л), при этом значения FRR для мембран ПАН, Inge и ПЭС составили 78, 47 и 52% соответственно.

СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДНЫЕ ОКСИДЫ КАК МОДИФИАТОРЫ ДЛЯ ДИФФУЗИОННЫХ МЕМБРАН

А.Ю.Пулялина¹, В.А.Ростовцева¹, И.И. Файков¹, Г.А.Полоцкая^{1,2}

¹*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,*

Санкт-Петербург

²*ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

В последнее время слоистые перовскиты оксидного типа привлекают значительное внимание в качестве компонентов композиционных материалов. Слоистый перовскит оксида типа $K_2La_2Ti_3O_{10}$ был использован в качестве модификатора мембраны из полиамидимида Torlon®, что привело к формированию мембраны несимметричной структуры и улучшению транспортных свойств при первапарации смеси этанол–этилацетат [1]. Анализ опубликованных работ по исследованию полиэфиримида Ultem® (ПЭИ) в качестве диффузионных мембран для первапарации и газоразделения показал, что данный материал обладает высокой селективностью при низком уровне проницаемости. Для улучшения транспортных свойств в настоящей работе проведена модификация ПЭИ с использованием слоистого перовскитоподобного оксида $La_{0.85}Yb_{0.15}AlO_3$ (LYA). Созданы новые композиты путем включения 1 и 2 мас.% перовскита LYA в матрицу полиэфиримида Ultem® (ПЭИ); композиты ПЭИ/LYA использовали для формирования плотных пленочных мембран. Цель работы - изучение структуры, физико-химических и транспортных свойств композитов ПЭИ/LYA в процессах газоразделения и первапарации.

Характер структурных изменений в пленках ПЭИ, модифицированных LYA, оценивали по изменению плотности, а также с использованием методов рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии в комбинации с энергодисперсионным анализом элементного состава. Показано, что мембраны ПЭИ/LYA обладают двухслойной структурой, содержащей тонкий слой, сильно обогащенный LYA (~5 мкм), который органично связан с основой из чистого ПЭИ (~40 мкм). Уменьшение краевых углов смачивания для воды и этиленгликоля на поверхности мембран, обогащенной LYA, свидетельствует о гидрофилизации ПЭИ/LYA мембран.

Среди задач первапарации по разделению смеси полярная/неполярная жидкости была выбрана смесь метанол – циклогексан, имеющая точку гетероазеотропного

состава (37.2 мас.% метанол и 62.8 мас.% циклогексана при 20 °С). Транспортные свойства PEI/LYA композитов при первапарации метанол–циклогексан обусловлены высокой сорбцией метанола. При введении добавок LYA увеличивается производительность мембран и уменьшается фактор разделения ($\alpha_{MeOH/CГ}$), что связано с повышением степени равновесной сорбции метанола и циклогексана в ПЭИ/LYA мембранах. Максимальная величина индекса первапарационного разделения получена для ПЭИ/LYA(2%) мембраны.

Газоразделительные свойства мембран ПЭИ/LYA, содержащих 0, 1 и 2 мас.% LYA, определяли путем измерения проницаемости индивидуальных газов H_2 , O_2 и N_2 . Коэффициенты проницаемости уменьшаются для всех газов при увеличении содержания LYA в мембране, что коррелирует с повышением плотности и уменьшением свободного объема соответствующих композитов. Идеальная селективность разделения газовых пар H_2/N_2 и O_2/N_2 увеличивается с ростом содержания LYA в мембране.

Таким образом, показана перспективность использования слоистых перовскитоподобных оксидов в качестве модификаторов полимерных мембран с целью увеличения эффективности процессов первапарации и газоразделения, что открывает новые возможности для изучения подобных композитных материалов в мембранных процессах.

Литература:

1. Pulyalina A., Rostovtseva V., Minich I., Silyukov O., Toikka M., Saprykina N., Polotskaya G.// Symmetry, 2020, V. 12, P.1142–1151.

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-79-10116. Авторы работы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», РЦ «Криогенный отдел», РЦ «Методы анализа состава веществ», РЦ «Вычислительный центр», Междисциплинарный РЦ по направлению «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники».

НОВЫЕ ЭКСПРЕСС-МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ МЕМБРАН

Т.С. Анохина, И.Л. Борисов, В.П. Василевский, А. В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва

Большинство промышленных полимерных мембран, которые сегодня широко применяются в процессах очистки воды, разделения газов и выделения целевых компонентов, представляют собой полупроницаемые полимерные пленки или полые волокна толщиной стенки меньше 500 мкм (половина миллиметра). Эксплуатационные и разделительные свойства таких мембран определяются не только природой полимерного материала, но и пористой структурой мембраны, которая формируется в процессе ее получения вследствие осаждения полимерного раствора нерастворителем. Прежде чем применить мембрану необходимо провести комплекс исследований, включающий ряд стадий: 1) выбор полимерного материала; 2) подбор оптимального состава формовочного раствора (концентрация, растворитель, добавка, нерастворитель); 3) получение самой мембраны на многофункциональном исследовательском лабораторном комплексе; 4) исследование структуры, механических свойств и производительности с помощью дорогостоящего оборудования, и пилотных установок. Для этого в лабораторных условиях при варьировании любого из компонентов формовочной смеси готовят большие объемы растворов (50 – 300 мл в зависимости от конфигурации мембраны), из которых получают мембраны (от метра и до сотен метров) и каждую исследуют с точки зрения пористой структуры и транспорта разделяемых компонентов. В настоящей работе представлены новые экспресс-методы исследования возможности применения полимерных материалов для получения полимерных мембран, подбора оптимальных составов формовочного раствора и условий формования и предварительной оценки морфологии, механических и мембранных свойств [1, 2].

Один из новых экспресс-методов разработан в ИНХС РАН для определения скорости осаждения полимерного раствора в “ограниченном” слое

[1]. Метод заключается в визуализации процесса получения мембраны с помощью оптического микроскопа и видео камеры (Рис. 1).

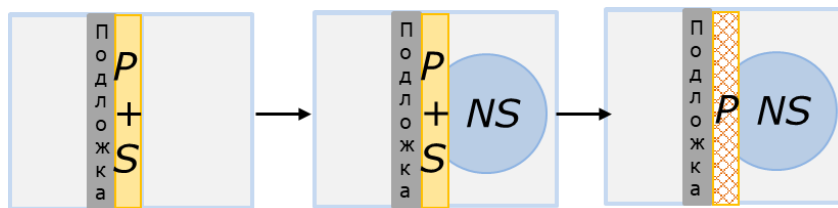


Рис. 1. Новый метод исследования кинетики в “ограниченном” слое.

Это позволяет определить не только скорость осаждения полимерного раствора, но и оценить пористую структуру и транспортные характеристики будущей мембраны. Кроме того, определение времени осаждения полимерного раствора дает возможность подобрать высоту воздушного зазора в “сухо-мокром” методе и длину осадительной ванны в “мокром” методе формирования мембраны.

Другой экспресс-метод основан на применении нового автоматического манипулятора (Рис. 2) для получения экспериментальных мини-образцов полволоконных мембран, которые используют для исследования морфологии, механических, транспортных и разделительных характеристик [2]. Применение автоматического манипулятора позволяет в 15 раз сократить время формирования экспериментальных образцов по сравнению с многофункциональным научно-исследовательским лабораторным комплексом. С точки зрения потребления компонентов литейного раствора, манипулятор снижает стоимость процесса в 30 раз и расход воды на осаждение и промывку в 8000 раз.

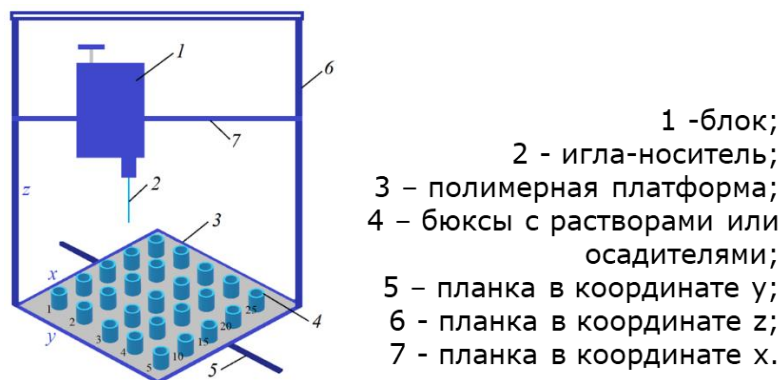


Рис. 2. Новый манипулятор для получения тестовых образцов полых волокон

С помощью новых экспресс-методов были проведены исследования полиамидной кислоты (ПАК) для получения нерастворимых термостойких полиимидов (ПИ) совместно с ИВС РАН, поли- (о-аминофенилен) нафтоиленимидов (ПАНИ-О) и лестничного полифенилсилсесквиоксана (ЕТО-213) совместно с ИНЭОС РАН, а также коммерческих полимеров полисульфон (ПСФ), полифениленсульфон (ПФСФ), полиакрилонитрил (ПАН).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература:

1. Anokhina, T. Phase Separation within a Thin Layer of Polymer Solution as Prompt Technique to Predict Membrane Morphology and Transport Properties / T. Anokhina, I.Borisov, A.Yushkin, G.Vaganov, A.Didenko, A.Volkov // Polymers. – 2020. – Vol. 12 №12. – P. 2785.
2. Anokhina, T. Express Method of Preparation of Hollow Fiber Membrane Samples for Spinning Solution Optimization: Polysulfone as Example / T. Anokhina, A.Raeva, S.Makaev, I.Borisov, V.Vasilevsky, A.Volkov // Membranes. – 2021. – Vol. 11 №6 – P. 396.

НОВЫЕ ГИДРОФОБНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Т.А. Глевицкая¹, А.В. Бильдюкевич¹, Т.В. Плиско¹, Е.С. Любимова¹, Е.Е. Шумская²,
А.А. Рогачёв², А.М. Михалко³, Г.Б. Мельникова⁴

¹ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», Минск

²ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», Минск

³УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель

⁴ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси», Минск

В последние годы проблема загрязнения сточных вод нефтепродуктами (углеводородами нефти, мазутом, маслами и их примесями) приобретает все большую остроту и актуальность [1,2]. Традиционные методы очистки сточных вод, такие как флотация, отстаивание и коагуляция не удовлетворяют возросшим требованиям по обеспечению степени очистки сточных вод от данных загрязняющих веществ. Все активнее ведутся научные исследования, направленные на использование ультрафильтрации для доочистки сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов. В частности, считается, что направленная гидрофобизация селективного слоя полимерных мембран способствует эффективной очистке сточных вод от нефтепродуктов вследствие специфического взаимодействия между мембраной и компонентами эмульсии [1,3].

Метод низкоэнергетического электронно-лучевого напыления был применен для направленной гидрофобизации селективной поверхности ультрафильтрационных мембран на основе полисульфона (ПС-300, производства ИФОХ НАН Беларуси). В качестве материалов мишеней для улучшения гидрофобных свойств исходных ультрафильтрационных мембран использовали политетрафторэтилен (ПТФЭ), уровень вакуума в камере – 4×10^{-3} Па, среднее расстояние между электронной пушкой и мишенью – 150 мм, плотность тока 0,01–0,03 А/см², энергия генерируемых частиц – 800–1600 эВ. Толщина (L) напыляемого слоя ПТФЭ контролировалась микровесами и составляла 45, 660 и 1350 нм, что также было подтверждено результатами СЭМ, представленными на рис.1.

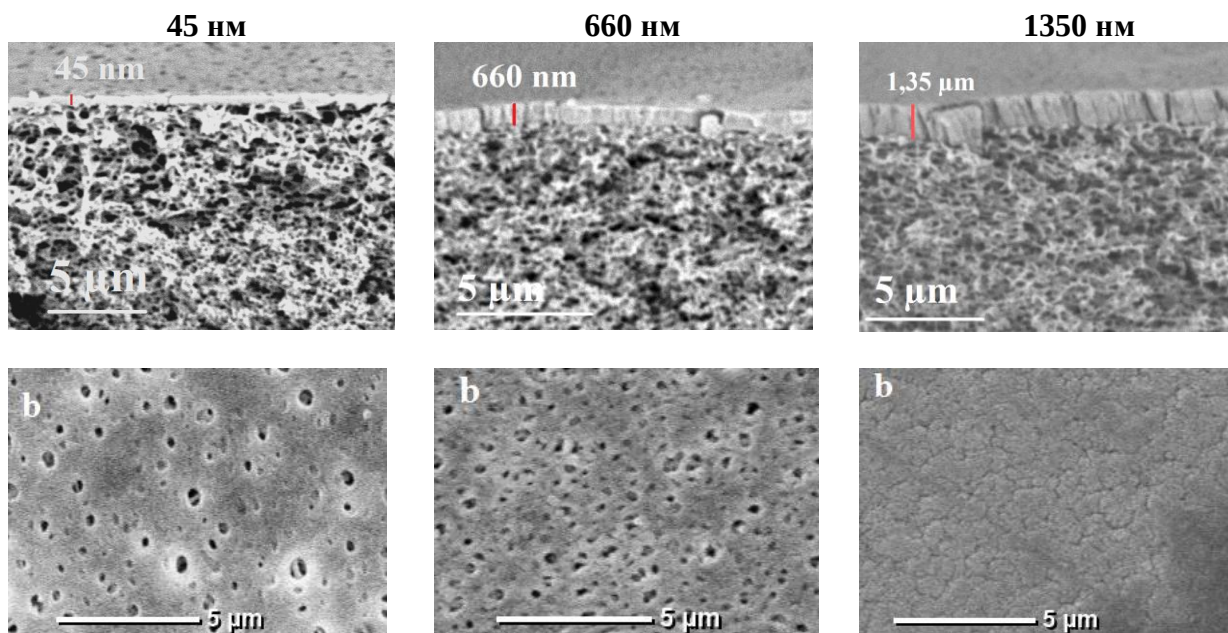


Рисунок 1. Электронные микрофотографии скола (а) и селективного слоя (б) ПС-300 мембран, модифицированных ПТФЭ

Предложенный метод модификации мембран способствовал повышению гидрофобности (регистировалось увеличение контактного угла смачивания с 56 до 90 – 115°) и снижению шероховатости селективной поверхности мембран (R_a и R_q уменьшились с 34 до 19 – 26 нм и с 58 до 24 – 40 нм соответственно).

Установлено, что модификация мембран ПТФЭ приводит к существенному снижению удельной производительности мембран по дистиллированной воде с 800 до 2 – 17 (л/м²ч атм). Тем не менее, при ультрафильтрации эмульгированных растворов нефтепродуктов ($2,0\%$ раствора смазочно-охлаждающей жидкости СОЖ ВИТТОЛ-297) как исходная, так и модифицированные мембраны характеризуются сопоставимыми значениями производительности – $2,0$ – $12,9$ л/м²ч в зависимости от толщины модифицирующего слоя и рабочего давления, рис.2а. При этом модифицированные мембраны обеспечивают более эффективную очистку воды от эмульгированных нефтепродуктов. Коэффициент задерживания СОЖ ($R_{\text{СОЖ}}$) для модифицированных мембран составлял 60 – 95% , в то время как для исходных ПС-300 мембран находился в диапазоне значений 14 – 16% (рис. 2 б). С увеличением толщины модифицирующего ПТФЭ слоя отмечался рост значений $R_{\text{СОЖ}}$: максимальные значения $R_{\text{СОЖ}}$ (93 – 95%) зарегистрированы для композиционных мембран с толщиной ПТФЭ слоя 1350 нм. Увеличение трансмембранного давления, напротив, приводило к постепенному снижению селективности гидрофобных мембран: так для толщины

модифицирующего ПТФЭ слоя 45 нм повышение давления с 2 до 5 атм вызывало снижение $R_{\text{COЖ}}$ с 81 до 60%.

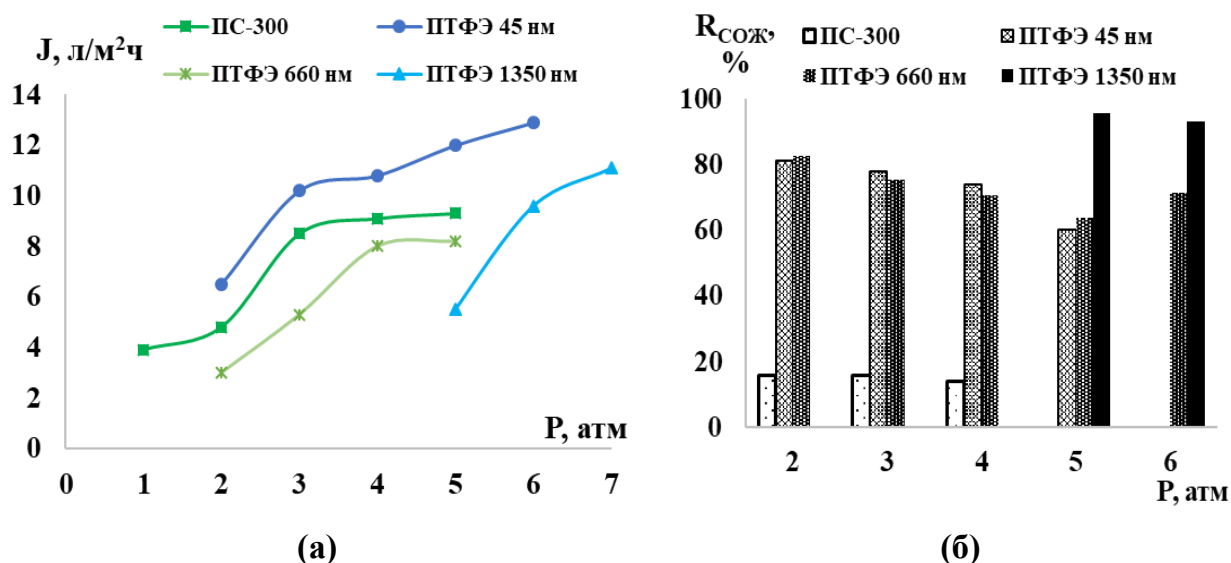


Рисунок 2. Влияние рабочего давления на производительность (а) и коэффициент задерживания мембран (б) при ультрафильтрации 2% растворов СОЖ

Исследования были выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X21M-009 от 01.07.2021г.).

Литература:

1. Rasouli S., Rezaei N., Hamed H., Zendejboudi S., Duan X.// Materials & Design, 2021, Vol. 204, P. 109599.
2. Zhang M., Wang C., Wang S., Li J.// Carbohydrate polymers, 2013, Vol. 97 (1), P.59-64.
3. Lopez-Torres D., Elosua C., Hernaez M., Goicoechea J., Arregui, F. J.// Applied Surface Science, 2015, Vol.351, P.1081-1086.

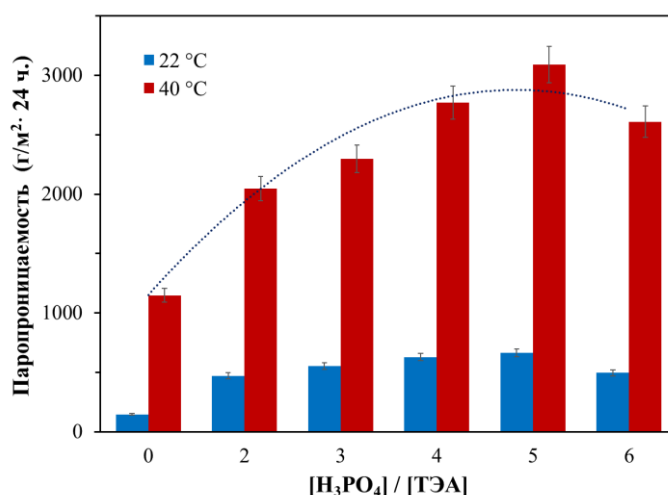
ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ

И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, И.Н. Закиров, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев,
А.В. Малыгин

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

Первапорация рассматривается как перспективная технология для разделения азеотропных смесей, термочувствительных соединений, органо-органических смесей, а также при удалении разбавленных органических соединений из сточных вод. По сравнению с традиционными технологиями разделения, такими как процессы дистилляции, экстракции и абсорбции первапорация имеет ряд преимуществ, такие как малая занимаемая площадь, безвредность для окружающей среды, простота и удобство использования. В данной работе в качестве первапорационных мембранных материалов для разделения смеси изопропанол/вода на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК) получены и исследованы фосфорорганические полиуретановые иономеры (АЭФК-ПУ) [1-2]. Синтез АЭФК основан на реакции этерификации *орто*-фосфорной кислоты (ОФК) триэтаноламином (ТЭА) и олигоэфигликолями.

Исследованы закономерности изменения паропроницаемости АЭФК-ПУ. В качестве олигоэфиргликолей при синтезе аминэфиров *орто*-фосфорной кислоты были использованы полиоксипропиленгликоль (ППГ, ММ=1000) и полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ, ММ=400). Было показано, что условия, способствующие кластеризации фосфат-анионов, обуславливают повышение значений коэффициента паропроницаемости АЭФК-ППГ-ПУ, получаемого с использованием полиоксипропиленгликоля. Однако, гидрофобность полиоксипропиленгликоля, окружающего кластеры, затрудняет продвижение воды сквозь полимерную матрицу. Благодаря гидрофильности полиоксиэтиленгликоля наиболее высокие значения паропроницаемости и первапорационных характеристик достигаются для АЭФК-ПУ, синтезированных с использованием ПЭГ (АЭФК-ПЭГ-ПУ). Установлено, что увеличение содержания ионогенных групп в структуре АЭФК приводит к заметному росту паропроницаемости получаемых на их основе полиуретановых пленочных материалов:



Паропроницаемость АЭФК-ПЭГ-ПУ, полученных при различном мольном избытке ОФК относительно ТЭА.

Повышение значений паропроницаемости сопровождается значительным ростом первапорационных характеристик АЭФК-ПУ :

Полиуретан	Содержание воды в пермеате, мас. %	Поток, г/м ² ч	Коэффициент разделения	PSI, г/м ² ч
Температура , 40 °С				
АЭФК-3-ППГ-ПУ	84.4	880	51	44
АЭФК-4-ППГ-ПУ	83.2	1021	49	49
АЭФК-5-ППГ-ПУ	82.8	1145	52	58.4
АЭФК-6-ППГ-ПУ	80.9	1250	45	52.8
АЭФК-3-ПЭГ-ПУ	96.4	653	151	98.0
АЭФК-4-ПЭГ-ПУ	96.3	805	148	118.3
АЭФК-5-ПЭГ-ПУ	90.9	2039	56	112.2
АЭФК-6-ПЭГ-ПУ	90.1	1580	65	101.1
Температура, 60 °С				
АЭФК-3-ППГ-ПУ	83.0	1800	28	48.6
АЭФК-4-ППГ-ПУ	82.0	2551	26	56.3
АЭФК-5-ППГ-ПУ	81.1	2655	24	74.3
АЭФК-6-ППГ-ПУ	79.1	2853	21	57.1
АЭФК-3-ПЭГ-ПУ	92.7	1859	72	132.0
АЭФК-4-ПЭГ-ПУ	92.6	2298	71	161.0
АЭФК-5-ПЭГ-ПУ	90.5	3734	54	197.9
АЭФК-6-ПЭГ-ПУ	89.2	2624	62	160.0

Значения паропроницаемости и поток заметно возрастают с повышением содержания в полученных полиуретанах ионогенных групп. Увеличение количества ионогенных фосфорнокислых групп достигалось путём повышения мольного избытка *орто*-фосфорной кислоты относительно триэтаноламина. Мольное соотношение

[ТЭА]:[ППГ/ПЭГ] при синтезе АЭФК во всех случаях было постоянным и составляло 6. Мольное же соотношение [ТЭА]:[ОФК] варьировалось в пределах 3÷6. В результате были получены соответствующие АЭФК-(3÷6)-ППГ-ПУ и АЭФК-(3÷6)-ПЭГ-ПУ.

Благодаря высокой прочности и термостабильности, АЭФК-ПЭГ-ПУ перспективны в качестве мембранных материалов для первапорационного разделения смесей изопропанол/вода.

Литература:

1. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // RSC Advance. 2019. Vol. 9. P. 18599-18608.
2. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, I.N. Zakirov, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // Polymer Science. Series A. 2020. Vol. 62. № 5. P. 337-349.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-19-00136.

РАЗРАБОТКА, ИЗУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ рН- и ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

Т. В. Плиско, Е. С. Бурть, А. В. Бильдюкевич

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Пористые полимерные мембраны, полученные методом инверсии фаз, обычно имеют фиксированный размер пор и селективность, что ограничивает их применение и способность к разделению сложных многокомпонентных смесей [1]. Размер пор и свойства стимул-чувствительных (“умных”) мембран могут обратимо изменяться при изменении параметров исходного раствора или внешней среды [2]. В состав “умных” мембран входят функциональные группы или высокомолекулярные соединения, способные обратимо изменять конформацию, фазовое состояние или физико-химические свойства в ответ на внешние раздражители (рН, температура, ионная сила, магнитное поле, свет, ультразвук, электрическое поле). Это открывает новые возможности для разработки мембран с повышенной селективностью, устойчивости к обрастанию, а также для придания мембранам дополнительных функций (контролируемое высвобождение лекарственных средств, сенсоры, разделение стереоизомеров, самоочищение) [1, 2].

Были разработаны динамические рН- и термочувствительные мембраны на основе сшитых сополимеров N-изопропилакриламида (NIPAM) и акриловой кислоты (AA) (поли(NIPAM-co-AA)) путем их иммобилизации в матрице сшитого поливинилового спирта (ПВС) или декстрана на поверхности пористой мембраны-подложки (капроновая мембрана для микрофильтрации и ультрафильтрационная мембрана ПС-300). Иммобилизацию слоя микрогелей на поверхности пористой мембраны-подложки осуществляли в режиме тупиковой ультрафильтрации при трансмембранном давлении 0.1 МПа.

Методом радикальной полимеризации были синтезированы сшитые сополимеры на основе N-изопропилакриламида (NIPAM) и акриловой кислоты, чувствительные к изменению рН и температуры. Состав синтезированных сополимеров были исследован методами элементного анализа и ИК-

спектроскопии. Соотношение объемов частиц сшитых микрогелей при $\text{pH}=10$ при 25°C и $\text{pH}=3$ при 50°C характеризует максимальное изменение объемов частиц сшитых микрогелей, обусловленное как чувствительностью к изменению pH среды, так и чувствительностью к изменению температуры. Показано, что это соотношение находится в диапазоне от 3.4 для поли(NIPAM) (обусловлено только термочувствительностью) до 179 для сополимера с мольной долей AA 60%. Высокие значения продемонстрировали сополимеры с мольной долей звеньев AA 15% (83.9), 30% (80.2), 50% (97.1), 70% (34.2), 20% (28.7), 40% (19.6).

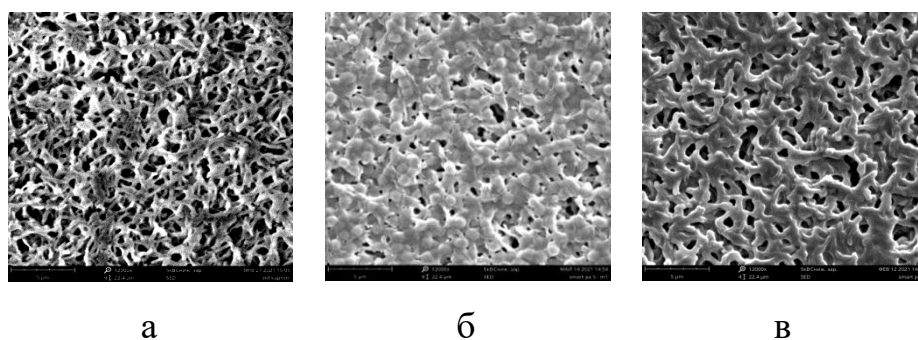


Рисунок 1. СЭМ-микрофотографии поверхности селективного слоя капроновой микрофильтрационной мембраны (а) и “умных” композиционных мембран на основе сшитых микрогелей поли(NIPAM) (б) поли(NIPAM-со-AA) A20 с мольной долей AA 20% (в).

Исследования структуры мембран методом сканирующей электронной микроскопии показали, что непрерывный сплошной слой микрогелей в матрице сшитого ПВС или декстрана на поверхности мембраны не образуется, а увеличение концентрации как микрогелей, так и ПВС приводит к перекрыванию пор селективного слоя мембраны-подложки, следствием чего является снижение удельной производительности мембраны (Рис. 1). Установлено, что разработанные “умные” композиционные мембраны проявляют крайне высокое сочетание термо- и pH -чувствительности, что связано с отсутствием жесткого каркаса у микрогелей, их мягкостью и эластичностью (Рис 2). Отношение удельных производительностей мембран по воде при $\text{pH}=3$ $T=50^\circ\text{C}$ и при $\text{pH}=10$ $T=25^\circ\text{C}$ составляет 1582 для мембраны с микрогелями поли(NIPAM-со-AA) с мольной долей AA 40%, 950 для мембраны с микрогелями с мольной долей AA 30% и 620 для мембраны с микрогелями с мольной долей AA 20% (Рис. 2).

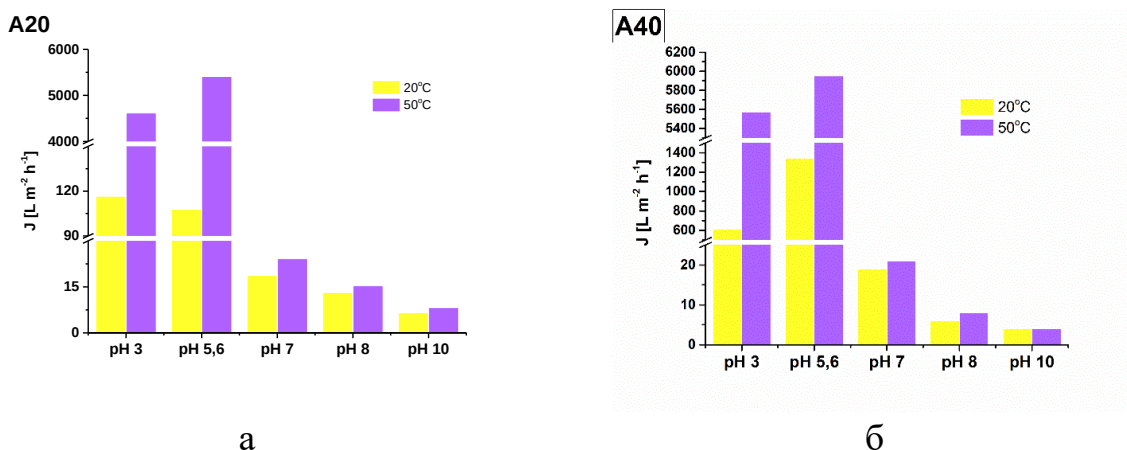


Рисунок 2. Зависимость удельной производительности мембран по воде от pH фильтруемой среды при температурах 25°C и 50°C, мольная доля звеньев AA в микрогелях, %: а – 20; б – 40.

Транспортные свойства разработанных мембран исследовали при фильтрации раствора человеческого сывороточного альбумина и иммуноглобулина человека при различных pH. Была выявлена высокая устойчивость к загрязнению и высокая эффективность отмывки в кислой среде разработанных “умных” мембран после фильтрации белков при различных pH, эмульсий смазочно-охлаждающих жидкостей, раствора гуминовых кислот, отходов крахмального производства

Исследования были выполнены при финансовой поддержке БРФФИ (проект № X22M-082).

Литература:

1. H. Liu, X. Zhao, N. Jia, A. Sotto, Y. Zhao, J. Shen, C. Gao, Bart van der Bruggen // J. Mater. Chem A, 6 (2018) 11874-11883.
2. K. Dutta, S. De // J. Mater. Chem. A 5, (2017) 22095–22112.

РАЗРАБОТКА МЕМБРАН, МЕМБРАННЫХ МОДУЛЕЙ И ЛИНИЙ ИХ ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СРЕД

А.В. Лойко¹, А.Н. Ильяшенко¹, А.М. Бланко-Педрахон², Г.Г. Каграманов³

¹ООО «Группа 7», Москва

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

³ООО «Мембраника», Москва

Цель данной работы – создание полуволоконных мембран, мембранных модулей и линий их производства для эффективного разделения жидких и газовых смесей, а также разработка установок с использованием созданных мембран и мембранных модулей для реализации программы импортозамещения.

Разработана технология высокопроницаемых мембран и мембранных модулей для разделения жидких и газовых сред с участием инновационного предприятия ООО «Мембраника» при РХТУ им. Д.И. Менделеева и группой компаний ООО «7 Технологий».

Газоразделительные полуволоконные полимерные мембраны и мембранные модули оптимизированы под задачи разделения воздуха с получением обогащенного азотом потока для использования в авиации, для установок пожаротушения, для хранения сельхозпродукции. Мембранные модули разработаны по заказу ОАО «Гелиймаш», успешно прошли испытания и внедрены в производство. Разработана полуволоконная ассиметричная мембрана и модуль на ее основе и проведены испытания пилотной установки выделения гелия из природного газа (на Ковыктнском ГКМ).

Для разделения жидкостей с целью получения питьевой воды, для крупных водоканалов, сверхчистой воды для энергетики и медицины, обессоливании морской воды разработаны, изготовлены и испытаны ультрафильтрационные полуволоконные мембраны с губчатой и пальцевидной структурой пор. Внешний диаметр полых волокон составляет 1,0 – 1,1 мм. На данной стадии происходит удаление из воды дисперсных частиц с отсечкой по молекулярной массе от 100 до 150 кДа.

Таблица 1. Технические характеристики полученных УФ мембран

Наименование	Губчатая структура	Пальцевидная структура
Размер пор, нм	35-40	20-25
Отсечка по молекулярной массе, кДа	140	100
Удельная производительность (при 25 °С на дистиллированной воде), л/м ² · ч · атм	1000-1200	420-550

Основная задача при очистке питьевой воды – удаление микроорганизмов. Проведенный институтом микробиологии им. С.Н. Виноградского бак-посев показывает, что разработанные нами мембраны задерживают 99,99998% микроорганизмов. При этом они эффективны даже в отношении хлор-толерантных бактерий и вирусов (например, гепатит).



Рисунок 1. Результаты исследования УФ мембран в институте им. С.Н. Виноградского

УФ мембраны и мембранные модули для разделения жидкой среды успешно были реализованы на таких проектах, как ТЭЦ МОСЭНЕРГО, ОАО «Белая Дача» на стадии очистки воды (2400 м³/сут).



Рисунок 2. Примеры разработанных мембранных модулей

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ РУЛОННЫХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕМБРАНОЙ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Дзюбенко В.Г., Парилова О.Ф., Вдовин П.А., Бородастов А.К.

АО «РМ Нанотех»

В докладе представлена информация по опыту эксплуатации рулонных обратноосмотических элементов с модифицированной мембраной за последние 4 года, показывающая, что установки с использованием отечественных мембранных элементов, работают с технологическими показателями аналогичными установкам, работающих с импортными элементами. Селективность и производительность полностью идентичны у отечественных и импортных элементов, а частота промывки и гидравлическое сопротивление отечественных элементов лучше, чем у импортных.

Дополнительно приведена информация по сопоставлению данных, полученных с использованием расчетной программы NanotechROCAD, с реальными данными с объектов. Показано, что расхождение расчетных и фактических данных существенно менее 10%, что позволяет с высокой степенью надежности рассчитывать установки обратного осмоса с использованием отечественных мембранных элементов, а также прогнозировать возможность замены импортных элементов на отечественные.

ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОЕКТИРОВАНИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

А.В. Маркелов¹, С.В. Федосов², Ю.В. Осадчий³, А.В. Соколов¹

¹*Ярославский государственный технический университет, Ярославль*

²*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва*

³*Ивановский государственный политехнический университет, Иваново*

Отработанные моторные масла относятся к самым распространенным видам отходов подвижного состава автотранспорта, строительных и дорожных машин [1].

Комплексная очистка отработанных моторных масел представляет собой сложную научную задачу, которая может быть решена только сочетанием традиционных методов очистки с баромембранными. К одному из мембранных способов разделения отработанных масел относится ультрафильтрация, применение которой характеризуется высокой эффективностью.

Для применения данной технологии очистки потребовалось разработать ряд инновационных решений [2, 3], в основном связанных с наличием в отработанных маслах компонентов, отрицательно влияющих на нормальное функционирование мембран, поиска способов предварительной обработки исходных растворов перед подачей на мембранные аппараты и методов регенерации мембранных элементов от осадков, образующихся в процессе очистки ОМ.

Научно-исследовательские работы, необходимые для выдачи исходных данных, проводились на испытательных стендах, включающих проточную мембранную трубчатую ячейку, имитирующую промышленный аппарат.

Основными результатами этого этапа работы являлись:

- выбор мембран для очистки отработанных масел [4];
- оценка изменения проницаемости и селективности мембран;
- оценка влияния коагуляции на качество пермеата;

- нахождение способа предварительной обработки ОМ с целью удаления компонентов, отрицательно влияющих на работу мембран.

Данные исследований легли в основу расчета промышленной схемы узла ультрафильтрационной очистки отработанных масел и определение коэффициентов масштабного перехода не потребовалось.

Завершающим этапом НИОКР явилось определение рекомендаций по регенерации мембран от загрязнений.

Финансирование: *Работа выполнена на средства гранта по договору 3642ГСИ/60673 от 06.08.2020 Федерального государственного бюджетного учреждения "Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере".*

Литература

1. Волкова А.В. Рынок отходов производства и потребления. // М.: НИУ Высшая школа экономики, 2018. 87 с.
2. Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е., Маркелова О.А. // Строительные материалы, 2018, № 7. С. 68-70.
3. Заключительный НТО. Разработка технологического процесса и составных частей опытной установки по изготовлению базового сырья и получению прототипов пластичных смазочных материалов из отработанных масел. (№ госрегистрации АААА-А20-120083190014-5) / ООО «Ультрапор». // Иваново, 2021. 141 с.
4. Федосов С.В., Блиничев В.Н., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология, 2015, Т. 58 № 8. С. 79-82.

**NOVEL ULTRAFILTRATION MEMBRANES BASED ON
POLYACRYLONITRILE MODIFIED WITH TITANIUM DIOXIDE FOR
ENHANCED ANTIFOULING PERFORMANCE IN WATER TREATMENT**

**A.V. Penkova^{1,2}, M.E. Dmitrenko^{1,2}, A.A. Zolotarev^{1,2}, A.I. Kuzminova^{1,2}, D.A. Markelov^{1,2},
K.S. Burts³, T.V. Plisko³, A.V. Bildyukevich³**

¹*St. Petersburg State University, St. Petersburg*

²*Sirius University, township Sirius*

³*Institute of Physical Organic Chemistry, Minsk*

Nowadays, membrane processes play an important role in society due to its unique characteristics such as low power consumption, environmental friendliness, waste-free and compactness of equipment. The rapid development of membrane technology requires the search for membrane materials with desired properties and long lifetimes. Especially it is important for the most used membrane process - ultrafiltration, in which porous membranes are used to filter various industrially significant mixtures.

Polyacrylonitrile (PAN) is one of the most commonly used polymers for ultrafiltration membranes. The widespread use of PAN is associated with its advantages such as high thermal and chemical stability, resistance in non-polar and low-polarity organic solvents, as well as low cost. Ultrafiltration membranes based on PAN have found wide industrial application in biotechnology, medicine, textile industry, wastewater treatment. The main disadvantage of PAN membranes is a decreased filtration productivity due to the membrane fouling. To prevent contamination of ultrafiltration membranes, novel membranes based on PAN with improved transport, antifouling properties and photocatalytic activity were developed for water treatment by the modification with titanium oxide (TiO₂).

The modification with TiO₂ of porous PAN membranes was achieved by several approaches: (1) *ex situ* method by the introduction of preformed TiO₂ micro- or nanoparticles into the PAN casting solution; (2) *in situ* method – the formation of TiO₂ particles in the casting PAN solution; (3) surface modification method - dynamic deposition of TiO₂ on the membrane surface. The structural features and physicochemical properties of membranes were characterized by scanning electron

(SEM) and atomic force (AFM) microscopies, contact angle measurements, atomistic molecular dynamics (MD) simulations, and swelling experiments. The transport properties of developed membranes were tested in ultrafiltration of industrially important feeds – bovine serum albumin (BSA) solution and coolant lubricant (cutting fluid) emulsion. It was demonstrated that the introduction of TiO_2 particles improved PAN membrane performance and antifouling stability under UV irradiation in ultrafiltration of industrially important feeds.

Acknowledgements

This work is supported by RFBR, Sirius University, JSC Russian Railways and Educational Fund “Talent and success”, project number 20-38-51022. The experimental work of this study was facilitated by the equipment from the Resource Centre of Geomodel, Chemical Analysis and Materials Research Centre, Centre for X-ray Diffraction Methods, Magnetic Resonance Research Centre, Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials, Nanophotonics Centre, Cryogenic department, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre and the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology at the St. Petersburg State University.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОПРЕСНЕНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ

Л.И. Кравец¹, М.А. Ярмоленко², А.В. Рогачев², V. Satulu³, B. Mitu³, G. Dinescu³

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

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

³National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania

Модифицирование полимерных материалов, в том числе мембран, является универсальным подходом, позволяющим варьировать в широком диапазоне их физико-химические, механические и эксплуатационные характеристики. Одним из современных методов модифицирования мембран является нанесение на их поверхность тонких полимерных покрытий. Такое модифицирование приводит к образованию композиционных мембран, состоящих из пористой подложки – исходной мембраны и осажденного слоя полимера. Наибольший интерес представляет разработка методов создания двухслойных композиционных мембран, в которых один из слоев имеет гидрофильную основу, а второй тонкий слой обладает гидрофобными свойствами. Мембраны подобного образца, наряду с традиционно применяемыми гидрофобными мембранами из поливинилденфторида, политетрафторэтилена и полипропилена, находят применение в процессах мембранной дистилляции для опреснения морской воды. Использование тонкого гидрофобного слоя в сочетании с толстым гидрофильным подслоем позволяет повысить производительность данного процесса за счет снижения сопротивления массообмену [1, 2].

Существуют различные методы нанесения полимерных покрытий на поверхность изделий. Наибольший интерес представляют методы формирования покрытий из активной газовой фазы. Эта группа методов включает осаждение покрытий в результате протекания реакций полимеризации адсорбированных на поверхности твердых тел низкомолекулярных органических соединений, активированных под воздействием электронов, ионов, УФ-излучения, или диспергированных в результате воздействия на мишень (полимер или олигомер) концентрированного потока энергии – потока электронов, ионов, лазерного излучения [3]. Особенностью второго подхода является одновременное протекание двух основных стадий, а именно, стадии

образования летучих продуктов и стадии их активации. Указанные методы являются высокотехнологичными, производительными и позволяют регулировать структуру и состав осаждаемых покрытий в широком диапазоне. Возможность регулирования толщины осажденного слоя, определяющего селективные свойства мембран, и широкий выбор полимеров, используемых для проведения процесса, делает этот метод особенно перспективным.

В данной работе проведено сравнительное исследование поверхностных свойств и химической структуры полимерных покрытий, осажденных на поверхности полиэтилентерефталатных трековых мембран путем плазмохимической полимеризации органических прекурсоров различной природы [4], а также методами магнетронного распыления [5] и электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме [2] с целью получения композиционных мембран для опреснения морской воды. Показано, что применение данных методов при использовании в качестве исходных соединений для модифицирования, обладающих низкой поверхностной энергией, приводит к образованию композиционных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная полиэтилентерефталатная трековая мембрана, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности. Второй слой имеет гидрофобную природу. Угол смачивания этого слоя, в зависимости от его толщины и используемого метода модифицирования, изменяется.

Установлено, что осаждение на поверхности трековых мембран покрытий методами плазмохимической полимеризации и магнетронного распыления ведет к сглаживанию структурных неоднородностей. Осаждение покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров, напротив, вызывает повышение поверхностной шероховатости. Наблюдаемые различия в морфологии поверхностного слоя композиционных мембран связаны с размерами осаждающихся полимерных наноструктур. Наноструктуры, образующиеся на поверхности трековых мембран, при диспергировании полимеров под действием электронного пучка, имеют, как правило, существенно большие размеры. Значительное повышение шероховатости за счет существенного роста размеров наноструктур позволяет получать покрытия, обладающих высоко- и супергидрофобными свойствами.

Показано, что химическая структура покрытий, осажденных методом электронно-лучевого диспергирования полимеров, в большей степени соответствует структуре

исходных полимеров по сравнению с покрытиями, полученными методами плазмохимической полимеризации и магнетронного распыления.

Исследование процесса обессоливания водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции с использованием композиционных мембран разработанного образца показывает, что они, по сравнению с исходной полиэтилентерефталатной трековой мембраной, обеспечивают более высокую селективность разделения. Кроме того, производительность двухслойных композиционных мембран в процессе мембранной дистилляции вследствие низкого сопротивления массопереносу выше в сравнении с трековой мембраной из полипропилена.

Литература:

1. *Eykens L., Sitter K., Dotremont C., Pinoy L., Bruggen B.V.* // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 193. P. 38.
2. *Kravets L.I., Yarmolenko M.A., Yablokov M.Yu., Gainutdinov R.V., Altynov V.A., Lizunov N.E.* // High Temp. Mater. Proc. 2020. V. 24. № 4. P. 239.
3. *Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В., Джанг Сянь Хун.* Микро- и наноконпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы. / Под ред. Рогачева А.В. Москва: Радиотехника. 2016.
4. *Kravets L.I., Gilman A.B., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2018. V. 9. № 2. P. 162.
5. *Satulu V., Mitu B., Pandeale A.M., Voicu S.I., Kravets L., Dinescu G.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 476. P. 452.

АДСОРБЦИЯ БЕЛКОВ И КРАСИТЕЛЕЙ НА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ ИЗ ПОЛИЭФИРОВ

**Серпионов Г.В., Молоканова Л.Г., Виноградов И.И., Орелович О.Л., Андреев Е.В.,
Нечаев А.Н., Апель П.Ю.**

Объединенный Институт Ядерных Исследований (ОИЯИ), Дубна

Трековые мембраны, производимые по рулонной технологии, представляют собой полиэфирные пленки толщиной 10-20 мкм, полученные бомбардировкой ускоренными ионами аргона, криптона или ксенона с последующей сенсibilизацией облученной пленки ультрафиолетом и обработкой раствором травящего щелочного агента. Это позволяет получить материал со строго дефинированной структурой и архитектурой пор [1]. Трековые мембраны из полиэфиров применяются в биотехнологии и медицине в качестве фильтрационного материала для очистки биологических суспензий [2]. Также одной из быстро развивающихся областей применения трековых мембран является создание адгезивных подложек для иммобилизации биологических полимеров: белков и нуклеиновых кислот с их последующей идентификацией, либо с целью получения иммуноаффинных поверхностей (при использовании антител и аптамеров). Основные эксплуатационные параметры трековых мембран (производительность и селективность) в процессах разделения, концентрирования и иммобилизации биологических полимеров существенным образом определяются их структурными параметрами, поверхностными свойствами, и во многом способностью к адсорбции биологически активных веществ.

В настоящей работе изучена адсорбция дифильных ионогенных веществ – красителей и белков на трековых мембранах (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиэтиленнафталата (ПЭНФ) и поликарбоната (ПК) с близкими структурными параметрами (толщина, диаметр пор). Изучены электроповерхностные свойства мембран; с помощью сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии исследована шероховатость поверхности мембраны и внутриводной поверхности.

Исследовано влияние рН растворителя (рН=3,8, 7,0, 9,18) на адсорбцию альбумина, лизоцима и гемоглобина на ТМ различного химического состава. Продemonстрировано, что максимальной адсорбционной емкостью для родамина 6Ж, родамина С и белков (для каждого из значений рН) обладает ПЭНФ-мембрана, минимальной – мембрана из ПК. Адсорбция гемоглобина на всех типах трековых мембран снижалась при увеличении рН раствора, адсорбция лизоцима увеличивалась при возрастании рН. Бычий сывороточный альбумин не адсорбировался на ТМ вне зависимости от химического состава мембраны и рН буфера.

На всех типах мембран наблюдается резкий рост поглощения красителей и белков гемоглобина и лизоцима в течение первых минут контакта с мембраной, процесс достигает равновесия для красителей за 20 минут, для белков - через 40-60 минут.

Изучение адсорбционных свойств белков на трех типах полиэфирных ТМ показало, что разница в уровнях адсорбции белков на ТМ из разных полиэфиров объясняется различной комбинацией нескольких главных факторов: уровнем шероховатости мембраны, ее зарядом, морфологией внутрипоровой поверхности и, возможно, химической структурой полиэфира; пространственной структурой, гидрофобностью-гидрофильностью и зарядом конгломератов белков, отдельных белковых молекул и субъединиц белка. Также нельзя исключать влияние состава буферного раствора на уровень адсорбции белка [3]. Таким образом, адсорбция белков является более сложным и многокомпонентным процессом, чем адсорбция красителей.

В заключение следует отметить, что данное исследование может служить ориентиром при выборе материала мембраны и значения рН для процессов разделения и/или концентрирования дифильных соединений, а также в процессах иммобилизации белков и нуклеиновых кислот на ионно-трековых матрицах.

Литература:

1. *Apel P.* // Radiat. Meas. 2001. V.34. № 1-6. p. 559-566

2. Воинов В.А. // Эфферентная терапия. Мембранный плазмаферез. Санкт-Петербург, Эскулап, 1999. 246 с.
3. 3. Ko J-S., Oh S-W., Kim K-W., Nakashima N., Nagadome S., Sugihara G. // Colloids Surf B Biointerfaces. 2005. V. 45(2). p.9 0-103.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАЛКИЛМЕТИЛСИЛОКСАНОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СРЕД

Е.А. Грушевенко¹, Т.Н. Рохманка^{1,2}, В.В. Волков¹, А.В. Волков¹

¹*Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва.*

²*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва.*

Гидроформилирование (ГФ) - один из важнейших процессов органического синтеза на сегодняшний день. Повышение степени конверсии данного процесса и снижение эксплуатационных затрат представляется важным направлением его развития, а также увеличение срока службы катализатора. Мембранный реактор ГФ был предложен как *in situ* способ разделения катализатора и реакционной смеси от продуктов реакции (альдегидов).

Для разделения смеси катализатор-продукт наибольшее распространение получил процесс дистилляции. Катализатор, растворенный в высококипящем растворителе, остается в кубовом остатке и используется для следующего цикла. Тем не менее, необходимость в стадии разделения продуктов синтеза и раствора катализатора накладывает некоторые ограничения на разработку процессов гидроформилирования олефинов длиной C₆ и выше. Вследствие чего задача разработки альтернативных способов разделения реакционной смеси и продуктов актуальна. Целью данной работы являлась оценка потенциала использования ПДецМС в качестве материала для селективного выделения альдегида и олефина на примере гептанола и 1-гексена.

Для оценки взаимодействия 1-гексена и гептанола с ПДецМС была изучена сорбция индивидуальных веществ при температуре 25°C. Было установлено, что сорбция 1-гексена составляет 16,0 кмоль ж/мл п, а гептанола 11,0 кмоль ж/мл п.

Для исследования совместной сорбции 1-гексена и гептальдегида в ПДецМС был выбран метод, предполагающий использования растворителя с известной величиной сорбции в ПДецМС, которая на порядок ниже сорбции исследуемых сорбатов. Тем самым, измеряемая система представляет собой тройной раствор 1-гексен/гептанола/этанол. Измерения сорбции проводили в широком соотношении 1-гексен/гептанола: 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1; при температурах 30, 45, 60 и 80°C.

Для демонстрации селективности сорбции были построены изотермы, выраженные как соотношение количества вещества гептанола и 1-гексена в жидкости

и полимере, при температуре 30, 45, 60 и 80°C. (Рис. 1). По данным рисунка 1 наблюдается селективность сорбции в отношении гептаналя при всех исследованных температурах. Таким образом, представленные изотермы подтверждают наглядно селективность сорбции ПДецМС в отношении гептаналя в смеси с 1-гексеном.

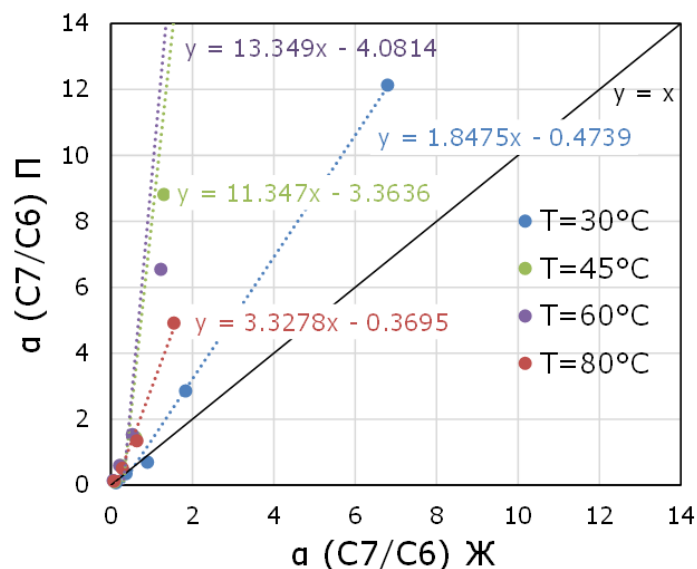


Рис. 1. Изотерма сорбции, выраженная как соотношение количества вещества гептаналя (C7) и 1-гексена (C6) в жидкости (Ж) и полимере (П), при температуре 30, 45, 60 и 80°C.

Для всех исследованных температур наблюдаются схожие тенденции: с увеличением концентрации сорбата в растворе величина его сорбции возрастает. Тренд увеличения сорбции альдегидов в ПДецМС со снижением концентрации 1-гексена в растворе имеет важное практическое значение. Невысокие конверсии (60-80%) представляют собой одно из ограничений процесса гидроформилирования олефинов C₆+. Однако, использование мембранного реактора, позволяющего *in situ* отводить альдегид может помочь решить проблему побочных реакций и повысить конверсию олефинов.

Транспорт 1-гексена и гептаналя через мембрану на основе ПДецМС был изучен в режиме вакуумной первапорации при температурах от 30 до 90°C. Исходя из полученных экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты проницаемости (Табл. 1.)

Таблица 1. Коэффициент проницаемости 1-гексена и гептаналя при различных температурах.

t, °C	Коэффициент проницаемости $\cdot 10^3$, моль·м/(м ² чбар)		Селективность (гептаналь/ 1-гексен)
	1-гексен	гептаналь	
30	2.4	14.2	6
60	1.0	8.9	8
90	-	7.3	-

С увеличением температуры коэффициенты проницаемости как альдегидов, так и олефинов снижаются, что хорошо коррелирует со снижением коэффициентов растворимости при увеличении температуры. Такой тренд демонстрирует, что транспорт олефинов и альдегидов через ПДецМС определяется в первую очередь вкладом растворимости.

Полученные температурные зависимости коэффициентов растворимости и проницаемости однозначно свидетельствуют о высоком потенциале применения ПДецМС в качестве материала селективного слоя мембраны для мембранного гидроформилирования 1-гексена. Данный материал демонстрирует хорошие разделительные свойства по паре 1-гексен/гептаналь в исследованном температурном диапазоне 30-90°C.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00223, <https://rscf.ru/project/21-79-00223/>.

НОВЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ СУКЦИНАТ ХИТОЗАНА-Fe-ВТС/ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ ДЛЯ ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОПРОПАНОЛА

Е.С. Бурть¹, Т.В. Плиско¹, А.А. Золотарев², М.Е. Дмитренко², А.В. Пенькова²,
А.В. Бильдюкевич¹

¹*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

Разработка высокопроизводительных и селективных композиционных мембран для первапорации является актуальной задачей мембранного материаловедения. Известно, что модификация мембран для первапорации металл-органическими координационными полимерами (МОКП) приводит к повышению их удельной производительности и селективности в процессе первапорации. В данной работе были получены новые композиционные мембраны с селективным слоем на основе сукцината хитозана (СХ), а также нанокompозитные мембраны с инкорпорированными в селективный слой частицами (МОКП) Fe-ВТС (1,3,5-тримезоилкарбоксилат железа). Формирование селективного слоя на основе СХ и нанокompозита СХ/Fe-ВТС на поверхности пористой мембраны-подложки осуществляли в режиме тупиковой ультрафильтрации (динамический метод нанесения). Проведено исследование влияния концентрации добавки (МОКП) Fe-ВТС в селективный слой на основе СХ на структуру и транспортные свойства, а также стабильность нанокompозитных мембран при разделении смеси изопропанол/вода (12-30 мас.% воды) в процессе вакуумной первапорации.

В качестве пористой подложки при получении нанокompозитных мембран использовали ультрафильтрационные мембраны на основе полиакрилонитрила (ПАН-100 производства Института физико-органической химии НАН Беларуси). Селективный слой нанокompозитных мембран получали нанесением раствора СХ или водной дисперсии СХ/FeВТС в динамическом режиме (режиме тупиковой ультрафильтрации) при трансмембранном давлении 0.3 МПа. Для предотвращения набухания селективного слоя в компонентах разделяемой смеси

СХ сшивали малеиновым ангидридом. Концентрация Fe-ВТС варьировалась от 5 до 40 мас.% относительно массы СХ в растворе.

Структуру мембран исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 1). Установлено, что толщина селективного слоя увеличивается при увеличении концентрации Fe-ВТС. Однако, при введении 5 мас.% Fe-ВТС толщина селективного слоя несколько уменьшается с 0.44 мкм до 0.31 мкм. При дальнейшем увеличении концентрации Fe-ВТС до 10 мас.% толщина селективного слоя увеличивается в 2 раза по сравнению с исходной мембраной до 0.92 мкм. Установлено, что при введении 30-40 мас.% Fe-ВТС в селективный слой наблюдается увеличение его толщины более, чем в 10 раз по сравнению с исходной мембраной.

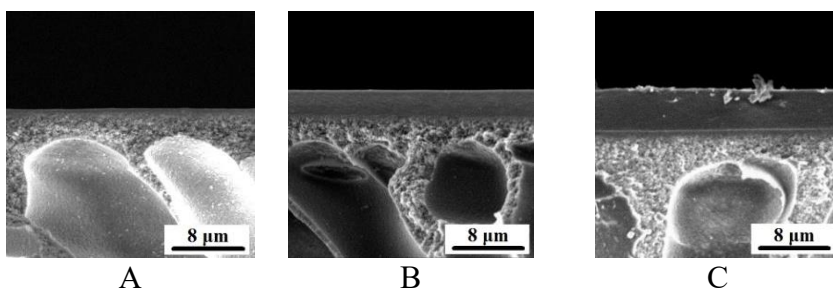


Рисунок 1. СЭМ-микрофотографии нанокompозитных мембран, концентрация Fe-ВТС в селективном слое, мас. %: А – 0; В – 20; С – 40.

Увеличение толщины селективного слоя при возрастании концентрации Fe-ВТС в растворе СХ, по-видимому, связано с увеличением вязкости модифицирующего раствора, что приводит к формированию более толстого гель-слоя у поверхности мембраны вследствие концентрационной поляризации при ультрафильтрации в тупиковом режиме.

Установлено, что удельная производительность модифицированных Fe-ВТС нанокompозитных мембран выше по сравнению с исходной мембраной (Рисунок 2А). С увеличением количества вводимого МОКП поток снижается вследствие повышения толщины селективного слоя (Рисунок 1).

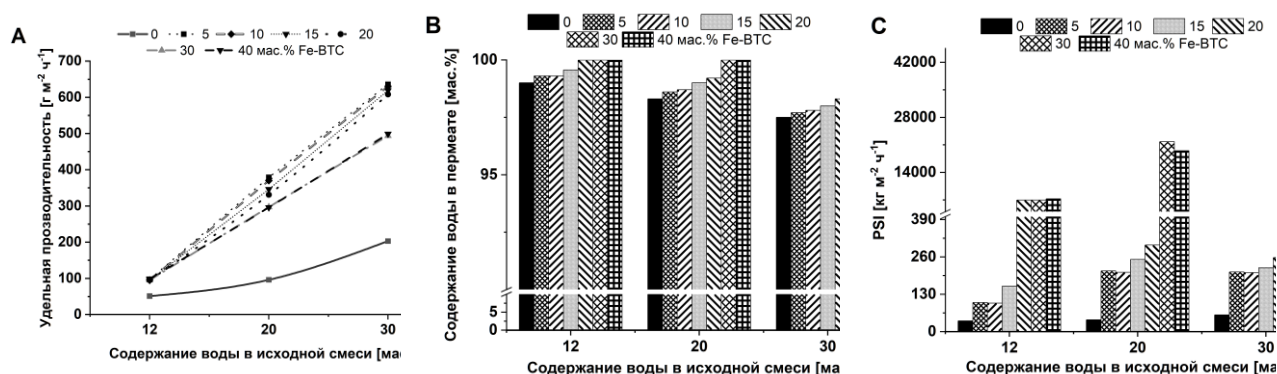


Рисунок 2. Зависимость удельной производительности (А), содержания воды в пермеате (В) и индекса эффективности первапорации (PSI) (С) динамических нанокомпозитных мембран СХ-Fe-ВТС/ПАН от содержания воды в смеси изопропанол/вода

Показано, что содержание воды в пермеате у нанокомпозитных мембран выше, чем для исходной мембраны, и увеличивается при повышении концентрации введенного МОКП (рисунок 2В). При увеличении содержания воды в исходной смеси удельная производительность мембран существенно увеличивается, что обусловлено набуханием селективного слоя. Причем, для нанокомпозитных мембран снижение селективности при повышении содержания воды в исходной смеси проявляется в значительно меньшей степени. Установлено, что при увеличении содержания воды в исходной смеси снижается селективность для всех мембран кроме мембраны с 40 мас.% МОКП, для которой содержание воды постоянно и составляет 99.99 мас.% (рисунок 2В). Из рисунка 2С видно, что модификация мембран Fe-ВТС существенно увеличивает индекс эффективности первапорации (PSI) при всех исследуемых составах исходной смеси за счет одновременного увеличения удельной производительности и селективности, что обусловлено аморфно-кристаллической структурой Fe-ВТС и наличием полостей определенного размера в структуре МОКП (~22 Å).

Исследование выполнено при финансовой поддержке БРФФИ (проект №X19PM-052) и РФФИ ([проект №19-58-04014 Бел_мол_а](#)).

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПЕРЛИТА И ПЕНОСИЛИКАТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЖИДКОСТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

**И.А. Харченко^{1,2}, Н.П. Фадеева^{1,3}, М.В. Павлов⁴, В.Ф. Павлов⁴,
М.М. Симунин⁵, К.А. Шабанова², Рыжков И.И.^{1,6}.**

¹ *Институт вычислительного моделирования СО РАН,
660036 Красноярск, Академгородок 50, стр. 44*

² *Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036 Красноярск, Академгородок 50, стр. 38*

³ *Институт химии и химической технологии СО РАН,
660036 Красноярск, Академгородок 50, стр. 24*

⁴ *Специализированное конструкторско-технологическое бюро «Наука» ФИЦ КНЦ СО
РАН, 660036 Красноярск, Академгородок 50, стр. 45*

⁵ *Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»
660036 Красноярск, Академгородок 50*

⁶ *Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, пр. Свободный 79*

Пористые керамические материалы находят широкое применение в мембранных технологиях разделения смесей и получения чистых веществ, а также в процессах очистки. По сравнению с полимерными, керамические материалы имеют большую механическую прочность, химическую устойчивость, стабильность в широком диапазоне температур. Одним из перспективных приложений керамических мембран является водоподготовка и очистка сточных вод.

Целью данной работы является разработка новых типов керамических материалов на основе перлита и пеносиликатов для использования их в качестве фильтрационных мембран и исследование жидкостной проницаемости.

В данной работе представлена методика получения новых типов керамических материалов на основе перлита и пеносиликатов [1]. Получены образцы двухслойных керамик на основе полидисперсного порошка минерала перлита и пеносиликатов. Модифицирующий слой пеносиликата наносили накатыванием порошка на подложку с последующей термообработкой при 900°C. Обжиг образцов проводили в электропечи при температуре 900–1100°C с

выдержкой 20 минут при заданной температуре в атмосфере печи. Размер пор определяли методом пузырька в воде и с помощью электронной микроскопии. Средний размер пор несущей подложки и модифицирующего слоя составляет 40 мкм и 17 мкм.

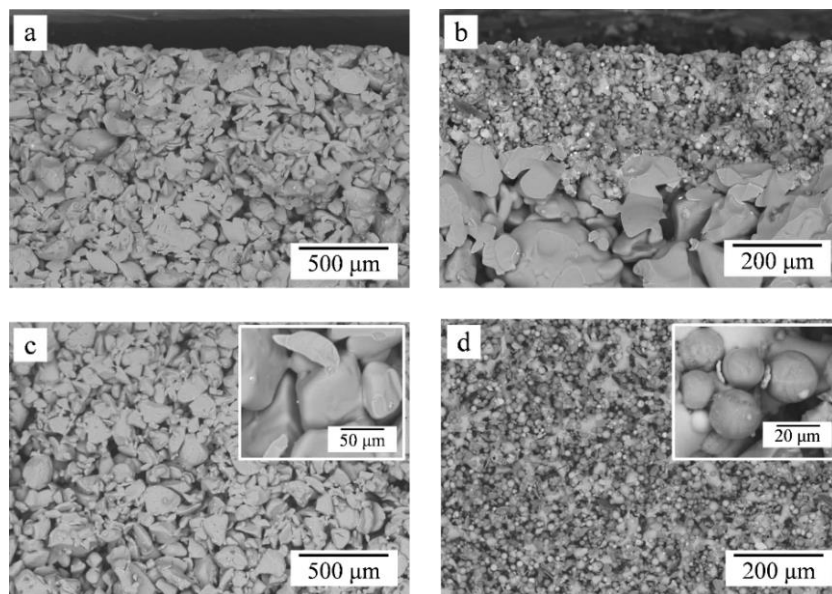


Рис. 1. РЭМ изображения поперечного среза (а) и поверхности (с) подложки из перлита, и поперечного среза (b) и поверхности (d) подложки из перлита, модифицированной слоем пеносиликата.

Анализ РЭМ изображений мембран (рис. 1а и 1с) указывает, на однородный характер получаемой пористой структуры. Максимальный размер пор составляет порядка 50 мкм. После нанесения на несущие подложки модифицирующего слоя пеносиликата с размером частиц 10–20 мкм достигается равномерное покрытие толщиной около 200 мкм (рис. 1b, 1d).

В работе была измерена жидкостная проницаемость полученных мембран на основе экспериментальной зависимости потока воды через мембрану от приложенной разности давлений. На рис. 1 приведены зависимости объемного потока воды через полученные керамические мембраны от разности давлений в диапазоне 0.01–2 бар.

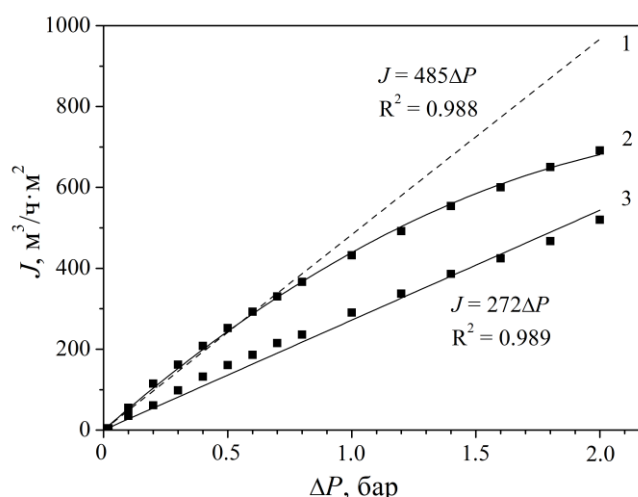


Рис. 1. Зависимость объемного потока воды от разности давлений для подложки из перлита (кривые 1 и 2) и подложки из перлита, модифицированной слоем пеносиликата (кривая 3).

На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы: 1) нанесение модифицирующего слоя вызывает снижение жидкостной проницаемости подложек с 485 до 272 м³/ч·м²·бар, это объясняется уменьшением размеров сквозных пор в два раза; 2) зависимость объемного потока от разности давлений в диапазоне до 2 бар для модифицированных подложек хорошо описываются законом Дарси, в то время как для подложек из перлита наблюдаются отклонения от этого закона при давлениях, превышающих 0.8 бар.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-19078 мк. Физико–химический анализ материалов был выполнен в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Литература:

1. Н.П. Фадеева, М.В. Павлов, И.А. Харченко, М.М. Симунин, К.А. Шабанова, В.Ф. Павлов, И.И. Рыжков, Высокопрочные керамические подложки на основе перлита и пеносиликатов для фильтрующих материалов, Мембраны и мембранные технологии (2022), том 12, № 3 , с. 192–199.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.И.Кузьмина, А.А.Золотарев, М.Е.Дмитренко, А.С.Корняк, А.А.Селютин,
С.С.Ермаков, А.В.Пенькова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

В настоящее время для извлечения ионов тяжелых металлов из воды используют сорбционные методы, экстракцию и мембранные методы. Наночильтрация широко используется для очистки воды благодаря таким ее преимуществам как энергосбережение, экологичность, высокая эффективность и компактность оборудования, по сравнению с традиционными методами очистки. Существенное улучшение транспортных свойств наночильтрационных мембран может быть достигнуто путем модификации полимерной матрицы неорганическим и/или органическим наполнителем, то есть путем создания мембран со смешанной матрицей.

В настоящей работе были разработаны новые мембраны со смешанной матрицей из ацетата целлюлозы (АЦ), модифицированного тремя металлоорганическими каркасными структурами, в которых в качестве металла был использован Zn (Zn-MOFs, metal-organic frameworks): ZnH_2C_8 , $\text{Zn}(\text{BDC})\text{Si}$, $\text{Zn}(\text{BIM})_2\text{EtOH}$. Улучшение транспортных свойств полимерных мембран, модифицированных Zn-MOFs, происходит за счёт пористой структуры, химической и термической стабильности, гидрофильных/гидрофобных свойств Zn-MOFs, влияющих на размеры пор, сорбционные характеристики, а также шероховатость поверхности полимерных мембран. Разработанные мембраны из АЦ и композита АЦ/Zn-MOFs были изучены с помощью инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, измерением углов смачивания и пористости. Транспортные свойства разработанных мембран были изучены в процессе наночильтрации воды, модельного раствора (раствора электролита, содержащего ионы Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) и реального объекта (неочищенной сточной воды, содержащей ионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). Было получено, что пористые мембраны обладали высокой проницаемостью и коэффициентами задержания ионов тяжелых металлов, как из модельного раствора, так и реального объекта. Введение Zn-MOFs в матрицу ацетата

целлюлозы привело к изменениям структурных, физико-химических и транспортных свойств мембран.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда [грант № 20-79-10064]. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Криогенный отдел, Геомодель, Магнитно-резонансные методы исследования, Инновационные технологии композитных наноматериалов, Рентгенодифракционные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.

ПОЛУЧЕНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ВАРЬИРОВАНИЕМ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ И ПОСТОБРАБОТКИ

А.А.Юшкин, А.В.Балынин, М.Н.Ефимов, А.В.Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

При получении полимерных мембран одним из наиболее распространённых материалов является полиакрилонитрил (ПАН), что связано с его высокой стабильностью в органических растворителях, низкой стоимостью и хорошей стойкостью к загрязнению углеводородами [1]. Традиционно мембраны из ПАН получают методом инверсией фаз. Данный метод является наиболее распространённым методом получения полимерных нано- и ультрафильтрационных мембран. Подбирая состав формовочного раствора и осадительной ванны возможно варьировать условия протекания процесса фазового распада и, как следствие, структуру и размер формирующихся пор. Для снижения размера пор, например, с целью получения нанофильтрационных мембран, широко применяется стадия частичного испарения растворителя перед погружением в осадитель [2]. Если основным растворителем имеет низкое давление насыщенных паров, то в формовочный раствор добавляют летучие соразтворители, такие как ацетон, 1,4-диоксан или тетрагидрофуран (ТГФ). Процесс частичного испарения летучего растворителя или соразтворителя перед погружением в коагуляционную ванну приводит к увеличению концентрации полимера и, следовательно, к уменьшению размера пор и пористости. В результате на поверхности мембраны формируется плотный слой с малым размером пор [3].

Подвижность растворителя также влияет на структуру пор получаемых мембран. Размер поверхностных пор и пористость мембраны зависят от относительной скорости диффузии растворителя и осадителя. Если вымывание растворителя из формовочного раствора происходит быстрее, чем поступление осадителя, то формируется мембрана с более плотным слоем и меньшим размером пор [4].

В то же время при получении ПАН мембран для регулирования пористой структуры обычно используют нелетучие компоненты, такие как полиэтиленгликоль [5], поливинилпирролидон [6] или неорганические соединения [7]. В то же время, количество исследований получения ПАН мембран путём добавления летучего

соразтворителя ограничено [8]. Используемые при получении нанофильтрационных мембран ацетон, ТГФ и 1,4-диоксан не растворяют ПАН, что, по всей видимости является одной из причин отсутствия интереса к использованию данных растворителей. Однако, исходя из параметров растворимости данные соединения могут быть добавлены в формовочный раствор в значительном количестве [9]. Таким образом, целью данной работы являлось исследование влияния ацетона как легколетучего соразтворителя на характеристики мембран из ПАН.

В работе использовался лабораторно синтезированный ПАН с молекулярной массой $M_w=118800$ и индексом полидисперсности 3,2. Синтез проводился в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной системы из пероксодисульфата аммония $((NH_4)_2S_2O_8)$ и дитионита натрия $(Na_2S_2O_4)$ в качестве инициаторов.

Мембраны получали из растворов полимера в диметилсульфоксиде (ДМСО) и N-метилпирролидоне (НМП) с добавлением ацетона в качестве соразтворителя. Были получены фазовые диаграммы для систем ПАН-ДМСО-ацетон и ПАН-НМП-ацетон. Это позволило определить, что ацетон может быть добавлен в формовочный раствор в количестве до 50 мас.%. Были определены вязкости растворов ПАН, содержащих ацетона. Показано, что добавление ацетона приводит к трехкратному снижению вязкости формовочного раствора при содержании ацетона 40-50 мас.%.

В большинстве случаев, при получении мембран из растворов ПАН в ДМСО и НМП методом инверсии фаз формируется структура с тонким плотным слоем на поверхности и большим количеством пальцевидных макропустот в остальном объеме мембраны. Наличие таких макропустот часто рассматривается как нежелательное, так как в некоторых случаях в местах приближения таких макропустот к поверхности могут образовываться нежелательные дефекты. Добавление ацетона не приводит к полному исчезновению макропустот с поверхности мембраны, однако плотный слой на поверхности мембраны становится более выраженным, увеличиваясь по толщине, что снижает вероятность образования дефектов на поверхности мембраны. В то же время наиболее значительным следствием добавления ацетона является существенное снижение размера пор мембран. Варьируя состав формовочного раствора и условия получения удалось получить мембраны размером пор от 3,6 до 48 нм. Показано, что добавление ацетона позволяет снизить величину молекулярного веса отсечения с 58000 до 1800 г/моль.

Благодарность:

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 18-79-10260.

Литература:

1. *Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.* // *Algal research*, 2016, V. 19, P.128-137.
2. *Moghadassi A.R., Bagheripour E., Hosseini S.M.* // *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, V. 134, № 26, P.44993.
3. *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.
4. *Kim I.C., Lee K.H.* // *Journal of applied polymer science*, 2003, V. 89, №9, P. 2562-2566.
5. *Tsai H.A., Ye Y.L., Lee K.R., Huang S.H., Suen M.C., Lai J.Y.* // *Journal of Membrane Science*, 2011, V. 368, №1-2, P.254-263.
6. *Tham H.M., Wang K.Y., Hua D., Japip S., Chung T.S.* // *Journal of membrane science*, 2017, V. 542, P.289-299.
7. *Hamta A., Zokae Ashtiani F., Karimi M., Safikhani A.* // *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, V. 32, №2, P.872-885.
8. *Kim I.C., Yun H.G., Lee K.H.* // *Journal of Membrane Science*, 2002, V. 199, №1-2, C. 75-84.
9. *Yushkin A., Balynin A., Efimov M., Pochivalov K., Petrova I., Volkov A.* // *Membranes*, 2022, V. 12, №5, P.523.

ОЧИСТКА КАРТОФЕЛЬНОГО СОКА МЕТОДАМИ УЛЬТРА- И НАНОФИЛЬТРАЦИИ

А.А. Рид, Г.Г. Каграманов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Аннотация: Показана эффективность использования мембранных процессов ультрафильтрации и нанофильтрации при очистке картофельного сока.

Побочные продукты, образующиеся в процессе работы пищевых производств, могут представлять экономическую ценность за счет содержания целевых компонентов, которые могут быть выделены из них. Но, зачастую, подобные потоки могут быть использованы не полностью и сбрасываются в канализацию, что приводит к негативному влиянию на окружающую среду.

Картофельный (клеточный) сок – побочный продукт, получаемый на картофелекрахмальных заводах, крахмалопаточных производствах. Он представляет собой сложную смесь, которая содержит до 6 массовых % сухого вещества, 20-25 % которого составляют белки. Оставшееся сухое вещество представляет собой свободные аминокислоты, гликоалколоиды, сахара, липиды, органические кислоты, фенольные соединения, минералы и другие компоненты [1].

При переработке 1 т картофеля, в зависимости от применяемой технологии, получают от 0,7 до 3,2 м³ картофельного сока [2].

Существующие технологии переработки картофельного сока позволяют очистить его и использовать выделенные белки для кондитерской промышленности или для увеличения пищевой ценности корма для крупного рогатого скота, но производительности данных методов не всегда позволяют переработать полный объем этого продукта. Применение методов мембранной технологии позволяет не только очистить картофельный сок, сконцентрировав сухие вещества для дальнейшей доочистки и использования, но также позволяет получать очищенную воду, которая может быть возвращена в производственный цикл.

В качестве стадии предварительной очистки производится термическая обработка нативного картофельного сока при температуре 90-100°C в интервале времени 5-10 минут. Снижение содержания сухих веществ в картофельном соке, подаваемом на дальнейшую очистку, позволяет предотвратить снижение производительности при проведении ультрафильтрации и увеличить срок службы мембран. После проведения термической обработки удельная производительность ультрафильтрационной мембраны возросла с 6,86 л/м²·ч до 23,2 л/м²·ч по сравнению с нативным картофельным соком.

Стадия ультрафильтрации осуществляется в режиме максимального концентрирования с использованием мембранного модуля с полыми волокнами из полиэфирсульфона, характеризующегося отсечкой по молекулярной массе 50 кДа, производства института физико-органической химии НАН Беларуси [3]. В ходе проведения эксперимента удалось сконцентрировать сухие вещества термообработанного картофельного сока в 5 раз.

На стадии нанофильтрации производится доочистка пермеата стадии ультрафильтрации на рулонном мембранном модуле из пиперазинамида производства АО “РМ Нанотех” [4]. В ходе очистки удалось достичь снижения содержания сухих веществ в воде до 0,2 % масс.

Содержание сухих веществ в потоках после прохождения всех стадий приведены в таблице.

Основываясь на полученных данных, сделан вывод, что использование двухступенчатая системы очистки картофельного сока с предварительной термической обработкой может обеспечить задержание до 95% сухих веществ. Качество полученной воды удовлетворяет требованиям для возврата ее в технологический цикл для повторного использования. Также стадия ультрафильтрация позволяет сконцентрировать сухие вещества содержащиеся в термообработанном картофельном соке с 3,7% масс до 19,1% масс.

Результаты очистки картофельного сока

Наименование	Содержание сухих веществ (СВ), % масс	Белок, % масс от СВ
Термообработанный картофельный сок	3,7	55.05
Пермеат ультрафильтрации	1,3	16,92
Пермеат нанофильтрации	0,2	0,65

Литература:

1. Van Koningsveld GA (2001) Physiochemical and Functional Properties of Potato Proteins, Wageningen University, The Netherlands, 147 pp.
2. Побочные продукты крахмалопаточного производства - кормовые компоненты / В. Гольдштейн, Н. Лукин, О. Радин // Комбикорма. 2018. № 7-8. С. 54-56.
3. Сайт института физико-органической химии НАН Беларуси [Электронный ресурс] URL: <https://ifoch.by/>.
4. Сайт АО “РМ Нанотех” [Электронный ресурс] URL: <https://www.membranium.com/ru/>.

**NOVEL MEMBRANES BASED ON POLYPHENYLENE OXIDE MODIFIED
WITH GRAPHENE OXIDE FOR ENHANCED PERVAPORATION
DEHYDRATION OF ETHYLENE GLYCOL**

M.E. Dmitrenko, A.D. Chepeleva, V.P. Ljamin, A.I. Kuzminova, A.V. Penkova

St. Petersburg State University, St. Petersburg

Ethylene glycol (EG) is widely used in the chemical, textile, electrical, automotive industries, the synthesis of substances, etc. In most involved processes, wastewater with EG is formed. High-purity EG represents a valuable organic matter, so it is justified to extract and regenerate it from the wastewater. The concentration of EG by distillation is economically non-feasible, arduous, and energy-intensive, due to the lower water content in the vapor phase and a very high boiling point of EG. The use of pervaporation with the correct selection of a membrane with the tailored characteristics makes it possible easily and energy-efficiently to solve the problem of EG recovery from water. Pervaporation is one of the promising membrane methods for separating liquid mixtures of low molecular weight substances and related to sustainable processes due to its advantages such as energy efficiency, waste-free, environmental friendliness and compact equipment. Due to the rapid development of this method, the development of highly efficient membranes with improved characteristics is required. In this work novel membranes based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) with improved characteristics were developed for pervaporation dehydration of EG by the modification with graphene oxide (GO) nanoparticles.

The optimal preparation conditions of PPO/GO composites and two types of membranes (dense and supported) based on them were developed. The effect of the modification with GO on membrane structure was studied by Fourier-transform infrared (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies, scanning electron (SEM) and atomic force (AFM) microscopies. The physicochemical properties of obtained membranes were investigated by swelling experiments, thermogravimetric analysis (TGA), and contact angle measurements. Transport characteristics of PPO-based membranes were evaluated in pervaporation separation of a mixture of EG-water in a wide concentration range. It was demonstrated that the introduction of GO into PPO matrix led to the improved permeability of modified membranes maintaining high selectivity in dehydration of EG due to the changes in the structure and physicochemical properties confirmed by various analysis methods.

Acknowledgements

This research was funded by the Russian Science Foundation, grant number 21-73-00043. The experimental work was facilitated by the equipment from the Resource Centers for Nanotechnology, Magnetic Resonance, X-ray Diffraction Studies, Cryogenic Department, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre, Chemical Analysis and Materials Research Centre, and Centre “Nanofabrication of Photoactive Materials (Nanophotonics)” at the St. Petersburg State University.

**Секция
«Ионообменные
мембраны»**

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Ярославцев А.Б.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва.

Одной из важнейших тенденций в современном мире является борьба за улучшение экологической ситуации. Наибольшие изменения будут происходить в энергетической отрасли. Первое из них связано с энергосбережением, благодаря которому рост энергопотребления в последние годы удалось остановить. Другое – с переходом на альтернативные, возобновляемые источники энергии. Основными из них на настоящий момент являются энергия солнца и ветра. Однако стохастичность природных явлений требует того, чтобы совместно с ними использовались мощные накопители энергии [1]. Для погашения суточных колебаний в энергоснабжении наиболее целесообразно использовать металл-ионные аккумуляторы. И если на настоящий момент в этой сфере безраздельно доминирует литий-ионные аккумуляторы, то в связи с резким ростом спроса безальтернативным представляется переход к пост-литиевым, в первую очередь натрий-ионным и натрий-серным аккумуляторам [2]. В то же время высокий саморазряд аккумуляторов делает невозможным их использование для погашения сезонных колебаний, для этой цели наиболее перспективным решением является водородный цикл [1]. Предполагается, что эти системы будут применяться в качестве источников резервного электроснабжения и в транспортных средствах.

Наибольшее внимание в последнее время уделяется развитию водородной энергетики, программа развития которой была принята и Россией. Существенное внимание в этой программе уделяется получению водорода, который в настоящее время преимущественно производится парциальным окислением или паровой конверсией метана. Существенно более эффективной является паровая конверсия спиртов, протекающая при более низких температурах и более селективно [3]. Однако в любом случае полученный таким образом водород для применения в наиболее распространенных низкотемпературных топливных элементах следует подвергать глубокой очистке с использованием мембран на палладиевых сплавах [4]. Наиболее перспективным подходом является проведение процесса конверсии с использованием мембранного катализа, в ходе которого одним из продуктов является высокочистый

водород. Селективный отвод одного из продуктов реакции приводит в том числе и к повышению выхода водорода сверх определяемого термодинамикой [5].

Наиболее востребованным типом мембран, используемым для конструирования топливных элементов, являются перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Нафион или их аналоги с короткой боковой цепью Аквивион, отличающиеся улучшенными транспортными свойствами за счет более высокой ионообменной емкости [6]. В то же время интенсивно ведутся поиски их более дешевых аналогов с высокими значениями ионной проводимости и низкой газопроницаемостью. Такие мембраны можно получить с использованием прививочной полимеризации [7] или методом заполнения пор [8]. Основными недостатками низкотемпературных топливных элементов является высокая стоимость, которая определяется использованием платиновых катализаторов и перфторированных мембран, а также необходимостью глубокой очистки водорода из-за необратимой сорбции монооксида углерода на катализаторе. В качестве перспективного подхода следует рассматривать создание топливных элементов на основе анионообменных мембран, что позволит перейти к бесплатиновым катализаторам и использовать неперфторированные мембраны. Создание таких мембран и топливных элементов на их основе проводятся рядом исследовательских групп [9,10]. Понижение чувствительности к примесям СО может достигаться за счет перехода к использованию мембран на основе полибензимидазола допированного фосфорной кислотой [11]. Более радикальным подходом является использование твердооксидных топливных элементов, работающих при температурах порядка 700-900°C [12]. Однако возможность их широкого распространения лимитируется высоким временем запуска.

В современных металл-ионных аккумуляторах доминируют жидкие электролиты, использование которых создает ряд проблем, связанных в первую очередь с безопасностью и стабильностью работы аккумулятора. Одним из наиболее перспективных подходов является использование полимерных мембран в литиевой или натриевой форме допированных апртонными растворителями [13]. В качестве перспективных подходов генерации энергии можно рассматривать создание проточных батарей [14] и установок на основе обратного электролиза [15].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект №21-73-20229.

Литература:

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б.// Успехи химии, 2021, Т.90, С. 627-643.
2. Anishchenko D.V., Zakharkin M.V., Antipov E.V., Nikitina V.A., Stevenson K.J.// Electrochim. Acta. 2020. V. 354. P.136761.
3. Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Yaroslavtsev A.B.// Int. J. Hydrogen Energy, 2018, V.43, P. 198-207
4. Ievlev V.M., Solntsev K.A., Sitnikov A.I., Chernyavskiy A.S., Maksimenko A.A., Dontsov A.I.// Inorg. Materials. 2016. V.7. P. 586-589.
5. 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, P. 13310-13322.
6. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Юрова П.А, Ярославцев А.Б.// Мембр. мембр. технол., 2020, Т.10, С. 273–280.
7. Golubenko, D., V; Pourcelly, G.; Yaroslavtsev, A. B.// Separ. Purify. Technol., 2018, V.207, p.329-335.
8. Xiao X., Shehzad M.A., Aqsa Y., Zhang Z., Liang X., Ge L., Zhang J., Wu L., Xu T.// J. Membr. Sci, 2020, V 597, 117776.
9. Zheng Y., Huang G., Wang L., Varcoe J.R., Kohl P.A., Mustain W.E.// J.Power Sources 2020, V.467, 228350
10. Wang Y., Zhang D., Liang X., Shehzad M.A., Xiao X., Zhu Y., Ge X., Zhang J., Ge Z., Wu L.,T.Xu.// J. Membrane Sci. 2020, V.595, 11748.
11. Kalathil A., Raghavan A., Kandasubramanian B.// Polymer-plastics technology mater., 2019, V.58, P. 465.
12. Касьянова А.В., Руденко А.О., Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А.// Мембр. мембр. технол., 2020, Т.10, С.273-280.
13. Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. // Успехи хим., 2020, Т.89, С. 1132-1155.
14. Díez E.S., Ventosa E., Guarnieri M., Trovò A., Flox C., Marcilla R., Soavi F., Mazur P., Aranzabe E., Ferret R.// J. Power Sources, 2021, V.481, 228804
15. Golubenko D.V., Van der Bruggen B., Yaroslavtsev A.B.// J. Power Sources 2021, V.511, N230460.

СЕЛЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ОДНОГО ЗНАКА ЗАРЯДА ЭЛЕКТРО-БАРОМЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

В.В. Никоненко, Д.Ю. Бутыльский, С.А. Мареев, А.Г. Кислый, Н.Д. Письменская

Кубанский государственный университет, Краснодар

Одной из ключевых задач мембранных методов является селективное разделение компонентов перерабатываемого раствора. В электродиализе для разделения ионов одного заряда и разной валентности применяются так называемые моновалентно-ионселективные мембраны (monovalent-ion-selective membranes [1]). Разделение равнозарядных ионов более сложная задача, которая требует применения мембран со специфической селективностью [2, 3]. Однако увеличение селективности разделения неизбежно приводит к уменьшению потоков разделяемых компонентов согласно принципу компромисса ("trade-off" effect) [4, 5].

В недавней работе [6] было установлено, что электро-баромембранный метод противоточной электромиграции, известный в мембранной науке из работ Kontturi и соавт. [7], может преодолеть ограничения других методов и достичь приемлемого компромисса между величиной потока и селективностью разделения.

На рисунке показана схема разделения катионов на примере лития (Li^+) и калия (K^+), случай одинаковых растворов с обеих сторон мембраны. Когда на мембране задается градиент электрического потенциала, ионы с одинаковым зарядом движутся через пору со скоростью, пропорциональной их подвижности: ион K^+ движется быстрее, чем ион Li^+ .

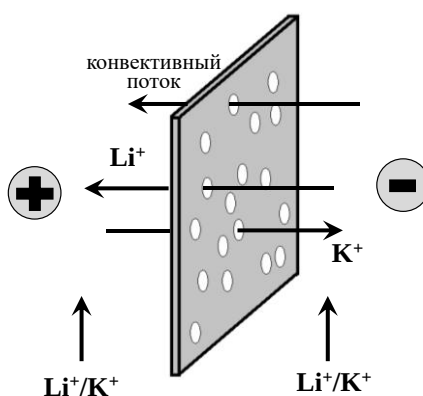


Рис. Схема электро-баромембранного разделения ионов K^+ и Li^+

Варьируя величину противоположно направленного конвективного потока, задаваемого избыточным давлением Δp , можно добиться условий, при которых ионы K^+ продолжают движение в электрическом поле, а ионы Li^+ остановятся. При увеличении

Δp поток лития меняет свой знак: при $\Delta p = 0.35$ бар и $\Delta \varphi = 0.5$ В потоки ионов K^+ и Li^+ направлены в противоположные стороны, чего невозможно достигнуть с использованием других методов разделения. При $\Delta p = 0.37$ бар поток K^+ близок к нулю, тогда как поток Li^+ становится достаточно большим: 0.4 моль $m^{-2} \text{ ч}^{-1}$. Заметим, что при наличии ионообменной мембраны, селективно проницаемой для лития, при ЭД такого питающего раствора можно было бы получить максимальный поток лития в 3-4 раза больше. Проблема, однако, в том, что ИОМ селективных в отношении лития в настоящее время не существует, что определяет уникальность развиваемого электро-баромембранного метода.

Таблица – Показатели эффективности разделения ионов K^+ и Li^+ при $\Delta \varphi = 0.5$ В

Δp , бар	j_{K^+} , моль $m^{-2} \text{ ч}^{-1}$	j_{Li^+} , моль $m^{-2} \text{ ч}^{-1}$	$P = (j_{K^+} / j_{Li^+}) / (c_{K^+} / c_{Li^+})$
0.33	2.10	0.02	56.2
0.35	0.81	-0.23	-1.5
0.37	0.015	-0.40	-0.017

Аналогичные результаты получены при разделении однозарядных анионов F^- и Cl^- .

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

Литература:

1. Güler E. et al. // J. of Membr. Sci. 2014. V. 455. P. 254-270.
2. Hong S.U. et al. // Langmuir. 2007. V. 23. №. 4. P. 1716-1722.
3. Ounissi T. et al. // J. of Membr. Sci. 2020. V. 55. №. 34. P. 16111-16128.
4. Park H.B. et al. // Science. 2017. V. 356. № 6343. eaab0530.
5. Stenina I. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. 15 5517.
6. Butylskii D.Y. et al. // J. of Membr. Sci. 2021. V. 635. 119449.
7. Kontturi K. et al. // Sep. Sci. Technol. 1982. V. 17. №. 10. P. 1195-1204.

ВЛИЯНИЕ pH СЫРЬЕВОГО ПОТОКА ВОДЫ НА ЗАРЯД МЕМБРАНЫ И ЗАДЕРЖАНИЕ ИОНОВ В ПРОЦЕССЕ ОБРАТНОГО ОСМОСА: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

И.И. Рыжков¹, Э.М. Кимани^{2,3}, М. Праник⁴, С. Порада², П.М. Бишевель²

¹ *Институт вычислительного моделирования СО РАН,*

660036 Красноярск, Академгородок 50, стр. 44

² *Wetsus, European Centre of Excellence for Sustainable Water Technology, Oostergoweg 9,*

8911 MA Leeuwarden, The Netherlands

³ *Membrane Science and Technology Cluster, University of Twente, Drienerlolaan 5, 7522 NB*

Enschede, The Netherlands

⁴ *Environmental Technology, Wageningen University, Bornse Weiland 9, 6708 WG*

Wageningen, The Netherlands

Моделирование переноса ионов через селективный слой мембраны обратного осмоса требует глубокого понимания физико-химических свойств поверхности мембраны. В частности, заряд мембраны может существенно зависеть от pH и состава сырьевого потока (рис. 1). Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное исследование pH сырьевого потока на формирование заряда (ионизацию) поверхности мембраны, а также на перенос и задержание ионов Na^+ и Cl^- в водном растворе. Варьирование pH сырья осуществлялось посредством кислотно-щелочного дозирования с использованием HCl или NaOH (диапазон pH=3.5–10.5), а также с помощью бикарбонатной системы путем регулирования парциального давления CO_2 (диапазон pH=3.8–7.0). Использовались плоские мембраны, вырезанные из модуля BW30HR-440 (DuPont™ FilmTec™, США).

Предложена одномерная математическая модель для описания транспорта ионов Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- через мембрану обратного осмоса. Модель учитывает перенос воды, изменение заряда поверхности мембраны в

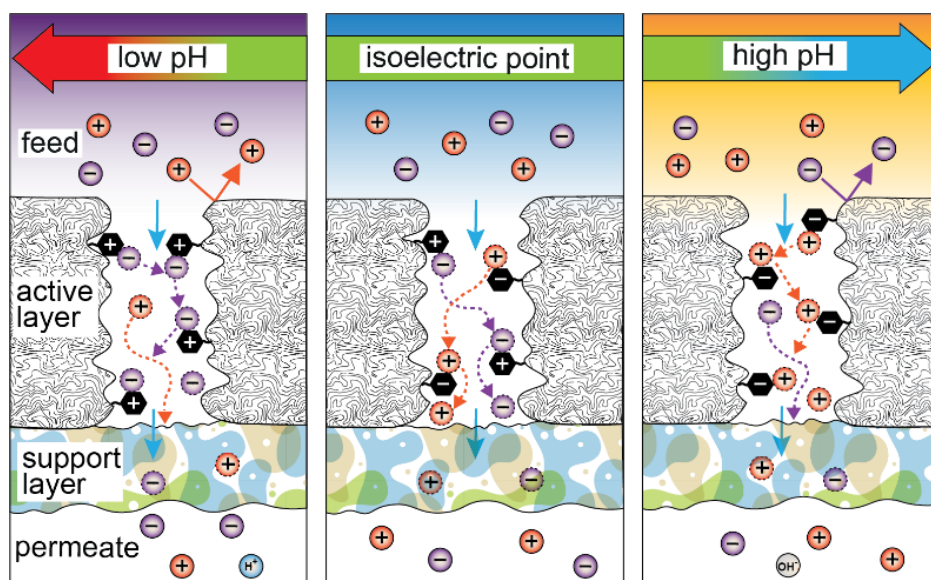


Рис. 1. Влияние pH на формирование заряда мембраны и механизм доннановского исключения.

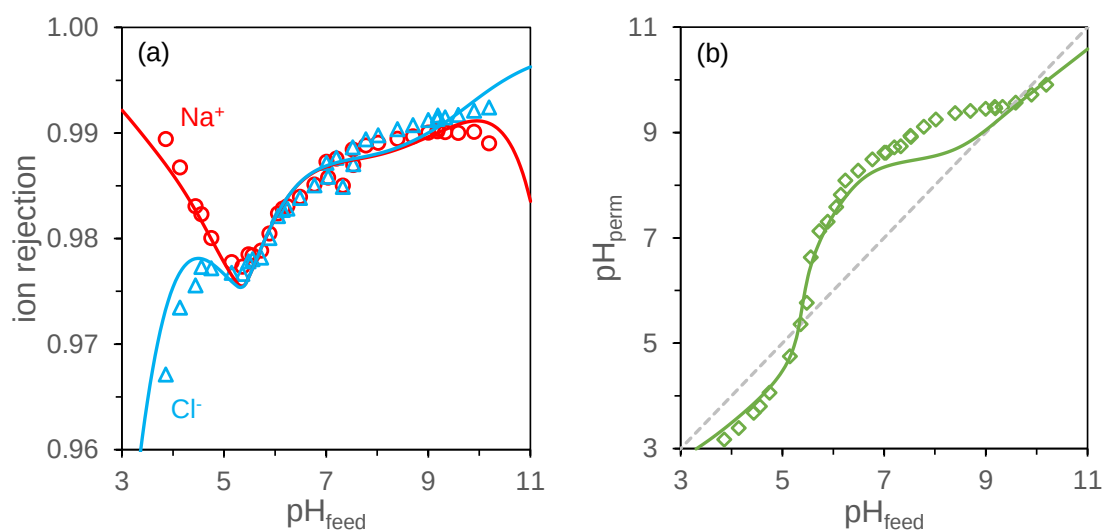


Рис. 2. Зависимость задержания ионов и pH пермеата от pH сырья в процессе обратного осмоса. Концентрация соли в сырьевом потоке 30 мМ, поток через мембрану 20 л/м² ч. Точки – эксперимент, линии – расчет на основе модели.

зависимости от pH за счет ионизации функциональных групп R-NH_2 и R-COOH , стерические эффекты, а также эффект Доннановского исключения ионов.

Рассчитаны зависимости задержания ионов и pH пермеата от pH сырьевого потока. Установлены закономерности изменения плотности заряда по толщине мембраны в зависимости от локального значения pH. В результате подгонки параметров (коэффициент изменения пористости и поверхностного

заряда) получено качественное и количественное согласие расчетных кривых с экспериментальными данными (рис. 2). Значение $\text{pH}=5.2$ соответствует изоэлектрической точке, в которой мембрана является незаряженной. При $\text{pH} > 5.2$ наблюдается увеличение задержания ионов Na^+ и Cl^- за счет увеличения доннановского исключения, вызванного отрицательным зарядом мембраны. При $\text{pH} < 5.2$ задержание Na^+ увеличивается, тогда как задержание Cl^- снижается вследствие положительного заряда мембраны. Электронейтральность поддерживается за счет переноса небольших количеств ионов H^+ из сырья в сторону пермеата, тем самым снижая pH пермеата.

Полученные результаты показывают ключевую роль локального pH в ионизации функциональных групп и их взаимодействия с ионами H^+ и OH^- . Указанные свойства поверхности мембраны существенно влияют на механизм доннановского исключения, который определяет задержание ионов и pH пермеата.

Список литературы

[1] E.M. Kimani, M. Pranić, S. Porada, A.J.B. Kemperman, I.I. Ryzhkov, W.G.J. van der Meer, P. M. Biesheuvel. The Influence of Feedwater pH on Membrane Charge Ionization and Ion Rejection in Reverse Osmosis: An Experimental and Theoretical Study. Submitted to the Journal of Membrane Science, 2022.

БИСЛОЙНЫЕ ЛИПИДНЫЕ МЕМБРАНЫ КАК МОДЕЛИ ЛИПИДНОГО МАТРИКСА КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАН: ПУТИ СОЗДАНИЯ, МЕХАНИЗМЫ УСТОЙЧИВОСТИ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

П.К. Гифер, Н.В. Кузьмина, М.А. Калущкий, О.В. Кондрашов, С.А. Акимов,

О.В. Батищев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской академии наук, Москва

Бислойные липидные мембраны являются удобной и давно зарекомендовавшей себя моделью липидного матрикса мембран клеток. формирует естественный барьер между клеткой и ее органеллами и внешней средой. Несмотря на то, что большинство клеточных процессов так или иначе связаны с работой определенных белков, тем не менее, многие из них так или иначе сопряжены со свойствами окружающих белки липидов. Кроме того, липидный бислой клеточных мембран за счет амфифильной природы молекул липидов обеспечивает основную функцию этих мембран: создание барьера между клеткой и ее органеллами и внешней средой. Формируя бислой с центральной гидрофобной частью, липиды обеспечивают практически полное отсутствие пассивных потоков через клеточную мембрану для ионов и полярных молекул. Любое взаимодействие веществ из внешней среды, будь то ионы, макромолекулы, наночастицы или вирусы, начинается с их связывания с клеточной мембраной и, во многом, зависит от свойств липидного матрикса. Появление ион-проводящих дефектов в липидной бислое биологических мембран нарушает нормальный гомеостаз клетки и может привести к ее гибели.

Кроме биомедицинских задач выяснения механизмов устойчивости мембран и белок-липидных взаимодействий в клетке, бислойные липидные мембраны нашли широкое применение и в различных биотехнологических устройствах для создания биосенсоров, секвенирования молекул ДНК, анализа фармакологических субстанций и многое другое. Наши исследования в области изучения структуры липидных мембран и физико-химических механизмов их устойчивости дали возможность построить полную физическую модель процесса формирования пор в биологических мембранах, в том числе в присутствии пептидных антибиотиков. Основная фундаментальная ценность этой модели в том, что она помогла объяснить те несостыковки, что наблюдались в предыдущих экспериментах, проведенных по всему миру за последние

40 лет. Кроме того, в рамках этой работы были предложены структурные модификации молекул липидов, способные значительно увеличить устойчивость липидного бислоя. Исследования взаимодействия бислойных липидных мембран с неорганическими материалами, такими как слюда – базовая подложка в экспериментах по атомно-силовой микроскопии – позволили нам установить физико-химические механизмы взаимодействия молекул липидов с кристаллической решеткой слюды, а также выяснить влияние различных солей и органических буферов на этот процесс и предложить методики создания мембран различного состава.

СОВРЕМЕННОЕ БАРОМЕМБРАННОЕ И ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

А.А. Богославский, А.С. Кобешев, А.В. Ларионов

ООО «Инновационное предприятие «Щекиноазот», г. Щекино

Одной из главных задач, стоящих перед химической промышленностью, пищевой промышленностью, является разделение смесей различных веществ и выделение отдельных компонентов.

За последнее десятилетие в молочной отрасли пищевой индустрии агропромышленного комплекса в мембранных технологиях по разделению компонентов молочного сырья, произошел Технологический Прорыв [1]. Он в основном коснулся промышленной обработки ресурсов вторичного молочного сырья. Имеется множество мембранных методов разделения молочного сырья, но, особый (практический) интерес представляет нанофильтрация и электродиализ [2], [3].

В докладе рассматриваются мембранные методы переработки в молочной промышленности, технология переработки молочной сыворотки.

Представлено технологическое оборудование процесса нанофильтрации и электродиализа, выпускаемого «Инновационным предприятием «Щекиноазот», даны основные технологические характеристики, а также, предложены концепции современных установок.

Предоставлена информация о продукции ООО «Инновационного предприятия «Щекиноазот», как основного производителя ионообменных гетерогенных мембран марок МК-40, МА-41, МБ-2 в России.

Литература:

Храмцов А.Г. // Аграрно-пищевые инновации, 2020, №1 (9), С.7–17

Храмцов А.Г. // Аграрно-пищевые инновации, 2020, №4 (12), С.7–19

Храмцов А.Г. // Аграрно-пищевые инновации, 2021, №3 (15), С.7–23

РЕКУПЕРАЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ С ПОКРЫТИЕМ

С.А. Лоза, Н.А. Романюк, Н.О. Ковальчук, А.Н. Коржов, В.И. Заболоцкий

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

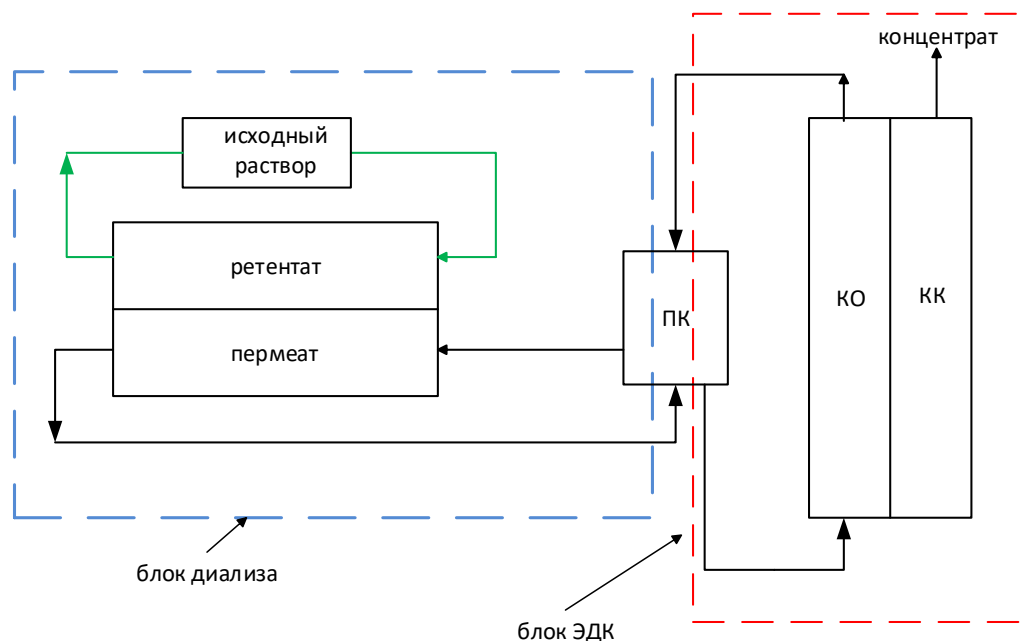
В металлургической промышленности на различных стадиях технологического процесса в больших объемах образуются сточные воды, которые содержат кислоту и ионы тяжелых металлов. Так, например, на ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод», который является одним из крупнейших в Европе производителей сварочной стальной проволоки, при нанесении медного покрытия на проволоку используются раствор серной кислоты и медного купороса. В результате технологического процесса ионы меди из раствора осаждаются на проволоке, а ионы железа переходят в раствор. После достижения содержания ионов железа определенного уровня раствор в рабочей ванне подлежит замене и известково-содовой утилизации. В результате переработки таким способом стоков происходит потеря кислоты и металлов, образуется большое количество шлама не пригодного для использования, который необходимо захоранивать.

Эти проблемы можно решить, применив концепцию технологии с нулевым сбросом (ZLD) [1], согласно которой надо использовать такие системы очистки, которые позволяют исключить сброс жидких стоков и вернуть ценные компоненты обратно в производство. Осуществление концепции ZLD немыслимо без использования мембранных технологии, в частности с применением ионообменных мембран (диффузионный диализ, электродиализ) [1, 2].

Так, метод диффузионного диализа с анионообменной мембраной предлагается использовать многими исследователями для переработки реальных растворов-отходов металлургических предприятий, состоящих из смеси кислот и ионов тяжелых металлов [3, 4]. Переработка кислых стоков методом диффузионного диализа обеспечивает высокий коэффициент разделения, при этом возможно извлечь из исходного раствора 85 % и выше кислоты [3, 4]. Однако, в результате образуется большое количество кислоты, концентрация которой достаточно мала для повторного использования. Чтобы вернуть извлеченную в процессе диализа кислоту обратно в производство необходимо произвести её концентрирование, эту задачу может успешно решить электродиализ. Для решения данной проблемы предлагается использовать совместную

схему диализа с электродиализным концентрированием для переработки реального раствора-отхода ванн омеднения ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод».

Переработка раствора-отхода образующегося в ванне омеднения, содержащего 1,45 М H_2SO_4 , 0,67 М FeSO_4 и 0,18 М CuSO_4 , осуществлялось по двухступенчатой мембранной схеме, включающей блок диализа и электродиализного концентрирования (ЭДК), рисунок 1.

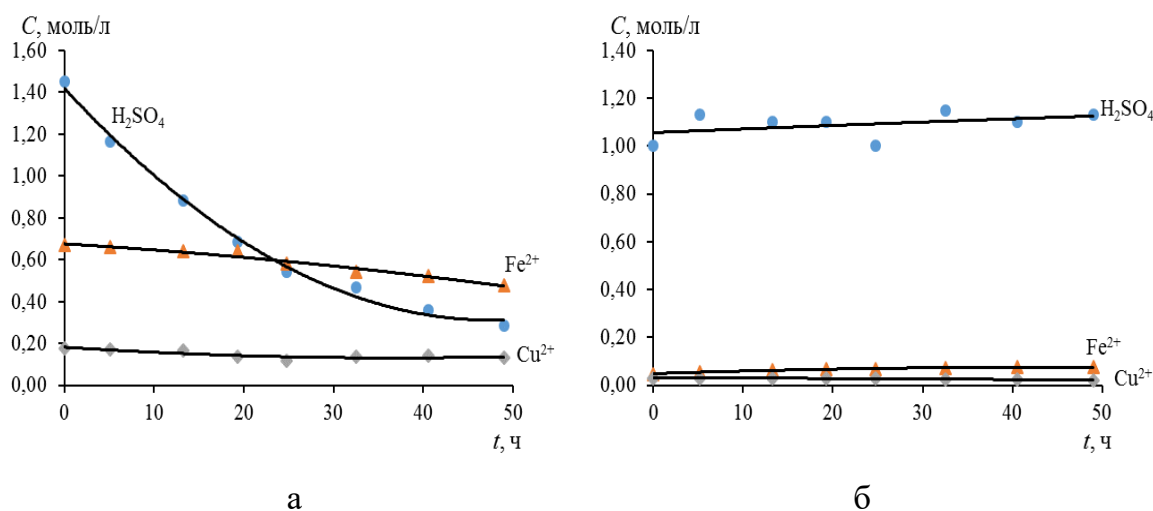


КО – камера обессоливания; КК – камера концентрирования; ПК – промежуточная камера

Рисунок 1 - Схема совместной работы блоков диализа и электродиализного концентрирования

Диализатор состоял из 50 мембран марки Ralex AMH, с общей рабочей площадью 3 м². Электродиализатор-концентратор (ЭДК) был собран из 25 чередующихся мембран марки Ralex AMH и 25 мембран Ralex CMH, с рабочим размером каждого типа мембран по 1 м².

Опыт проводили в гальваностатическом режиме, при плотности тока 4 А/дм² на электродиализном аппарате. На рисунке 2 приведены кинетические кривые изменения концентрации компонентов в процессе переработки в камере с исходным раствором и в камере концентрирования.



а – данные для камеры с исходным раствором; б – данные для КК

Рисунок 2 – Кинетические кривые изменения концентрации компонентов в процессе мембранной переработки

Анализ данных, приведенных на рисунке 2, показывает, что применение гибридной мембранной схемы позволяет получить раствор серной кислоты с концентрацией 1,1 моль/л, содержание металлов в этом растворе не превышает 0,09 моль/л. При этом удалось извлечь из исходного раствора около 80 % кислоты, суммарные потери металлов составляют 23 %. Рекуперированную серную кислоту возможно повторно использовать в технологическом цикле завода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» в рамках научного проекта № МФИ-П-20.1/15.

Литература:

- 1 Muhammad Y., Lee W. // Sci. Total Environ. 2019. V. 681. P. 551-563.
- 2 Scarazzato T., Panossian Z., Tenório J.A.S., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R. // J. Clean. Prod. 2017. V. 168. P. 1590-1602.
- 3 López J., de Oliveira R.R., Reig M., Vecino X., Gibert O., de Juan A., Cortina J.L. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 104692.
- 4 Li W., Zhang Y., Huang J., Zhu X., Wang Y. // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 96. P. 44-49.

ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ФЕНИЛАЛАНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

В.И. Васильева, А.М. Сауд, Э.М. Акберова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Установлены закономерности деминерализации водно-солевых растворов фенилаланина методом электродиализа, выбраны условия эффективного и селективного выделения целевого компонента путём направленного подбора мембран с заданными свойствами. Использованы экспериментальные гетерогенные мембраны с различной массовой долей сульфокатионообменной смолы. Показано, что рост содержания ионообменника в мембранах от 45 до 70% при электродиализе смешанного раствора позволяет в полтора раза увеличить скорость массопереноса минерального иона. Максимальная эффективность деминерализации водно-солевых растворов фенилаланина наблюдается для мембраны с содержанием смолы 70%.

В работе использовали экспериментальные гетерогенные мембраны с массовой долей сульфокатионообменной смолы от 45 до 70% и анионообменные мембраны с массовой долей ионообменника (65%). Деминерализация модельных смешанных растворов фенилаланина 0.05 М и 0.01 М NaCl проведена с применением электродиализной семисекционной ячейки. Эксперименты были проведены в гальваностатическом режиме при горизонтальной ориентации электродиализатора.

Принципиальная возможность электромембранного разделения аминокислоты и минеральной соли определяется различной природой компонентов. Потоки минерального иона возрастают с увеличением плотности тока (рис. 1а). Потоки аминокислоты через катионообменную мембрану имеют классическую для амфолита форму, отражающую наличие барьерного эффекта [1]. До достижения величин предельного диффузионного тока потоки ионов натрия через мембраны с разным содержанием ионообменной смолы различаются незначительно. Максимальное отличие наблюдается в области сверхпредельных токовых режимов, где доминирующим механизмом транспорта компонентов является электроконвекция [2].

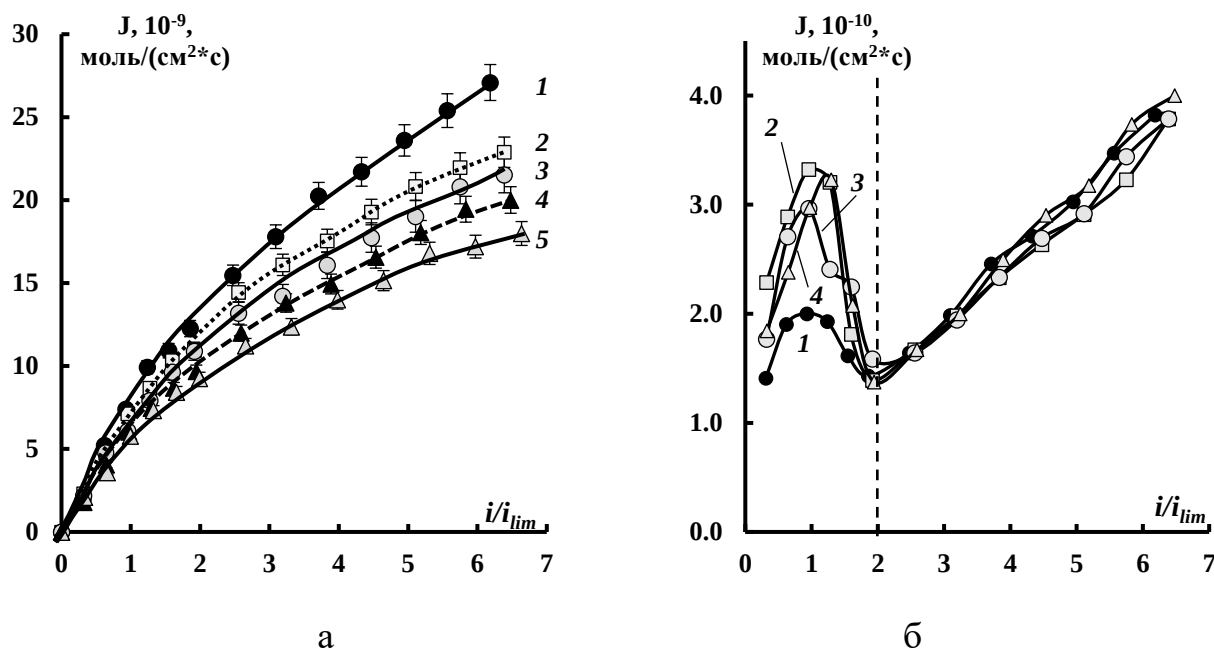


Рис. 1. Зависимости потоков ионов натрия (а) и фенилаланина (б) от безразмерной плотности тока через экспериментальные мембраны с массовой долей сульфокатионообменной смолы 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4) и 45 (5) % при электродиализе смешанного раствора Phe(0.05M) + NaCl (0.01M).

При электродиализе потоки минерального электролита через мембраны превышали потоки аминокислоты на два порядка, что делает возможным их эффективное разделение. Для всех экспериментальных мембран зависимости фактора разделения от тока характеризуются экстремумами, приходящимися на интервал $2 < i/i_{lim} < 3$. Различия вследствие влияния массовой доли ионообменной смолы на величину коэффициента разделения проявляется только в его величине, а положение максимума не изменяется.

Выявлена линейная положительная корреляция между характеристиками процесса разделения (фактор разделения, степень извлечения, степень деминерализации) и массовой долей ионообменной смолы в мембране (рис. 2). Это позволяет прогнозировать эффективность разделения аминокислоты и минеральной соли в изученном диапазоне содержания смолы в мембране. При степени поляризации электромембранной системы $i/i_{lim} = 2.6$ с ростом содержания катионообменной смолы в мембране от 45 до 70% установлено увеличение фактора разделения в 1.5 раза (рис. 2а). Степень деминерализации

для мембраны с максимальным содержанием ионообменной смолы в этих условиях составляет 40-60 %.

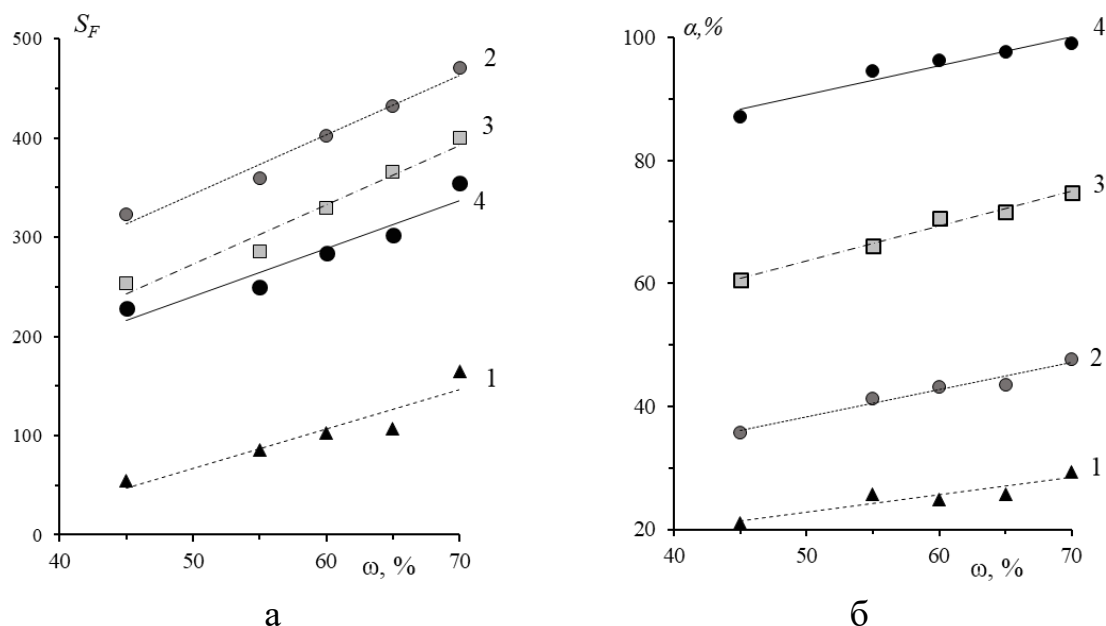


Рис. 2. Влияние массовой доли ионообменника в мембране на фактор разделения (а) и степень обессоливания (б) при разделении фенилаланина и хлорида натрия. Плотности тока, i/i_{lim} : 1.0 (1), 2.6 (2), 4.7 (3), 6.8 (4).

Для разделения нейтральных аминокислот и минеральных солей в разбавленных растворах рекомендованы мембраны с содержанием сульфокатионообменной смолы 70%, преимущество которых являются максимальные значения фактора разделения, потери целевого продукта не более 1% и возможность практически полного электромембранного извлечения минеральных ионов при минимальной степени поляризации системы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Литература:

1. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. // J. Membrane Science. 1999. V. 161. P. 223.
2. Васильева В.И., Сауд А.М., Акберова Э.М. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2021, Т. 21, С. 498–509.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ, ОЧИСТКА И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АМФОТЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Н.Д. Письменская, А.Д. Горобченко, А.Э. Козмай, С.А. Мареев, И.А. Мороз,

В.С. Ничка, О.А. Рыбалкина, К.В. Солонченко, К.А. Цыгурина

Кубанский государственный университет, Краснодар

Амфотерные вещества (белки, аминокислоты, кислотные остатки многоосновных органических и неорганических кислот и др.) являются ценными нутриентами и широко применяются в фармацевтической, пищевой промышленности, а также в сельском хозяйстве. Вместе с тем, их высокая концентрация в коммунальных, животноводческих сточных водах и жидких дигестатах твердых бытовых отходов наносит непоправимый вред окружающей среде. Чтобы ликвидировать эту угрозу и обеспечить человечество бесперебойным источником нутриентов, их промышленное получение должно быть встроено в экономику замкнутых циклов, в которой отходы одного производственного процесса являются ресурсом для другого производства. Использование гибридных модулей или комбинированных процессов (рис.1) с применением ионообменных мембран

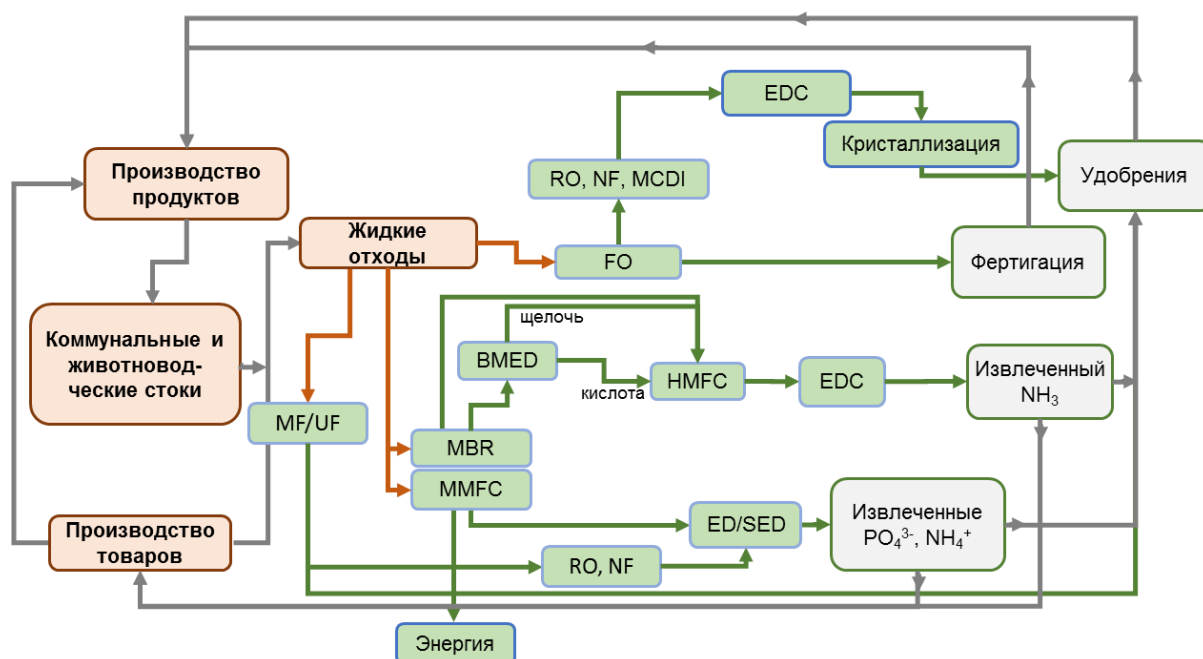


Рис.1. Циркуляционная схема возможных этапов извлечения и переработки нутриентов с использованием мембранных технологий.

(мембранные биореакторы, MBR: мембранные биотопливные элементы, MMFC; комбинация полуволоконных мембранных контакторов, NMFC, с обычными или селективными электродиализаторами, ED/SED, электродиализаторами-концентраторами, EDC, или электродиализаторами с биполярными мембранами, BMED; а также баромембранных процессов, RO, NF, с мембранной емкостной деионизацией, MCDI), уже сейчас может составить конкуренцию традиционным технологиям. Более быстрое внедрение таких мембранных технологий сдерживается достаточно низкими выходами по току, высокими энергозатратами и сложностями с достижением высоких концентраций нутриентов, в частности, фосфатов и/или $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ в конечных продуктах. С использованием различных экспериментов и математического моделирования нами выявлены основные механизмы массопереноса этих веществ в системах с ионообменными мембранами. Эти механизмы и их воздействие на транспортные и электрохимические характеристики мембран представлены на рис.2 и 3.

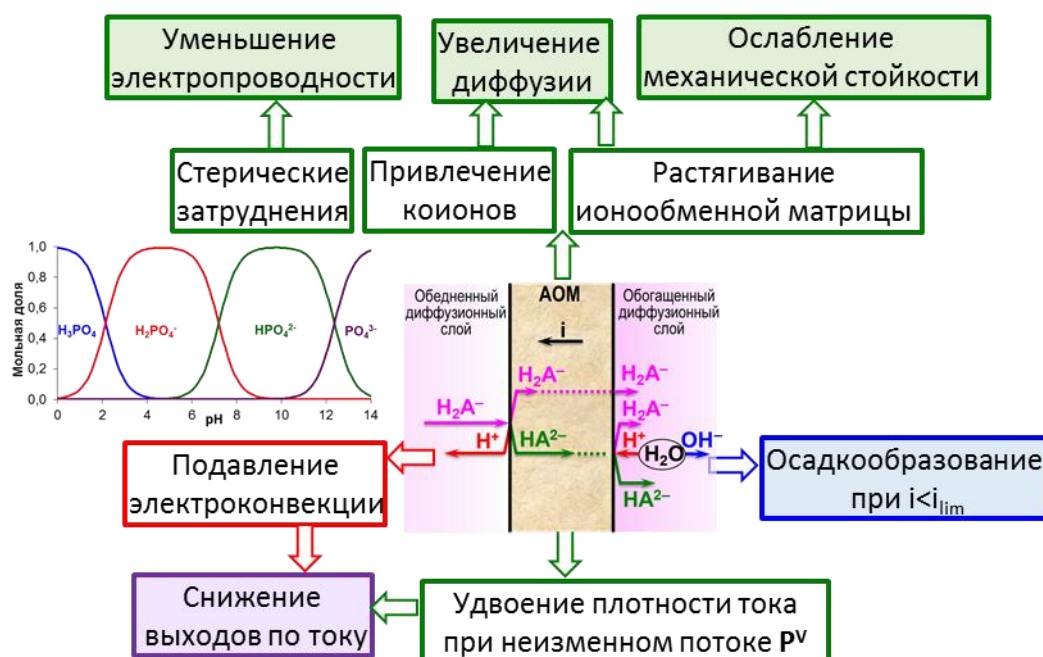


Рис.2. Схема депротонирования анионов фосфорной кислоты при вхождении в анионообменную мембрану и влияние этого явления на ее характеристики.

Отличие транспорта фосфатов и $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ от имеющего место в случае сильных электролитов определяется амфотерной природой этих веществ, которые могут менять свой электрический заряд в зависимости от pH среды. Причем, pH анионообменных

мембран (АОМ) сдвинут в щелочную область благодаря доннановскому исключению протонов как коионов.

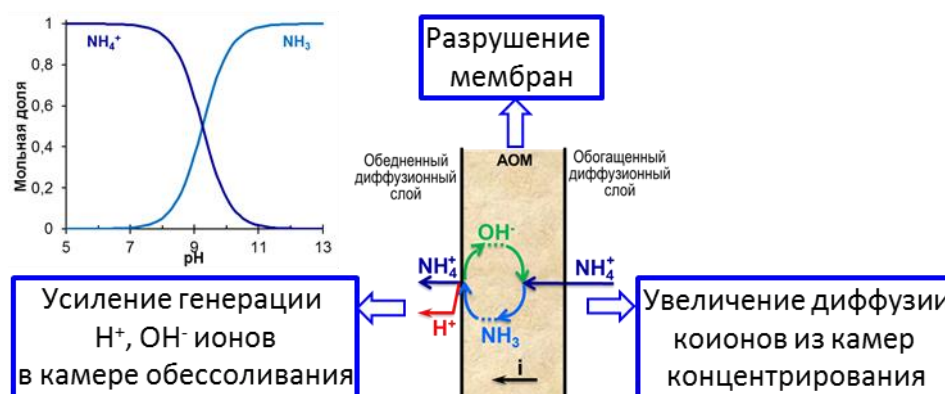


Рис.3. Схема депротонирования аммония при его вхождении в анионообменную мембрану и влияние этого явления на ее характеристики.

Механизмы протонирования-депротонирования амфотерных веществ лежат и в основе образования обильных осадков белков при производстве кислого казеина из молочной сыворотки при использовании электродиализа с биполярными мембранами.

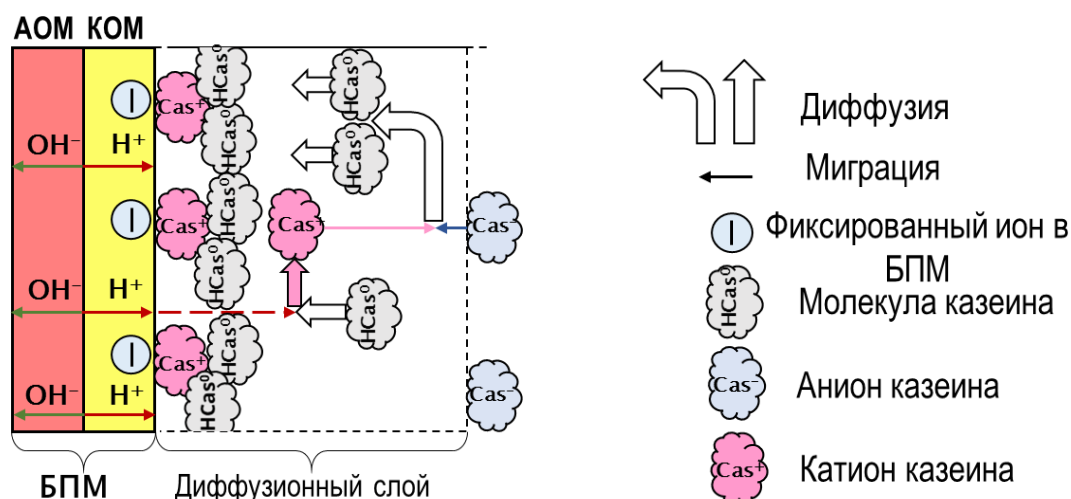


Рис.4. Схема образования осадка казеина на катионообменной поверхности биполярной мембраны.

Показано, что интенсификация массопереноса и снижение осадкообразования в исследуемых системах возможны благодаря использованию модифицированных ионообменных мембран и применению импульсных токовых режимов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-19-00087

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПЛЁНОК ПВДФ И СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Д.В. Голубенко¹, М.В. Евсюнина², И.А. Стенина¹, А.Б. Ярославцев¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

Одной из ярко выраженных тенденций современности является активное распространение технологий водородной энергетики, программы развития которой приняты большинством ведущих стран мира [1]. Центральным элементом этого направления является создание топливных элементов, вырабатывающих электроэнергию из водородсодержащего топлива [2]. В свою очередь, основным компонентом топливных элементов, во многом определяющим их эффективность, являются полиэлектrolитные мембраны [3]. В настоящее время в этом качестве наиболее часто используются мембраны на основе перфторсульфокислот типа Nafion® [4]. Однако высокая стоимость во многом ограничивает их применение в современных технологиях. Поэтому постоянно ведется поиск новых эффективных и более дешевых мембран, среди которых перспективными являются материалы на основе частично фторированных полимеров [5].

В работе рассмотрен синтез протон-проводящих мембран на основе как обычных полимерных плёнок, так и трековых мембран из ПВДФ и сульфированного полистирола двумя методами: пост-радиационной прививкой стирола или заполнением треков полимеризацией стирола с последующим сульфированием полистирола.

В случае заполнения треков полимеризацией стирола варьировалось количество добавляемого сшивающего агента (дивинилбензола) до 10 об.%. Лучшие из полученных мембран имеют проводимость 38 мСм/см (80 °С в контакте с водой) и проницаемость водорода $31 \cdot 10^{-8}$ см²/с, что примерно в полтора раза выше и ниже соответствующих величин для мембран Nafion®212 на 55 и 47% соответственно. Отличительной особенностью таких мембран является малое изменение размеров при гидратации.

Пост-радиационной прививкой стирола на гамма-облучённые плёнки и трековые мембраны из ПВДФ получены сополимеры с различной степенью прививки стирола. Радиационная-прививка стирола на гамма-облучённые трековые мембраны позволяет

получать газоплотные материалы с проводимостью до 54 мСм/см и проницаемостью по водороду до $15\text{--}18 \cdot 10^{-8}$ см²/с, что лучше аналогичных показателей для мембран Nafion®212. Для некоторых привитых мембран проведено тестирование в топливных элементах, максимальная мощность которых достигала 0.4 Вт/см².

Исследован процесс гетерогенного сульфирования полистирола в составе радиационно-привитого сополимера с поливинилиденфторидом в зависимости от времени реакции и типа сульфлирующего агента (хлорсульфоновая кислота или её эквимольная смесь с уксусной кислотой) [6]. Использование раствора смеси хлорсульфоновой и уксусной кислот, вместо хлорсульфоновой кислоты, в реакции гетерогенного сульфирования привитого полистирола уменьшает скорость сульфирования, однако увеличивает равномерность распределения сульфогрупп по толщине материала. На основании проведенных экспериментов впервые показано, что использование менее активного сульфлирующего агента для гетерогенного сульфирования позволяет настраивать степень гидратации мембран за счёт контроля степени сульфирования полистирола.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (21-73-20229).

Литература:

1. Kaur M., Pal K.// J. Energy Storage, 2019, V. 23, P. 234–249.
2. Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.// Russ. Chem. Rev. 2021, V. 90, P. 627–643.
3. Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынцев И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б.// Мембраны и Мембранные Технологии, 2021, Т. 11, №5, С. 283–303.
4. Prikhno I.A., Safronova E.Y., Stenina I.A., Yurova P.A., Yaroslavtsev A.B.// Membranes and Membrane Technologies, 2020, V.2, №4, P. 265–271.
5. 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.// Мембраны и мембранные технологии, 2022, Т. 12, №2 С.81–106.
6. Голубенко Д.В., Малахова В.Р., Юрова П.А., Евсюнина М.В., Стенина И.А.// Мембраны и мембранные технологии, 2022, Т. 12, №4 С.1–10.

**МЕМБРАНЫ МФ-4СК И NAFION, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ПОИАНИЛИНОМ И PEDOT, В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ
МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ АНАЛИЗА
СУЛЬФАНИЛАМИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ, ПОДВЕРГШИХСЯ
ДЕГРАДАЦИИ**

Т.С. Титова¹, Т.С. Колганова², А.С. Ельникова², П.А. Юрова^{1,3}, А.В. Паршина²,
И.А. Стенина¹, О.В. Бобрешова²

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, Москва*

²*Воронежский государственный университет, Воронеж*

³*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва*

Нарушение условий хранения препаратов на основе производных 4-аминобензолсульфокислоты может приводить к деградации действующего вещества с образованием сульфаниламида, что снижает их антибактериальную активность. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных определению производных 4-аминобензолсульфокислоты, методик их определения в присутствии простейшего представителя класса практически нет [1]. Для рутинного анализа фармацевтических препаратов привлекательно использование потенциометрических сенсоров. Сложность разработки материалов для селективного определения родственных аналитов можно компенсировать использованием мультисенсорного подхода, при котором отклики перекрестно чувствительных сенсоров обрабатываются многомерными математическими методами [2]. Цель работы – разработка мультисенсорных систем с ПД-сенсорами (ПД – потенциал Доннана [3]) на основе мембран перфторированных сульфокатионообменных мембран (МФ-4СК и Nafion), содержащих полианилин (PANI) и поли(3,4-этилендиокситиофен (PEDOT), для совместного определения ионов сульфациламида, сульфаниламида и натрия в широком диапазоне pH и их применение для контроля качества фармацевтических препаратов.

Характеристики ПД-сенсоров устанавливали в растворах, содержащих молекулы сульфаниламида (SA), анионы сульфациламида (SAA⁻), катионы Na⁺ в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ М, а также продукты диссоциации воды (pH 4.76-10.70). Композиционные материалы МФ-4СК/PANI и Nafion/PEDOT были получены методом окислительной полимеризации. Свойства материалов варьировались за счет

использования различных концентраций прекурсоров, последовательности обработки мембран растворами прекурсоров и способа синтеза мембран (отливка, *in situ*).

Выявлены взаимосвязи между ионообменной емкостью, влагосодержанием, транспортными свойствами полученных материалов и перекрестной чувствительностью ПД-сенсоров на их основе в растворах, содержащих различные формы сульфаниламида и сульфацетамида и ионы натрия в широком диапазоне pH. Введение в перфтормембраны допантов с протоноакцепторными группами и фрагментами с π -сопряжением способствовало увеличению чувствительности ПД-сенсоров к анионам органических аналитов. Это было более существенно с увеличением концентрации PANI в поверхностном слое мембран при их получении методом *in situ* с предварительным насыщением мономером. Различие в чувствительности ПД-сенсоров к ионам сульфаниламида, сульфацетамида, натрия и продуктам диссоциации воды при использовании мембран МФ-4СК/PANI и Nafion/PEDOT, отличающихся составом и способом получения, обеспечило низкую корреляцию между их откликами. Это позволило создать массивы ПД-сенсоров для совместного определения указанных аналитов в многокомпонентных растворах в широком диапазоне их концентраций. Первый массив включал три ПД-сенсора на основе литой мембраны МФ-4СК, содержащей 0.5 мас.% PANI, и мембран МФ-4СК, содержащих PANI, полученных *in situ* обработкой в 0.01 М растворе мономера и окислителя при различной последовательности обработки. Во второй массив входили ПД-сенсоры на основе литой мембраны МФ-4СК, содержащей 0.5 мас.% PANI, мембраны МФ-4СК, содержащей PANI, полученной *in situ* обработкой сначала в 0.01 М растворе мономера, затем – в растворе окислителя, мембраны Nafion, содержащей PEDOT, полученной *in situ* обработкой сначала в 0.002 М растворе мономера, затем – в растворе окислителя. Во всех случаях соотношение концентраций мономер/окислитель составило 1/1.25, соответственно.

Разработанные массивы ПД-сенсоров использованы для анализа препарата “Сульфацил натрия-СОЛОфарм” (капли глазные; ООО “Тротекс”, Россия), подвергшегося принудительной деградации с помощью УФ-обработки. Относительная погрешность определения сульфацетамида натрия с помощью первого и второго массивов ПД-сенсоров относительно его концентрации, найденной спектрофотометрически, составила 1.4 и 1.2%, соответственно. Концентрацию

сульфаниламида, найденную потенциометрически, сравнивали с потерей концентрации сульфацетамида, найденной спектрофотометрически. Относительная погрешность определения сульфаниламида с помощью первого и второго массивов ПД-сенсоров составила 1.7 и 4%, соответственно. Относительная погрешность определения ионов натрия относительно содержания, заявленного производителем, составила 0.7 и 4 % для первого и второго массивов ПД-сенсоров, соответственно. Разработанные массивы позволяют выполнять анализ сульфаниламидных препаратов с высокой точностью без подготовки проб, за исключением небольшого разбавления препарата. Была показана возможность длительного использования массива сенсоров без повторной градуировки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-60045 (The reported study was funded by RFBR, project number 19-38-60045).

Литература:

1. Ahmed S., Anwar N., Sheraz M.A., Ahmad I. // J Pharm Bioallied Sci. 2017. V 9. No. 2. P. 126.
2. Yaroshenko I.S., Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Legin A.V., Kirsanov D.O. // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. No. 10. P. 1003.
3. Safronova E., Parshina A., Kolganova T., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 816. P. 21.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБРАТНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА ДЛЯ РЕКУПЕРАЦИИ ЭНЕРГИИ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

В.И. Быков, С.И. Ильина, Л.В. Равичев, В.Я. Логинов, А.А. Свитцов,
А.А. Титов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Главным преимуществом альтернативного получения энергии, помимо использования возобновляемых ресурсов, является отсутствие загрязнений среды при производстве энергии, а главными недостатками - высокая стоимость получаемой энергии (в разы превышающая стоимость энергии, получаемой традиционными способами), наличие суточных флуктуаций при получении электроэнергии.

На данный момент ведутся исследования альтернативных методов получения энергии, основанные на градиенте солености с применением полупроницаемых мембран – осмотические электростанции и обратный электродиализ. К преимуществам данных методов относятся возобновляемость ресурсов (при использовании речной и морской воды), отсутствие различных загрязнений и отсутствие суточных флуктуаций.

Обратный электродиализ – процесс преобразования разности концентраций в электрическую энергию. При этом под действием диффузии в модуле создается направленный ток ионов за счет диффузии из камеры с более высокой в камеру с более низкой концентрацией. Катионы, согласно градиенту концентрации, диффундируют через полупроницаемую катионообменную мембрану из соленого потока в обессоленный. Таким же образом (но через полупроницаемую анионообменную мембрану) переходят анионы. Ионный ток на окислительно–восстановительных электродах преобразуется в электрический.

При изучении обратного электродиализа для получения энергии при прокачивании речной и морской воды было отмечено, что его использование в данных условиях неэффективно, так как при больших производительностях потребление электроэнергии насосами превышает производительность электродиализатора. Проведя анализ достоинств и недостатков метода, сделан вывод что его возможно использовать на предприятиях, где промышленные сточные воды имеют высокую концентрацию и подаются под давлением.

Мощность обратного электродиализа можно рассчитать по формуле, включающей в себя параметры аппарата, мембраны и потоков.

$$W_{max} = \frac{N \cdot A \left[\left(\alpha \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{ac}{ad} \right) \right)^2 \right]}{(RAEM + RCEM + dc/kc + dd/kd)}, \quad (1)$$

где α – селективность мембран, N – число мембранных пар (штук), A – площадь мембраны [м^2]; ac и ad – активности концентрированного и разбавленного растворов соответственно; $RAEM$ и $RCEM$ – сопротивление анионообменной и катионообменной мембран [$\text{Ом} \cdot \text{м}$]; dc , dd – толщина отсеков концентрирования и обессоливания [м]; kc и kd – удельное сопротивление концентрированного и разбавленного растворов соответственно.

На основании уравнения (1) были проведены расчеты произведенной мощности для различных соотношений концентраций (рис.1). По результатам расчетов были построены графики для различных концентраций более концентрированного раствора. Экстремум на графике можно объяснить изменением лимитирующей стадии процесса.

Так же анализ полученных результатов показывает, что оптимальным отношением солесодержаний является 15-25.

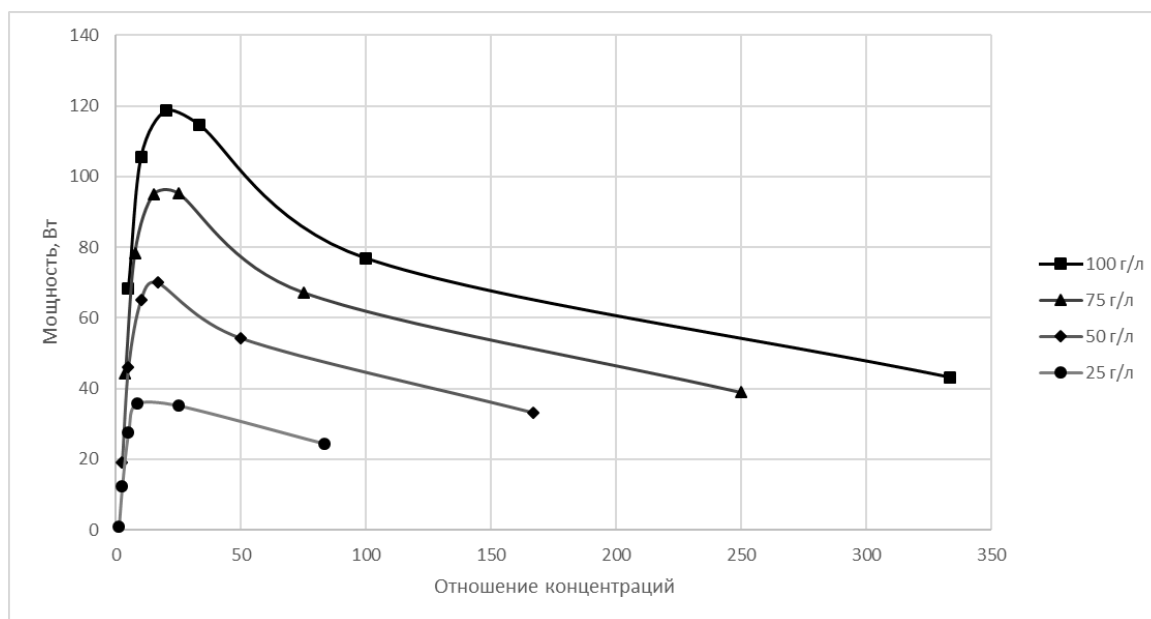


Рис. 1 - Зависимость мощности от отношения солесодержания

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Д.Ю. Воропаева, А.Б. Ярославцев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии

Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Литиевые аккумуляторы с металлическим анодом являются перспективной заменой литий-ионных благодаря возможности достижения высоких значений плотности энергии. Существенной проблемой при их конструировании является прораствание дендритов через сепаратор, что делает эти аккумуляторы небезопасными и ограничивает их коммерческое применение. Использование гель-полимерных электролитов на основе ионообменных мембран, сольватированных апротонными растворителями, преимущество которых является отсутствие транспорта противоионов во время работы аккумулятора, может понизить рост дендритов и улучшить электрохимические характеристики литиевых аккумуляторов. В настоящей работе были исследованы характеристики мембран на основе Nafion-117 и поли(стирол-этилен-бутилена), содержащего функциональные фенилсульфонилимидные группы (SSEBS), сольватированные смесями на основе этилкарбоната, диметилацетамида и диметилкарбоната, для их применения в литиевых аккумуляторах.

Мембраны SSEBS были получены по методике, описанной в [1]. Полимерные электролиты были получены путем выдерживания мембран в смесях растворителей этиленкарбонат – диметилкарбонат – диметилацетамид (ЭК-ДМК-ДМАА, для мембраны Nafion) и ЭК-ДМАА (для мембраны SSEBS). Ионная проводимость определялась методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 3 МГц – 1 кГц. Окно электрохимической стабильности было определено линейной вольтамперометрией со скоростью развертки 1.0 мВ с^{-1} . Для этого образец мембраны помещали между электродом из нержавеющей стали (SS, в качестве рабочего электрода) и литиевым электродом (в качестве противоиода и электрода сравнения) и собирали в корпус аккумулятора «кнопочного» типа CR2032 (Coin-type cell). Гальваностатическое циклирование проводили при плотности тока 0.1 мА см^{-2} в симметричных ячейках Li|Li. Время одного цикла составляло 1 ч. Электрохимическое тестирование ячейки $\text{LiFePO}_4\text{@C|SSEBS|Li}$ проводилось в гальваностатическом

режиме при скоростях 0.1С (ток 17 мА г⁻¹) – 1С (ток 170 мА г⁻¹) в диапазоне потенциалов 2.5 – 4.1 В в гальваностатическом режиме.

Полученные после сольватации полимерные электролиты представляли собой набухшие на 154% и 162% пленки толщиной ~160 и 97 мкм с ионной проводимостью при комнатной температуре 1.8 и 0.6 мСмсм⁻¹ для мембраны Nafion и SSEBS, соответственно. Значения ионной проводимости полученных электролитов превосходят значения, характерные для большинства полимерных электролитов, и соответствует требованиям к электролитам в литиевых аккумуляторах. На вольтамперограмме обеих ячеек SS|Li (Рис. 1) выше 4.1 В отн. Li|Li⁺ наблюдается резкий рост плотности тока, соответствующий восстановлению электролита.

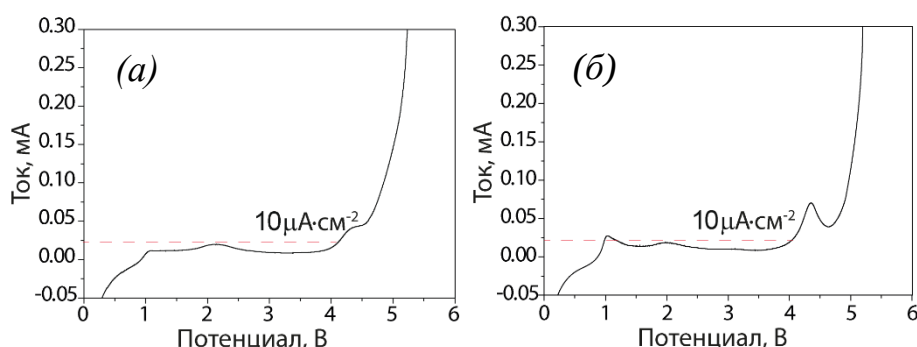


Рисунок 2. Вольтамперограммы SS|Li ячеек с электролитами (а) Nafion-ЭК-ДМК-ДМАА и (б) SSEBS-ЭК-ДМАА.

Для оценки стабильности полученных электролитов по отношению к литиевым электродам были собраны симметричные ячейки Li|Li и протестированы путем проведения гальваностатического циклирования при плотности тока 0.1 мА·см⁻² (Рис. 2). Для мембраны Nafion на первых циклах происходит повышение напряжения с максимумом $\sim \pm 1.5$ В, которое соответствует восстановлению электролита с формированием на границе раздела с электродом слоя SEI (*Solid electrolyte interphase*), после чего напряжение равномерно снижается и на 38 цикле выходит на стабильные значения $\sim \pm 140$ мВ, которые сохраняются в течение >300 ч. В случае мембраны SSEBS увеличения потенциалов на начальных циклах не происходит, а наблюдается лишь постепенный рост напряжения с увеличением количества циклов. При этом стоит отметить отсутствие поляризационных кривых при циклировании ячейки с SSEBS, что указывает на отсутствие движения анионов в процессе работы ячейки.

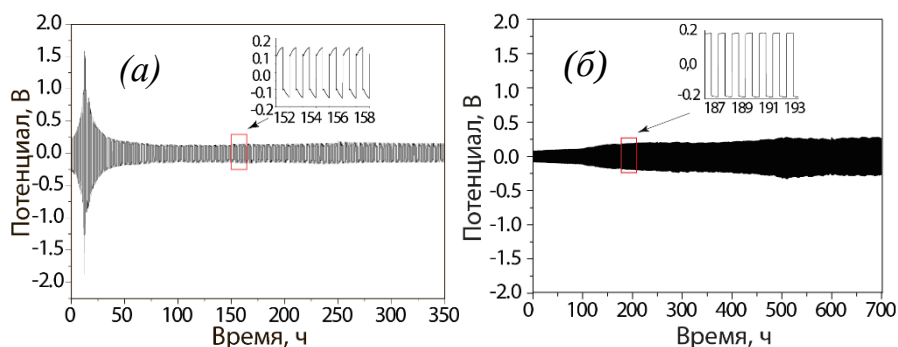


Рисунок 2. Гальваностатическое циклирование симметричной ячейки $\text{Li}|\text{Li}$ с электролитом на основе (а) Nafion и (б) SSEBS.

Для дальнейшей оценки электрохимических характеристик полученных полимерных электролитов была протестирована ячейка $\text{LiFePO}_4@\text{C}|\text{SSEBS}|\text{Li}$ при различных скоростях заряда-разряда (Рис. 3). Емкость ячейки падает с $100 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ до $50 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ при переходе от скорости 0.1C к 1C при сохранении $\sim 100\%$ кулоновской эффективности (КЭ), однако стоит отметить, что начальные значения емкости восстанавливаются при повторном снижении скорости до минимального значения, что можно объяснить кинетическими ограничениями, а не деградацией активных материалов.

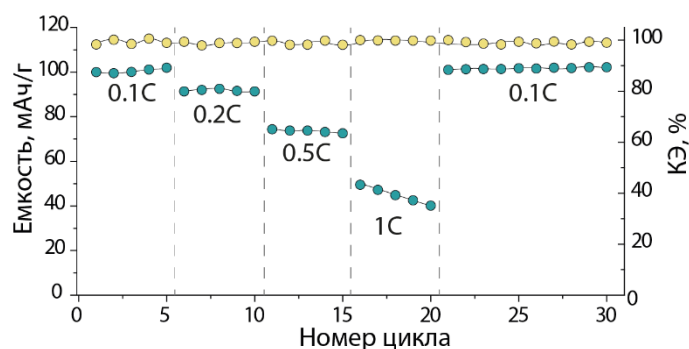


Рисунок 3. Циклические характеристики ячейки $\text{LiFePO}_4@\text{C}|\text{SSEBS}|\text{Li}$ при различных скоростях циклирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-20229.

[1] Voropaeva D., Golubenko D., Merkel A., Yaroslavl'tsev A. Membranes with novel highly-delocalized sulfonylimide anions for lithium-ion batteries // J. Membr. Sci 2020. V. 601. Art. No. 117918.

TRANSPORT CHARACTERISTICS OF NANOPOROUS VITREOUS MATERIALS DOPED WITH SILVER HALIDES

A.S. Kuznetsova^{1,2}, L.E. Ermakova¹, M.A. Girsova², T.V. Antropova²

¹*St. Petersburg State University, St. Petersburg,*

²*Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS, St. Petersburg*

One of the challenges of modern technologies is the development of principles of direct preparation of new multifunctional materials with important and refined properties. The silver-containing glasses obtained in this research work can find potential applications in sensors, photonics, nanobiotechnologies, etc.

The research work is devoted to the study and correlation between structural parameters and electrochemical properties of micro- and macroporous glasses containing or not containing AgHal (Hal = Cl, Br, I) in the NaNO₃ aqueous solutions indifferent to the SiO₂ surface and in the solutions of AgNO₃ and KHal, containing ions, which are charge-determining for AgHal nanocrystals.

AgHal-doped nanoporous glasses (NPG) were prepared on the basis of high-silica (SiO₂ > 95 %) micro- (MIP, pore radii 1.5-1.6 nm) and macroporous (MAP, pore radii 18.4-25.2 nm) glasses [1]. The relative content of Ag₂O, found by X-ray fluorescence (XRF) and atomic absorption spectroscopy (AAS), are given in table 1. It can be seen that the doping of wide-pore MAP glasses, whose pore radius is 12–15 times greater than that of MIP, proceeds more efficiently. The amount of silver in AgHal-MAP glasses is 3-4 times greater than in AgHal-MIP.

Table 1. Relative Ag₂O content in the composite membranes under study.

Method	AgCl-MIP	AgCl-MAP	AgBr-MIP	AgBr-MAP	AgI-MIP	AgI-MAP
XRF	0.32	1.12	0.22	1.12	0.24	0.91
AAS	0.75	3.55	0.82	3.44	0.58	1.70

Characterization of the NPG structure was carried out by scanning electron microscopy (SEM). The elemental distribution over the frontal and chip surface of the composites was studied by dispersive X-ray analysis (EDX). It was found (fig. 1) that the distribution of the doping components over the bulk of the sample is heterogeneous.

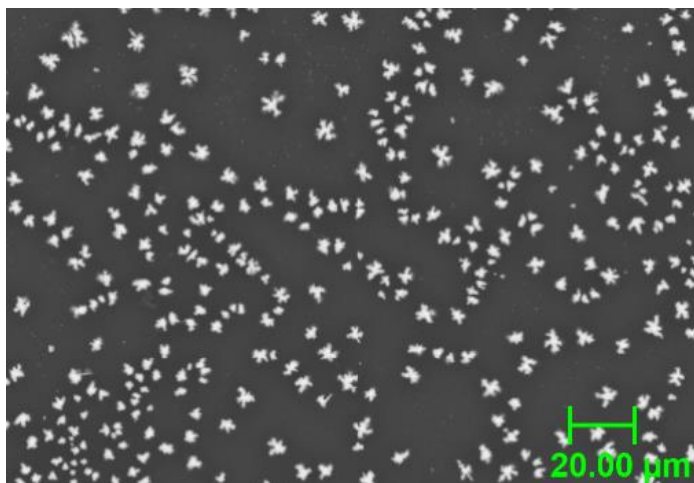


Figure 1. SEM image of the frontal surface of AgI-MAP glass.

X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the formation of cubic chlorargyrite AgCl, cubic bromargyrite AgBr, cubic and hexagonal iodoargyrite AgI phases in the composites. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out to evaluate the surface composition as well as the chemical state of individual elements. The all XP spectra of AgCl- and AgBr-doped glasses exhibit the signals of the elements Ag, C, Cl/Br, O, Si. The Ag 3d peaks are located at 374.8 and 368.8 eV.

The efficiency coefficients (α), equal to the ratio of specific electrical conductivities of the porous and bulk solutions, were calculated from specific electrical conductivities of the membranes. The α values of basic silicate and composite materials are close to each other in an indifferent electrolyte. In AgNO₃ solutions, the main influence on the electrical conductivity of AgHal-doped MAP materials is exerted by Ag⁺ ions located in the pore space.

The zeta potential (ζ -potential) was found by the streaming potential method taking into account the surface conductivity and the electrical double layers (EDL) overlap. The results are compared with the ζ -potentials found from the electrophoretic mobility of composite particles (laser Doppler electrophoresis). Doping of MIP membranes, first of all, affects the amount and structure of secondary silica in the pore space, which, accordingly, affects the structure of EDL and the value of ζ -potential. Doping of MAP materials directly affects the characteristics of the solid surface of pores. Electrophoretic measurements in an indifferent solution of NaNO₃ showed that the ζ -potential of AgHal-MIP particles increase as a result of doping. It has also been established that the ζ -potential is practically independent on the type of halide ion. Doping of MAP particles did not lead to noticeable changes in the ζ -potential in NaNO₃ solution.

It has been found that for AgCl-, AgBr- and AgI-doped glasses, the structure of the EDL in nanopores and on the open surface of a porous particle differ significantly in the AgNO₃ solution. The greatest changes are observed for AgBr-MAP and AgI-MAP glasses – ζ -potentials have different signs: the streaming potential is negative, the electrophoretic mobility of particles is positive.

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 20-03-00544a). Scientific research were performed at the Research park of St.-Petersburg State University «Center for Studies in Surface Science», «Centre for X-ray Diffraction Studies», «Interdisciplinary Center for Nanotechnology», «Center for Chemical Analysis and Materials Research» and «Center for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials». The part of this work related to development and creation of the samples was supported by the RF Ministry of Science and Higher Education as part of the state assignment of the IChS RAS (project FFEM-2022-0004).

References:

- [1] *Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. // Journal of Luminescence. 2018. V. 193. P. 29–33.*
- [2] *Kuznetsova A.S., Ermakova L.E., Girsova M.A., Antropova T.V. // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. P. 390–393.*

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Н.А.Кононенко¹, Н.В.Лоза¹, С.А.Шкирская¹, С.В.Тимофеев²

¹Кубанский государственный университет, Краснодар

²ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург

Модифицирование перфторированных мембран компонентами органической или неорганической природы является эффективным приемом повышения их эффективности при работе в мембранных электролизерах или топливных элементах (ТЭ) [1]. Для применения мембран в электродиализе и мембранном электролизе на первый план выступают их электродиффузионные свойства, обеспечивающие проведения электромембранного процесса с максимальной эффективностью и минимальными энергозатратами. В то же время для использования в ТЭ наиболее важным результатом модифицирования является сохранение высокой электропроводности мембран при повышенной температуре и пониженной влажности. При этом особое значение приобретает влияние модификатора на содержание и состояние воды в перфторированной мембране, определяющее диффузионную и электроосмотическую проницаемость мембран, которые напрямую связаны с их газопроницаемостью при работе в ТЭ. В связи с этим целью данной работы являлось исследование структурных и электротранспортных свойств модифицированных мембран на перфторированной матрице.

Объектами исследования являлись перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК. В качестве модификаторов органической природы использовались поливинилбутираль (ПБ), который является гидрогелем и способен удерживать воду в структуре мембраны, а также сульфированный полисульфон (СПС), который является ионообменником с обменной емкостью 2.00 ммоль/г_{сух.}. Изготовление мембран осуществлялось методом полива. Количество введенных модифицирующих добавок составляло 5 % от веса мембранного полимера. В качестве минерального допанта использовался неорганический ионообменник – кислый фосфат циркония (КФЦ). Гибридные мембраны, модифицированные КФЦ, готовились путем совмещения водного раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с раствором МФ-4СК с последующей обработкой полученной пленки раствором фосфорной кислоты для осаждения $Zr(HPO_4)_2$ (18 % от веса мембранного полимера) [2]. В качестве объектов исследования

использовались также перфторированные мембраны с содержанием инертного фторполимера Ф-26 от 10% до 40%, изготовленные методом полива из растворов полимеров в диметилформамиде, для получения материалов с улучшенными механическими свойствами и пониженной газопроницаемостью. В табл. 1 представлены физико-химические характеристики исходных и модифицированных перфторированных мембран: обменная емкость (Q), толщина (l), влагосодержание (W) и удельная влагоемкость (n).

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходных и модифицированных перфторированных мембран

№	Мембрана	l , мкм	Q , ммоль/г _{сух.}	W , г _{H₂O} /г _{сух.}	n , моль H ₂ O/ моль SO ₃ ⁻
1	МФ-4СК	62±3	0.98	0.31	17.6
2	МФ-4СК/ПБ	55±3	0.93	0.36	21.5
3	МФ-4СК/СПС	65±5	1.03	0.33	17.8
4	МФ-4СК/КФЦ	61±2	2.84	0.35	6.8
5	МФ-4СК/Ф-26 (20%)	280±10	0.80±0.01	0.19	13.1
6	МФ-4СК/Ф-26 (40%)	320±10	0.60±0.01	0.11	10.2

Удельная электропроводность мембран (κ_m) и коэффициент диффузионной проницаемости (P^*) определялись в растворах хлорида натрия. Для изучения распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в структуре мембран использовался метод эталонной контактной порометрии.

На основании анализа электротранспортных характеристик модифицированных мембран установлено, что введение органических модификаторов приводит к уменьшению κ_m во всей области исследуемых концентраций (рис.1а), при этом более существенный эффект наблюдается для мембраны, модифицированной ПБ. В то же время введение КФЦ приводит к возрастанию κ_m перфторированных мембран из-за более высокой обменной емкости этих образцов по сравнению со всеми остальными мембранами. Величина P^* модифицированных мембран ниже по сравнению с исходной мембраной (рис. 1б), так как включения модифицирующих добавок в кластерах мембраны играют роль препятствий при диффузии электролита. С увеличением количества инертного полимера величины Q , κ_m и P^* модифицированных мембран закономерно снижаются.

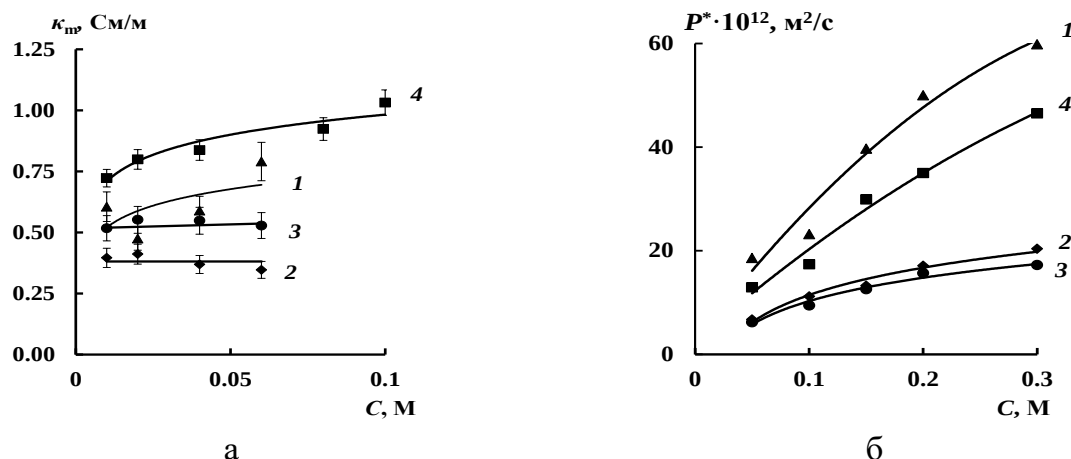


Рис.1. Концентрационная зависимость электропроводности (а) и коэффициента диффузионной проницаемости (б) исходных и модифицированных мембран в растворах NaCl: 1 – МФ-4СК; 2 – МФ-4СК/ПБ; 3 – МФ-4СК/СПС; 4 – МФ-4СК/КФЦ.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее перспективным модификатором для перфторированных мембран является КФЦ, поскольку полученные при этом материалы имеют повышенную электропроводность и пониженную диффузионную проницаемость. Анализ кривых распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор показал, что наиболее существенные изменения наблюдаются в области мезопор с радиусом от 30 нм до 100 нм. Из данных эталонной контактной порометрии также следует, что введение КФЦ сопровождается увеличением относительного влагосодержания и площади внутренней удельной поверхности. При этом происходит уменьшение расстояния между фиксированными группами вследствие увеличения концентрации ионогенных групп, что облегчает ионный перенос в модифицированной мембране.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>.

Литература:

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. С. 627–643.
2. Timofeev S.V., Kononenko N.A., Bobrova L.P., Berezina N.P., Luticova E.K., Dolgoplov S.B. // Fluorine Notes. 2011. V. 76. 7 p.

ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В УСЛОВИЯХ КОНКУРЕНТНОГО ПЕРЕНОСА ИОНОВ

М.В. Шарафан, В.В. Гиль, В.Д. Титорова, А.Д. Горобченко

Кубанский государственный университет, Краснодар

Одним из перспективных направлений развития электродиализа является разработка процесса селективного разделения ионов одного знака заряда и разной валентности, в котором применяются так называемые моновалентно-ионселективные мембраны (monovalent-ion-selective membranes [1]). Данной проблеме посвящено большое число работ [2–4], однако полного понимания особенностей процесса разделения пока не достигнуто.

В данном исследовании анализируется поведение мембранной системы при разделении одно- и двухзарядных катионов (например, Na^+ и Ca^{2+}) с помощью многослойных композитных мембран. На рис. 1 представлена рассчитанная с использованием математической модели зависимость коэффициента селективной проницаемости, $P_{1/2}$, композитной мембраны от отношения плотности тока к его предельному значению, j/j_{lim}^0 . Подложкой мембраны служит катионообменная мембрана, толщина которой значительно превышает толщину тонкого анионообменного слоя, нанесенного на ее поверхность.

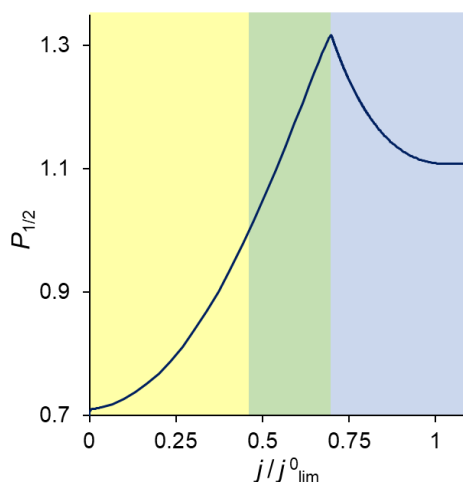


Рис. 1. Зависимость коэффициента селективной проницаемости двухслойной ионообменной мембраны от отношения плотности тока к его предельному значению.

Моделирование процесса переноса ионов показывает [5], что при малых токах лимитирующей стадией является перенос через мембрану-подложку, селективную к двухзарядным катионам. С ростом тока кинетический контроль переходит к

модифицирующему анионообменному слою, создающему высокий барьер для переноса двухзарядных катионов. В таком режиме с ростом тока увеличивается поток Na^+ , тогда как поток Ca^{2+} близок к нулю, а $P_{1/2}$ при этом растет. Однако, когда концентрация Na^+ у поверхности мембраны приближается к нулю, поток этих ионов, а также величина $P_{1/2}$ достигают максимума. При дальнейшем увеличении скачка потенциала происходит рост потока ионов Ca^{2+} и кинетический контроль переходит к диффузионному слою, а $P_{1/2}$ снижается. Селективность переноса теряется при достижении предельной плотности тока.

Результаты численных экспериментов показывают, что величина коэффициента селективной проницаемости зависит от количества модифицирующих бислов (с чередующимися знаками заряда фиксированных групп), а также от их толщины. Во всех случаях максимальное значение коэффициента избирательной проницаемости достигается при относительно низких скачках потенциала при плотностях тока ниже предельного значения.

Для экспериментальных исследований конкурентного переноса ионов изготовлена серия многослойных композитных мембран, на основе сульфокатионитовой мембраны Ralex CMH, на поверхности которой анионообменные слои формировались за счет специфической адсорбции ионов кальция, а катионообменные слои – с помощью нанесения тонкой пленки МФ-4СК. Процесс обессоливания раствора, содержащего хлориды натрия и кальция, проводили с использованием композитной мембраны с 1.5 модифицирующими бислоями в допредельном токовом режиме. Для анализа состояния системы в процессе деминерализации раствора на рис. 2 (а) приведены кинетические зависимости рН в камере обессоливания (КО) электродиализной ячейки, на рис. 2 (б) показаны зависимости для эксперимента с исходной коммерческой мембраной Ralex CMH для оценки влияния многослойной поверхностной пленки на процесс обессоливания.

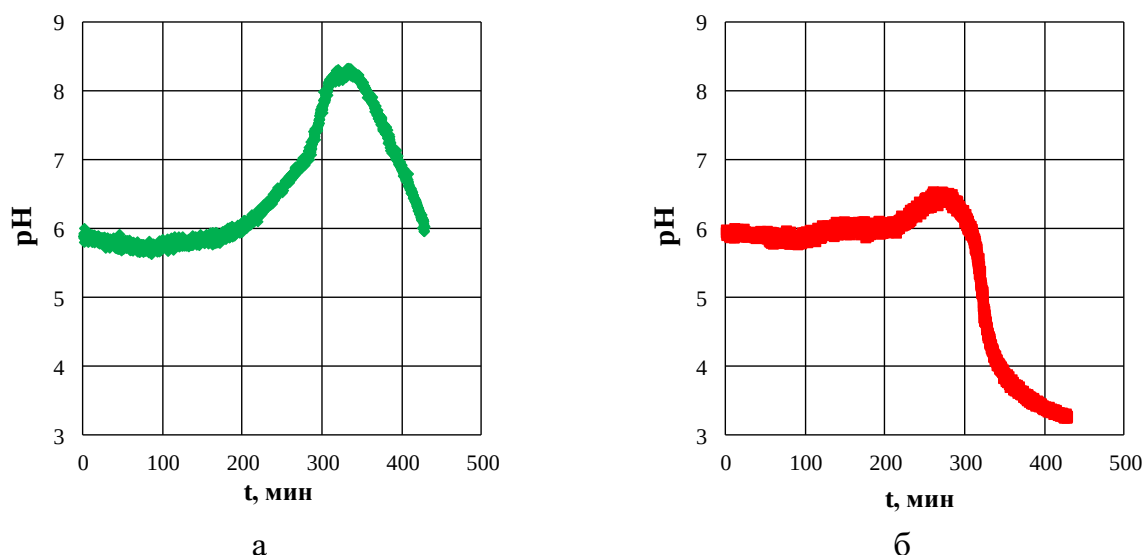


Рис. 2. Кинетические зависимости значений pH в КО электродиализной ячейки, образованной анионообменной мембраной и катионообменной композитной мембраной (а) или исходной мембраной (б) в процессе обессоливания раствора.

В случае многослойной композитной мембраны при достижении предельного состояния наблюдается значительное подщелачивание обессоливаемого раствора за счет большей скорости генерации ионов H^+/OH^- ввиду наличия биполярных границ в отличие от исходной мембраны. Наблюдаемое в дальнейшем снижение pH обессоливаемого раствора соотносится с достижением предельного состояния на анионообменной мембране. Генерация ионов H^+/OH^- снижает результативность процесса обессоливания в целом, и для эффективного разделения одно- и двухзарядных ионов деминерализацию целесообразно проводить в допредельных токовых режимах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/22.

Литература:

1. Güler E., Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. // J. Membr. Sci. 2014. V. 455. P. 254–270.
2. Park H.B., et al. // Science. 2017. V. 356. P. 1138–1148.
3. Luo T., Abdu S., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429–454.
4. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. No. 5517.
5. Gorobchenko A., Mareev S., Nikonenko V. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. No. 4711.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОПОРАХ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ЛИТОГРАФИИ

Д.В. Лебедев^{1, 2, 3}, Н.В. Ваулин¹, П.К. Афоничева², А.С. Букатин^{1, 3}, И.С. Мухин^{1, 4},
А.А. Евстапов³

¹Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

³Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

⁴Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

Экспериментальное и теоретическое исследование транспорта в микро- и наноканалах имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение для различных областей науки и техники [1]. К ним можно отнести разделение смесей и получение чистых веществ, электрохимическое преобразование энергии, разработка биохимических сенсоров.

Целью данной работы являлось исследование закономерностей транспорта ионов в микро- и нанопорах. Для реализации данной цели необходимо провести исследование новых механизмов селективного разделения компонентов растворов при наличии неоднородного электромагнитного поля внутри наноканаллов. Методы электронной и ионной литографии позволили создать нанопоры с заданной геометрией и заданными электропроводными свойствами. Такие структуры являются оптимальной модельной системой для исследования транспорта ионов.

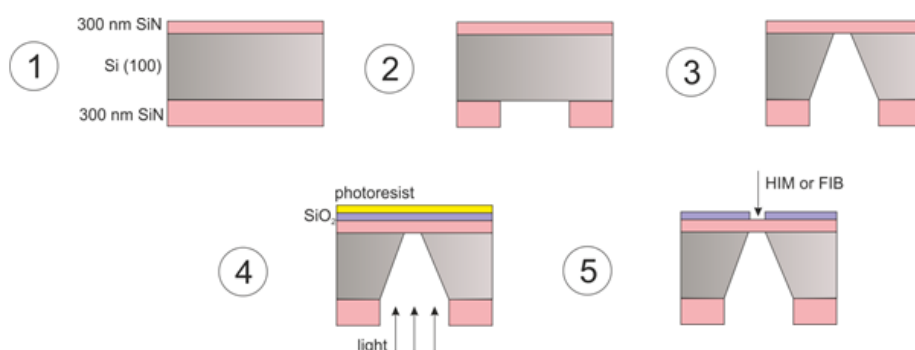


Рисунок 1. Схематическое изображение процесса формирования нанопоры.

В рамках работы была предложена методика формирования нанотверстий (нанопор) в свободноподвешенной полупроводниковой мембране. Схематически данная методика представлена на рисунке 1. На первом этапе необходимо

сформировать свободноподвешенную полупроводниковую мембрану в кремниевой подложке. Для этого была проделана следующая последовательность действий. На двухсторонне полированную пластину Si (100) методом реакционного магнетронного напыления было нанесено покрытие из Si_xN_y толщиной ~ 300 нм. Именно толщина этого слоя будет в дальнейшем определять длину поры. Аналогично Si_xN_y был нанесен на обратную сторону кремниевой пластины. Далее на одной из сторон была сделана фотолитографии для формирования рисунка маски при дальнейшем анизотропном травлении Si_xN_y . Использовался фоторезист AZ 3027, нанесенный и экспонированный по стандартной методике. В результате фотолитографии на поверхности Si_xN_y была получена маска с вскрытыми областями в форме квадратов. Для удаления «вскрытых» окон из Si_xN_y использовалось плазмохимическое травление. Рабочим газом являлся CF_4 . Далее было проведено жидкостное анизотропное травление кремниевой пластины в 20% KOH при температуре 85 °C. Время травления составило 4 часа. Маской для травления являлся Si_xN_y .

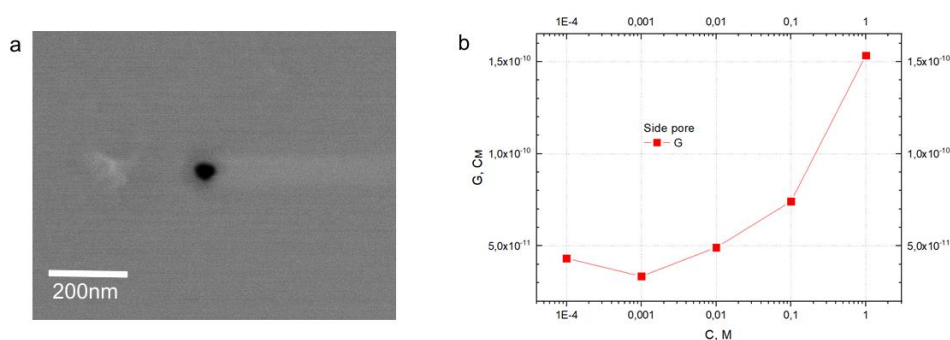


Рисунок 2. а – СЭМ изображение единичной нанопоры; б – Зависимость проводимости поры от концентрации раствора электролита.

На финальной стадии в полученной мембране формировались единичные нанопоры методом травления в сфокусированном ионном пучке (FIB). При этом использовался пучок ионов галлия с энергией 30 кэВ. Травление производилось в точке при токах порядка 10 пА и временах 0.5 сек. На рисунке 2 приведены типичные изображения получаемых единичных нанопор. Согласно данным, полученным на сканирующем электронном микроскопе диаметр поры на входе составил порядка 48 нм, при этом на выходе диаметр был порядка 30 нм. Такую разницу можно объяснить неидеальной цилиндрической формой поры, приобретаемой вследствие эффектов переосаждения материала. Для устранения данных эффектов необходимо переходить

к формированию поры методом травления в просвечивающем электронном микроскопе.

Для оценки зависимости проводимости наноканала от концентрации электролита была применена методика, подробно описанная в [2]. На начальном этапе исследования в обе половины ячейки был залит 0.1 мМ водный раствор KCl. После чего были зарегистрированы ВАХ наноканала. Далее ячейка промывалась и заливалась раствором концентрацией выше на порядок, чем предыдущая и измерения повторялись. Максимальная концентрация, при которой проводились измерения, 1 М. На рисунке 2б, приведена зависимость проводимости нанопоры от логарифма концентрации раствора (синие точки). Видно, что при низких концентрациях проводимость растет слабо, тогда, как при высоких концентрациях рост становится существенным. Такое поведение ионной проводимости можно объяснить перекрытием двойных электрических слоев при низких концентрациях электролита.

Таким образом, рамках работы была разработана методика формирования одиночных нанопор в свободноподвешенной SiN мембране произвольной толщины. Синтезированы единичные поры диаметром 30 – 50 нм и длиной 300 нм. Кроме того, были исследованы транспортные свойства полученных пор в растворах модельных электролитов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-74-10117).

Литература:

1. Pourcelly G. et al. Applications of Charged Membranes in Separation, Fuel Cells, and Emerging Processes // *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. P. 761–815.
2. Lebedev D. et al. Focused ion beam milling based formation of nanochannels in silicon-glass microfluidic chips for the study of ion transport // *Microfluidics and Nanofluidics*. 2021. V. 25. №. 6. P. 1-10.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

Н.В. Лоза, М.А. Бровкина, Н.А. Кононенко

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

Композиты на основе ионообменных мембран и полианилина (ПАНИ) представляют большой интерес для исследователей в связи с сочетанием свойств полимеров. Многочисленные исследования посвящены вопросам изучения окислительной полимеризации анилина в растворе, на инертной подложке или электроде и указывают на то, что свойства ПАНИ зависят от условий получения, таких как кислотность среды, природа и концентрация окислителя [1]. Свойства композитов на основе ионообменных мембран и ПАНИ также зависят от условий их получения, количества модификатора и особенностей его распределения в матрице мембраны [2].

Многообразие способов получения композитов на основе ионообменных мембран и полианилина можно условно разделить на две группы: внедрение готового ПАНИ в мембрану или его синтез непосредственно в матрице мембраны. Во втором случае мембрана погружается в растворы мономера и окислителя или в их смесь и образование модификатора протекает непосредственно в мембране. Темплатный синтез ПАНИ является весьма перспективным, поскольку позволяет получать мембраны с объемным или поверхностным распределением модификатора и варьировать его количество. Исследование электротранспортных свойств композитов показало, что увеличение содержания ПАНИ внутри перфторированной мембраны приводит к снижению электроосмотической и диффузионной проницаемости и проводимости мембраны за счет существенных изменений структуры и морфологии поверхности мембраны [3].

Понимание механизмов образования ПАНИ в матрице перфторированных мембран позволит найти способ управления получением композитов с заданным набором свойств, наиболее подходящих для конкретного процесса. Однако это требует новых исследований особенностей синтеза ПАНИ внутри и на поверхности перфторированных мембран. Поэтому целью настоящей работы является исследование процесса полимеризации анилина в ионообменных мембран в статических условиях и условиях электродиффузии мономера и окислителя.

Выполнено детальное изучение сорбции и десорбции мономера на разных стадиях окислительной полимеризации анилина в перфторированной мембране при получении композитов. Проведена оценка степени насыщения мембраны мономером на каждой стадии синтеза и показано, что ионообменный механизм сорбции анилина мембраной является основным. Определено, что часть сорбированного мономера ut не вступает в реакцию полимеризации и остается внутри мембраны в течение длительного времени после воздействия окислителя, что затрудняет количественное определение содержания модификатора внутри мембраны на основании сорбционных экспериментов и УФ-спектроскопии [3, 4]. Примерная оценка массовой доли ПАНИ для мембран, оптическая плотность которых в УФ и видимой области не превышает 3 условные единицы, составляет не более 2 % [4].

Исследование кинетики синтеза ПАНИ с катионными и анионными окислителями в матрице мембраны показало, что природа окислителя имеет основополагающее влияние на скорость полимеризации. Выявлена лимитирующая стадия реакции полимеризации анилина в мембране, которая зависит от природы окислителя. Выявлены условия прекращения реакции полимеризации с использованием окислителей различной природы [4]. Показана возможность управления распределением модификатора в композите за счет выбора соответствующего окислителя.

Для контроля за процессом синтеза полианилина в условиях электродиффузии мономера и окислителя было выполнено комплексное исследование, включающее измерение хронопотенциограмм непосредственно в ходе синтеза полианилина на поверхности МФ-4СК, измерение электронных спектров поглощения полученных композитов и детальное изучение электромассопереноса катионов фениламмония через перфторированную мембрану, а также вольтамперных характеристик полученных композитов. Анализ хронопотенциограмм при синтезе полианилина, дополненный измерениями электронных спектров поглощения композитных мембран сразу после их получения и визуализацией поверхности мембран, позволяет использовать хронопотенциометрию как метод контроля за формированием ПАНИ на поверхности мембраны. Детальное изучение образования полианилина в приповерхностном слое мембраны МФ-4СК методом хронопотенциометрии позволило выявить стадии образования полианилина: накопление мономера в реакционном

пространстве с началом полимеризации, полимеризация с последующим увеличением скорости процесса и формирование слоя модификатора на поверхности мембраны [5].

Методом вольтамперометрии показано, что все полученные композиты имеют асимметричные вольтамперные характеристики из-за наличия в композитной мембране двух слоев. При этом эффект асимметрии возрастает с увеличением времени модификации образца и, соответственно, количества ПАНИ. Установленная корреляция между стадиями образования полианилина в мембране и характером хронопотенциограмм позволяет не только контролировать процесс получения композитов на основе перфторированной мембраны и полианилина, но и прогнозировать поляризационное поведение полученных композитов [5].

Литература:

- 1 *Ćirić-Marjanović G.* // Synth. Metals. 2013. V. 177. P. 1-47.
- 2 *Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Falina I.V., Khanukaeva D.Y.* // J. Solid State Electrochem., 2015. V. 19. № 9. P. 2623-2631.
- 3 *Лоза Н.В., Фалина И.В., Попова Д.С., Кононенко Н.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 5, С. 663-671.
- 4 *Loza N.V., Falina I.V., Kononenko N.A., Kudashova D.S.* // Synthetic Metals. 2020. V. 261. 116292.
- 5 *Andreeva M., Loza N., Kutenko N., Kononenko N.* J. Solid State Electrochem., 2020. V. 24. P. 101–110.

ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИСЛОЙНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

С.С. Мельников

Кубанский государственный университет, Краснодар

Ранее был изучен комплекс электрохимических характеристик бислойных мембран, различающихся строением и свойствами слоев (тонкий модифицирующий слой и мембрана-подложка) [1]. Было обнаружено, что при нанесении тонкого слоя ионполимера с зарядом матрицы, противоположным заряду матрицы мембраны-подложки, происходит резкое снижение величины предельного тока, что обусловлено изменением характера предельного тока в электромембранных системах с бислойными мембранами. Предельный ток в системе с бислойной мембраной определяется не диффузионными ограничениями в растворе, а электродиффузией ко-ионов в модифицирующей плёнке.

Катализаторы реакции диссоциации воды разной химической природы по-разному влияют на транспортные свойства бислойных мембран. Использование непроводящих материалов (гидроксидов железа (III) и хрома (III)) не приводит к значительному потоку ионов солей по сравнению с исходной бислойной мембраной без катализатора, что в совокупности с высокой каталитической активностью этих веществ, позволяет использовать бислойные мембраны вместо биполярных в растворах с концентрацией до 0,5 М. В то же время использование ионполимерного катализатора приводит к тому, что скачок потенциала на мембране значительно уменьшается, а предельный ток увеличивается.

Для описания процессов переноса ионов в бислойных мембранах в настоящей работе поставлена краевая задача учитывающая перенос четырёх видов ионов в четырёхслойной электромембранной системе. Задача базируется на уравнениях Ненста-Планка, Пуассона, стационарности потоков и учитывает каталитический характер протекания реакции диссоциации воды. В результате численного решения краевой задачи получаем распределение потоков ионов,

напряженности электрического поля и профиля скорости реакции диссоциации воды во всех слоях электромембранной системы, вольтамперную характеристику бислойной мембраны с двумя прилегающими диффузионными слоями.

Рассчитанная общая вольтамперная характеристика симметричной бислойной (биполярной) мембраны приведена на рисунке. Общая форма вольтамперной характеристики хорошо соответствует известным экспериментальным данным.

Обращает на себя внимание участок вольтамперной характеристики в области малых скачков потенциала (вставка на рисунке). Его особенностью является наличие двух перегибов. Второй явный перегиб на рассчитанной общей вольтамперной кривой появляется в результате снижения потока H^+/OH^- ионов, которое вызвано частичной рекомбинацией переносчиков заряда внутри реакционной зоны. Следует учитывать, что напряженность электрического поля падает по мере удаления от межфазной границы, т.е. скорость реакции диссоциации воды, на границе реакционной зоны, ниже, чем непосредственно на межфазной границе. Второй перегиб на вольтамперной кривой является кажущимся предельным током по продуктам диссоциации воды.

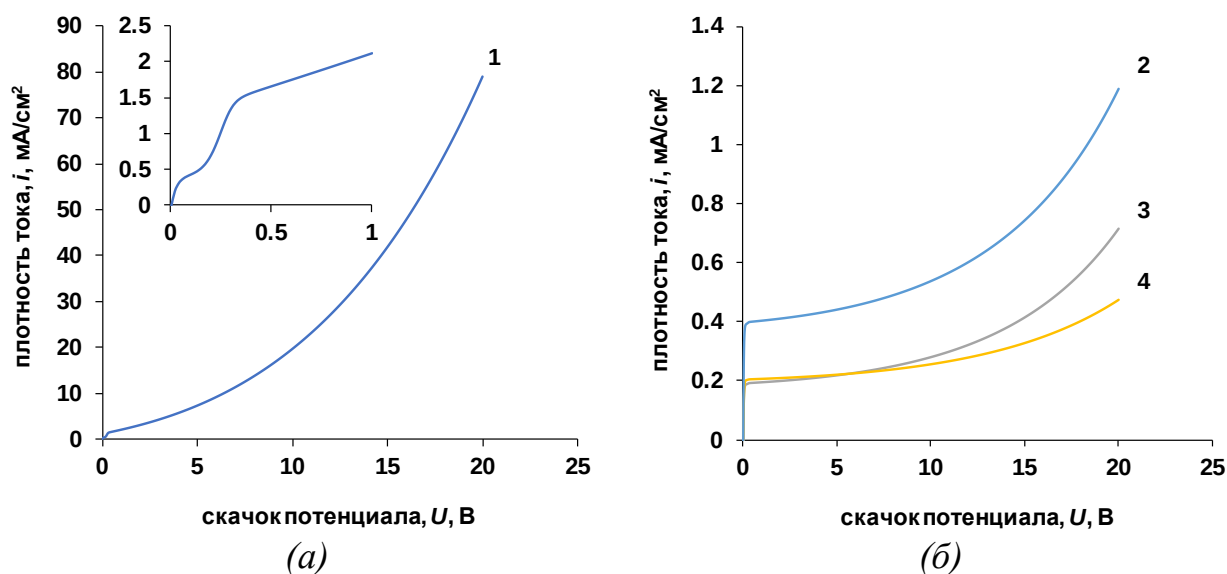


Рисунок – Рассчитанная общая вольтамперная характеристика (а) и парциальные токи по ионам соли (б). 1 – общая вольтамперная характеристика, 2 – суммарный ток по ионам соли, 3 – ток по катионам, 4 – ток по анионам

На сегодняшний день экспериментально не получено вольтамперных характеристик биполярных, бислойных или многослойных мембран, по форме отвечающих рассчитанной вольтамперной характеристике. Причиной этого может быть тот факт, что в реальных биполярных мембранах не достигается ширина области пространственного заряда равная ширине ионного канала в результате чего, на экспериментальных кривых наблюдается только резкий подъём парциального тока по H^+/OH^- ионам.

Литература:

1. *Melnikov S., Bondarev D., Nosova E., Melnikova E., Zabolotskiy V. // Membranes. 2020. V. 10, № 11. P. 346.*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 22-23-00357.

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА ДИСПЕРСИЙ NAFION НА СВОЙСТВА МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОТЛИВКИ

Е.Ю. Сафронова¹, А.В. Паршина², А.Б. Ярославцев¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

²*Воронежский государственный университет, Воронеж*

Перфторированные сульфосодержащие полимеры (ПФСП) типа Nafion® находят применение в различных областях, в том числе в альтернативной энергетике для создания источников генерации энергии и систем ее накопления. Формирование тонких пленок (20-50 мкм) необходимо для снижения сопротивления материалов и возможно путем отливки из дисперсий. Такой метод позволяет также модифицировать полимер путем внедрения заданной концентрации допантов. Морфология полимера в дисперсии влияет на механические, сорбционные и транспортные свойства получаемых материалов. Целью данной работы является сопоставление свойств ПФСП на примере Nafion® в дисперсиях различного состава и формируемых из них методом отливки мембран.

В зависимости от природы диспергирующей жидкости и ионной формы полимера меняются условия получения дисперсий, их вязкость и подвижность макромолекул. Вязкость дисперсий Nafion в Li⁺ форме увеличивается в ряду диметилформамид (ДМФА) < 1-метил-пирролидон (НМП) < изопропиловый спирт-вода (ИПС-Н₂O 80-20) < этиленгликоль (ЭГ) от 5.5 до 35.1 мПа·с. По данным ¹⁹F ЯМР спектроскопии подвижность боковых цепочек в дисперсиях Nafion увеличивается в ряду ЭГ (Li⁺) << ИПС-Н₂O 20-80 (Li⁺) < ДМФА (Na⁺) < ДМФА (Li⁺) ~ НМП (Li⁺) < ИПС-Н₂O 80-20 (Li⁺). При диспергировании Nafion в водно-спиртовой смеси макромолекулы полимера представляют собой сильно сольватированные крупные частицы и стремятся локализоваться так, чтобы площадь контакта гидрофобных участков с растворителем была минимальной, а боковые цепочки максимально удалены от гидрофобной основной цепочки. Это приводит к снижению подвижности боковых цепочек с увеличением доли воды в смеси от 20 до 80 об.% более чем в 3 раза.

Из дисперсий методом отливки были получены мембраны ИПС-Н₂O 80-20 (Li⁺), ДМФА (Li⁺), ДМФА (Na⁺), НМП (Li⁺) и ЭГ (Li⁺) толщиной 60-180 мкм. Наибольшей жесткостью, прочностью и эластичностью обладают образцы, полученные из дисперсий в апротонных растворителях. Высокая подвижность макромолекул в

дисперсии и низкая степень агломерации способствуют эффективному запутыванию макромолекул и формированию пленок с хорошими механическими свойствами.

Изучены влагосодержание, протонная проводимость и газопроницаемость полученных мембран. Оптимальными свойствами обладают мембраны, полученные из дисперсии в ДМФА. Как при высокой, так и при низкой влажности они обладают наиболее высоким влагосодержанием и проводимостью среди исследуемых мембран, которая достигает значений $22.3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $t=30^\circ\text{C}$ в контакте с водой, а также низкой газопроницаемостью водорода $((1.16 \pm 0.06) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ при $\text{RH}=95\%$ и $t=25^\circ\text{C}$). Обычно с ростом влагосодержания ПФСП газопроницаемость снижается. Можно полагать, что причиной такой необычной тенденции является более равномерное распределение пор и каналов по размеру из-за низкой степени агломерации и высокой подвижности макромолекул в дисперсиях в апротонных растворителях.

Таким образом, показано влияние природы диспергирующей жидкости и противоиона на свойства дисперсий Nafion, морфологию полимера в них и характеристики полученных из них мембран. Использование дисперсий ПФСП в апротонных полярных растворителях, таких как N-метилпирролидон и диметилформамид, обеспечивает оптимальную морфологию полимера и приводит к получению пленок с хорошими прочностью, транспортными и селективными свойствами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10149, <https://rscf.ru/project/21-73-10149>.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРА ТРИПТОФАН – ХЛОРИД НАТРИЯ

А.Ю. Харина, Т.В. Елисеева, О.Е. Чарушина, В.В. Попова

ФГБОУ ВО «ВГУ», Воронеж, e-mail: aukharina@gmail.com

Выделение незаменимых аминокислот из растворов их микробиологического синтеза является актуальной прикладной задачей. Современный электромембранный метод – электродиализ (ЭД) позволяет решить проблему извлечения и очистки аминокислот, востребованных в качестве чистых соединений в медицине, фармацевтической промышленности и биотехнологии. В то же время закономерности и особенности вольтамперных (ВАХ), а также транспортных характеристик ионообменных мембран при ЭД смешанных растворов аминокислот и минеральных солей практически не изучены, несмотря на то, что они являются неотъемлемой частью развития представлений об электромембранном разделении органических амфолитов и сильных электролитов.

Целью настоящего исследования является выявление особенностей ВАХ и транспортных характеристик ионообменных мембран при длительном использовании ионообменных мембран в процессе ЭД модельных растворов, содержащих аминокислоту L-триптофан (Trp) 0,02М и NaCl 0,01М. ЭД проводили в семикамерном электродиализном аппарате с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами марок МК-40 и МА-41, соответственно (ООО ОХК «Щекиноазот», Россия). Электродиализатор для регистрации ВАХ был оснащен электродами AgCl, расположенными с обеих сторон от исследуемой ионообменной мембраны. Время контакта ионообменных мембран с растворами в процессе ЭД составило 36 ч.

При длительной эксплуатации в процессе ЭД ионообменных мембран выявлен ряд особенностей изменения их характеристик. До превышения предельной плотности тока (i_{lim}) большая часть аминокислоты при значении pH раствора, близком к изоэлектрической точке, находится в биполярной форме. Этот тип ионов не принимает участия в переносе тока через мембраны, поэтому введение Trp в раствор соли не оказывает значимого влияния на величину i_{lim} для катионообменной мембраны. Однако наличие Trp в растворе NaCl влияет на форму ВАХ в запредельных условиях ЭД. В

частности, в фазе катионообменной мембраны биполярные ионы могут перезаряжаться в катионы, способные мигрировать через мембрану за счет облегченного транспорта [1]. Это приводит к достижению более низких значений мембранного напряжения при заданной плотности тока в системе, включающей Тгр, по сравнению с индивидуальным раствором NaCl [2]. В процессе длительной эксплуатации катионообменных мембран при ЭД смешанного раствора, содержащего Тгр и NaCl обнаруживается уменьшение длины «плато» и увеличение угла наклона ВАХ, что обусловлено ростом гидрофобности поверхности мембраны [3] и, соответственно, увеличением вклада электроконвекции.

Наличие Тгр в исходном растворе приводит к снижению величины i_{lim} и увеличению длины «плато» ВАХ анионообменной мембраны МА-41, имеющей фиксированные четвертичные аммониевые группы, по сравнению с индивидуальным раствором NaCl. Длительная эксплуатация мембран МА-41 при ЭД раствора минеральной соли, содержащего Тгр, приводит к дополнительному увеличению длины участка «плато» ВАХ. Низкая подвижность Тгр, а также возможность межмолекулярных взаимодействий аминокислоты с матрицей мембраны снижают проводящие свойства мембраны. Аминокислота заполняет поры, проводящие каналы мембраны. В результате массоперенос ионов минеральной соли через ионообменную мембрану затруднен из-за снижения их подвижности и из-за конкурентного транспорта ионов Тгр. Кроме того, каталитическая активность аминогруппы индольного цикла Тгр выше, чем у ионогенных групп мембраны МА-41 [4]. Интенсивная диссоциация воды на межфазной границе мембрана–раствор подавляет электроконвекцию. Этот факт подтверждается большими значениями выхода по току гидроксильных ионов, образующихся при диссоциации воды на границе раздела анионообменная мембрана – раствор минеральной соли, содержащий Тгр, в предельных условиях ЭД. Аналогичная закономерность выявлена для смешанного раствора NaCl и аминокислоты пролина как для мембраны МК-40, так и МА-41. Данная аминокислота, как и Тгр содержит в гетероцикле аминогруппу, за счет каталитических свойств которой происходит увеличение «плато» предельного тока ВАХ мембраны МА-41. При этом размерный фактор также имеет значение. Именно влияние большого объема бокового радикала Тгр является причиной снижения массопереноса ионов сильного электролита через мембраны, в то время как в присутствии пролина транспорт ионов

минеральной соли ограничивается в меньшей степени. Потоки Тгр через мембраны МА-41 и МК-40 имеет классическую для амфолита форму с максимумом при i_{lim} , значение которой соответствует выявленному на ВАХ ионообменной мембраны. На зависимостях выявляется действие барьерного эффекта [5] и эффекта облегченной электромиграции [1]. Также косвенным доказательством увеличения каталитической активности мембраны МА-41 является увеличение потоков аминокислоты за счет усиления эффекта облегченной электромиграции при эксплуатации данных мембран во времени. Рост потоков аминокислоты через катионообменную мембрану при длительной работе в растворах, содержащих Тгр, может быть объяснен увеличением вклада электроконвекции при массопереносе ввиду нарастающей гидрофобности поверхности мембраны [3].

Учет выявленных особенностей транспортных характеристик и ВАХ мембран в исследуемых растворах при ЭД позволит осуществлять коррекцию потоков разделяемых компонентов, а также прогноз эффективности процесса электромембранной деминерализации растворов аминокислот.

Литература:

1. *Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V., Tekuchev A.Yu., Lushchik I.G.*// Russ. J. Electrochem., 2001, V. 37, № 2. P. 170-175.
2. *Bukhovets A., Eliseeva T., Dalthrope N., Oren Y.*// Electrochim. Acta, 2011, V. 56, P. 10283-10287.
3. *Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Melnik N.A., Shevtsova K.A., Belova E.I., Pourcelly G., Cot, D., Dammak L., Larchet C.*// J. Phys. Chem., 2012, V. 116, P. 2145-2161.
4. *Zabolotsky V.I., Sheldeshov N.V., Gnusin N.P.*// Advances in Chemistry, 1988, V.57, №8, P. 1403-1414.
5. *Eliseeva T., Shaposhnik V.*// Russ. J. Electrochem., V.36, №1, 2000, P. 64–67.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480/>.

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И ОКСИДА ЦЕРИЯ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

П.А. Юрова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Модификация промышленных мембран позволяет добиться улучшения их свойств, таких как влагосодержание, ионная проводимость, в том числе в условиях пониженной влажности, селективность [1]. Среди допантов, используемых для модификации мембран, стоит выделить оксид церия. Оксид церия обладает антиоксидантными свойствами за счёт протекания обратимой окислительно-восстановительной реакции $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ [2], благодаря чему способен взаимодействовать с активными формами кислорода и другими окислителями. Таким образом, внедрение оксида церия может замедлить деградацию мембраны за счёт нейтрализации различных окислителей, которые могут появляться в ходе работы топливного элемента [3] или присутствовать в очищаемой воде. Кроме того, повышение кислотности его поверхности за счет ее функционализации кислотными группами может позволить добиться дополнительного улучшения проводимости материала.

В ходе данной работы были получены композиционные материалы на основе катионообменных гомогенных мембран Nafion-117 или гетерогенных мембран типа «мембранная фольга» (МФК) и оксида церия с функционализированной фосфорно- и сульфокислотными группами поверхностью. Получение оксида церия в порах мембраны проводили методом *in situ* из солей трех- ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, серия CeIII) и четырёхвалентного церия ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$, серия CeIV) методом гидролиза. Гибридные мембраны, полученные с использованием растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, обрабатывали 0,2 или 1 М раствором серной или фосфорной кислот для поверхностной модификации частиц оксида церия сульфо- или фосфорнокислотными группами соответственно.

Во всех образцах серии CeIV на основе мембраны Nafion-117 распределение оксида церия по толщине материала равномерное, в то время как в материалах серии CeIII допант сконцентрирован в приповерхностной области. При 30%-ной влажности проводимость образцов, полученных из сульфосодержащих прекурсоров, и N-CeIV_1P

выше по сравнению с исходной мембраной Nafion-117 (рисунок 1), что может быть связано с лучшим удержанием воды при пониженной влажности данными образцами и вкладом поверхности оксида церия в транспорт протонов.

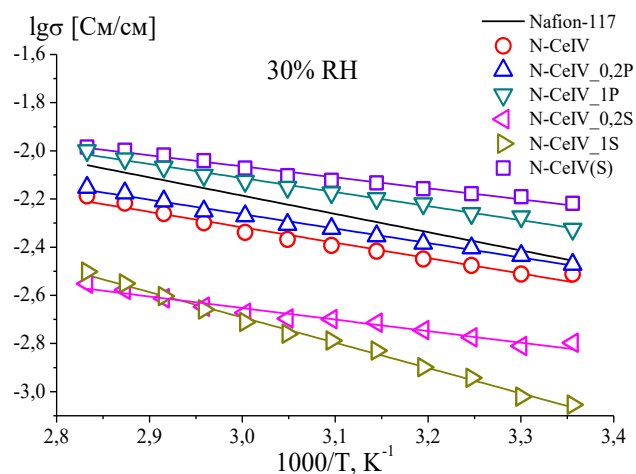


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости мембран на основе Nafion-117 и оксида церия при 30% относительной влажности

Полученные мембранные материалы были испытаны в составе водород-воздушного топливного элемента (ТЭ). Для этого были приготовлены мембранно-электродные блоки (МЭБ) с мембранами Nafion-117 и модифицированной мембраной N-CeIV(S), оксид церия в которой получен из $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Максимальные значения мощности ТЭ для МЭБов с Nafion-117 и модифицированной мембраной составили 233 и 276 мВт/см² и 287 и 433 мВт/см² при 25 и 60°C соответственно.

В макропорах мембранных материалов на основе МФК содержатся крупные (5-30 мкм) частицы допанта. На примере образцов МФК-CeIII_1HP, МФК-CeIV_1HP показано, что распределение оксида церия происходит в обоих случаях по всему объему мембранного материала, в отличие от материалов на основе Nafion-117.

Для всех полученных материалов наблюдается снижение катионного и анионного транспорта при введении в мембранную фольгу оксида церия. При обработке мембран серной кислотой несколько повышаются коэффициенты взаимной диффузии (с $1,17 \cdot 10^{-5}$ до $1,80 \cdot 10^{-5}$ см²/с) и снижается диффузионная проницаемость (с $1,83 \cdot 10^{-7}$ до $1,31 \cdot 10^{-7}$ см²/с) (рисунок 2).

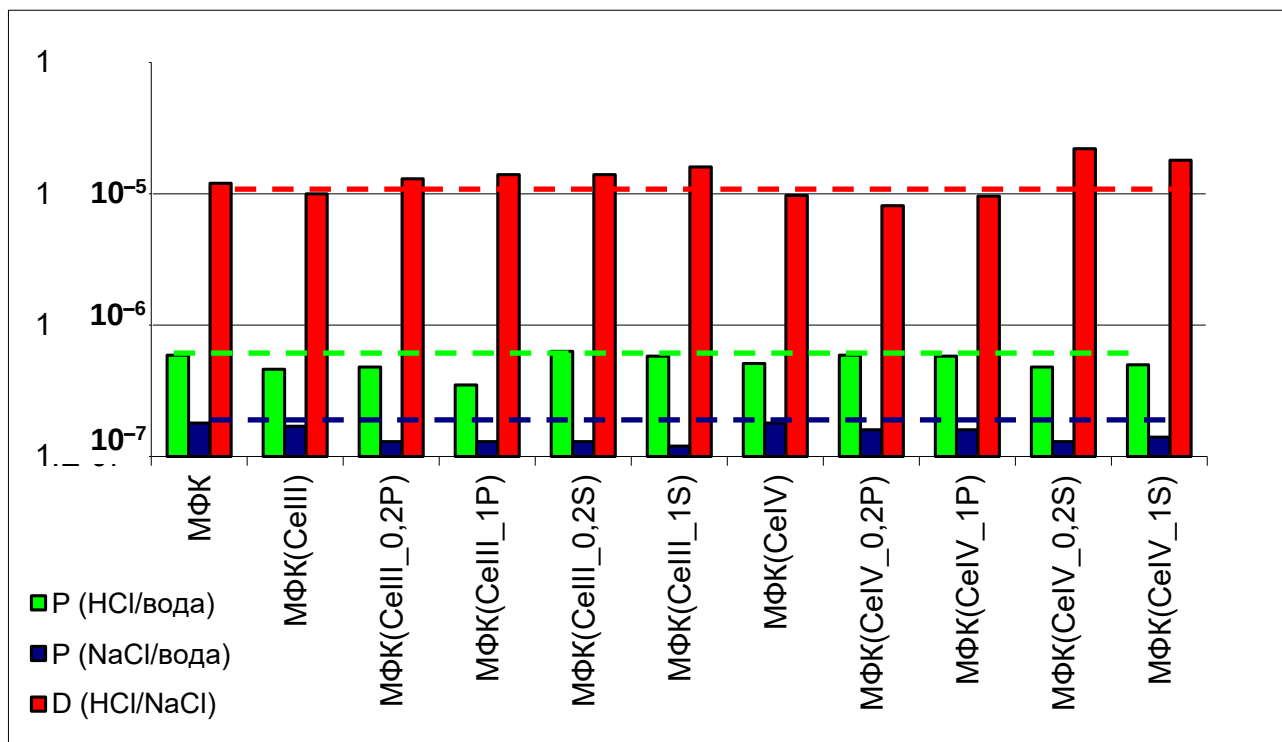


Рис. 2. Диффузионная проницаемость и коэффициенты взаимной диффузии полученных мембранных материалов, см²/с. $C_{\text{HCl}} = C_{\text{NaCl}} = 0,1 \text{ M}$

Таким образом, введение функционализированного оксида церия в мембрану Nafion-117 приводит к увеличению проводимости при 30% относительной влажности ряда образцов, а также снижению газопроницаемости на 10-20%. Показана эффективность использования полученных материалов на основе Nafion-117 в составе мембранно-электродного блока водород-воздушного топливного элемента. Модификация гетерогенных мембран МФК приводит к увеличению селективности полученных материалов и, в случае обработки серной кислотой, к увеличению проводимости.

Литература:

1. Bakangura E. , Wu L., Ge L., Yang Z., Xu T. // Progress in Polymer Science. 2016. Vol. 57. P. 103-152
2. Tinh V. D.C., Kim D. // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 613. P. 118517
3. Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. // Russ. Chem. Rev. 2021. Vol 90, № 6. P. 627 – 643

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИЗ ИХ СОЛЕЙ И КОРРЕКЦИИ pH ФРУКТОВОГО СОКА

Н.В.Шельдешов, Т.В.Карпенко, Н.В.Ковалев, С.И.Етеревскова, В.И.Заболоцкий

Кубанский государственный университет, Краснодар

В настоящее время органические кислоты находят широкое применение в различных областях химической промышленности, в том числе в пищевой в качестве консервантов и вкусовых добавок [1]. Электродиализ с биполярными мембранами может применяться для получения органических кислот из соответствующих солей, а также для коррекции pH фруктовых соков в пищевой промышленности [2, 3]. Отличительными особенностями электродиализного процесса являются безреагентность, отсутствие твердых отходов и значительное снижение солевых стоков, что делает данную технологию экологически чистой. Целью данной работы является исследование электродиализных процессов получения органических кислот из их солей, а также безреагентного процесса коррекции pH клюквенного сока с использованием промышленных катионообменных и анионообменных мембран и модифицированных биполярных мембран.

Исследование процесса получения органических кислот проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 2 А/дм^2 в лабораторном электродиализаторе (ЭДБМ), мембранный пакет которого содержал пять двухкамерных элементарных ячеек. Каждая элементарная ячейка электродиализатора включала в себя кислотно-солевую и щелочную камеры, образованные последовательно расположенными катионообменными и модифицированными биполярными мембранами. Уксусную, малоновую и лимонную кислоты получали из их солей: ацетата, малоната и цитрата натрия. По зависимостям количеств кислоты и щелочи от времени работы ЭДБМ рассчитывали основные электрохимические характеристики аппарата.

Показано, что с увеличением молярной массы аниона кислоты и его заряда электродиализный процесс получения органических кислот из их натриевых солей происходит с бóльшим выходом по току, что подтверждается увеличением наклона зависимости концентраций кислоты и щелочи и более быстрым уменьшением концентрации соли, от времени работы электродиализного аппарата (рисунок 1).

Присутствие солевых ионов в щелочной камере вызвано диффузией кислоты из кислотно-солевого раствора через катионообменный слой биполярной мембраны и через катионообменную мембрану в раствор NaOH. Степень загрязнения получаемого раствора NaOH анионами кислот возрастает с уменьшением молярной массы и заряда аниона кислот и не превышает 5%. Эта закономерность связана с уменьшением диффузионного потока молекул с увеличением их молярной массы.

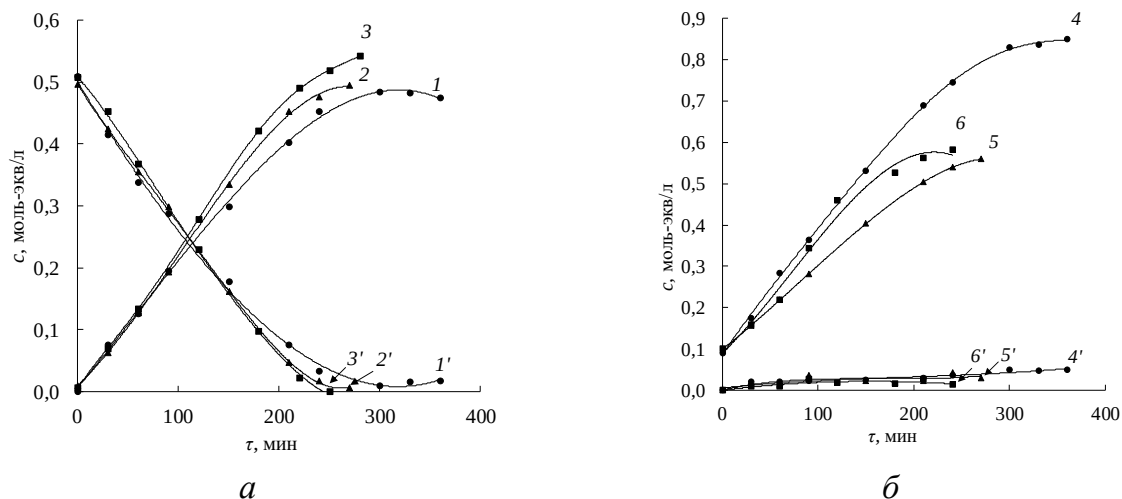


Рисунок 1. Зависимость концентраций уксусной (1), малоновой (2), лимонной (3) кислот, ацетата (1'), малата (2'), цитрата (3') натрия в растворе, циркулирующем через кислотно-солевые камеры ЭДБМ (а) и концентраций гидроксида натрия (4, 5, б), ацетата (4'), малата (5'), цитрата (6') натрия в растворе, циркулирующем через щелочные камеры ЭДБМ (б) от времени его работы.

Каждая элементарная ячейка ЭДБМ, который использовался в процессе исследования коррекции pH клюквенного сока, включала в себя основно-солевую и кислотную камеры, образованные последовательно расположенными анионообменными и модифицированными биполярными мембранами. Исследование процесса коррекции pH клюквенного сока проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,38 А/дм². В начале эксперимента раствор, циркулирующий через кислотные камеры, содержал хлорид калия с концентрацией 2 г/л для увеличения удельной электропроводности раствора и снижения энергозатрат процесса. Через основно-солевую камеру циркулировал свежавыжатый и отфильтрованный клюквенный сок. В процессе раскисления клюквенного сока общая титруемая кислотность сока снижалась с 0,5 моль-экв/л до 0,2 моль-экв/л за 7 часов работы электродиализатора, что свидетельствует о высокой степени раскисления. Это подтверждается и снижением электропроводности клюквенного сока в камере

обессоливания с течением эксперимента (рисунок 2а), которое вызвано электромиграционным переносом анионов органических кислот и диффузионным переносом молекул кислот в кислотную камеру. Образование ионов гидроксила в биполярной мембране в процессе диссоциации молекул воды и их электромиграционный перенос в основно-солевую камеру приводило к повышению pH клюквенного сока и увеличению концентрации анионов органических кислот, что увеличивало их электромиграционные потоки через анионообменную мембрану. Эти процессы приводили к значительному увеличению электропроводности в кислотной камере, а также изменениям pH в камерах ЭДБМ (рисунок 2).

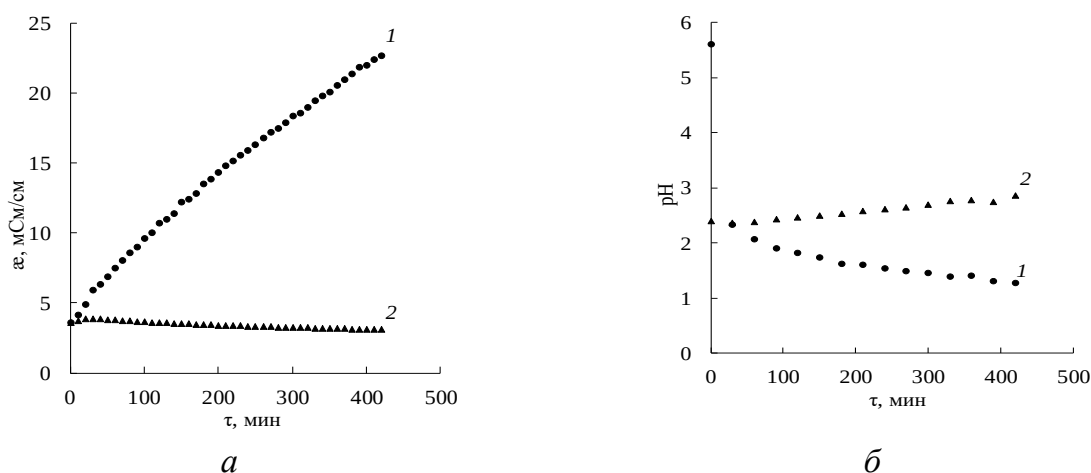


Рисунок 2. Зависимость электропроводности (а) и pH (б) раствора KCl (1) и клюквенного сока (2), циркулирующих через камеры ЭДБМ от времени его работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/124.

Литература:

1. Jiang C., Wang Y., Xu T. // Mem. Tech. Bioref. 2016. P. 135-161.
2. Tongwen X., Weihua Y. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2002. V. 41, №. 6. P. 519-524.
3. Serre E., Rozoy E., Pedneault K., Lacour S., Bazinet L. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 163. P. 228-237.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В МАТРИЧНОМ СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ.

Д.Л. Загорский, И.М. Долуденко, В.М. Каневский, А.Э. Муслимов

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

Трековые мембраны (ТМ, синоним-ядерные фильтры) изготавливаются путём облучения тонкой (10-20 мкм) полимерной плёнки ускоренными ионами и последующего химического травления образовавшихся латентных треков. На последнем этапе образуются сквозные поровые каналы, уникальные параметры которых (диаметр, направление, поверхностная плотность) зависят как от условий облучения, так и от условий травления. Традиционно ТМ используются для тонкой фильтрации (в медицине, биологии). Ещё одно направление использования-матричный синтез (МС, синоним-темплатный синтез), суть которого состоит в заполнении пор ТМ требуемым веществом. В принципе, и матрицы, и «вводимые» в поры материалы, и способ их «загрузки» могут быть совершенно различны. В данной работе поры в ТМ гальванически заполняются металлом. Образующиеся слепки пор и являются нанопроволоками (НП).

Следует отметить существование ещё одного типа матриц-пористого оксида алюминия, преимущества которого- упорядоченное расположение пор, термостойкость. К достоинствам же ТМ относятся гибкость, возможность контролируемого и независимого изменения параметров в широких пределах.

Отметим принципиальные различия ТМ используемых для фильтрации и для МС. Для задач эффективной фильтрации требуется максимальная пористость-для этого поверхностную плотность пор повышают, сами поры при этом имеют различную ориентацию (наклон)- для уменьшения вероятности их наложения. Напротив, для МС нужны, как правило, взаимно параллельные поры, часто- с небольшой плотностью. Известно, что преимуществом ТМ является возможность создания в них пор с профилированной формой сечения. Однако и здесь задачи фильтрации и МС могут быть различными.

К особенностям НП следует отнести повышенную площадь поверхности, что может использоваться в катализе или для эффективного теплоотвода. Другая

особенность – малый радиус закругления кончиков НП (острый) позволяет создавать резко усиленное электрическое поле (эффект острия, громоотвода). Это может использоваться при создании эмиттеров электронов и для усиления эмиссии тяжёлых молекул (для масс-спектрометрии). Интерес представляет создание НП из магнитных материалов- из металлов группы железа. Получение объектов с малым размером, с регулируемым аспектным отношением позволяет варьировать магнитные свойства. Например, НП с диаметром менее 100 нм демонстрируют резкое увеличение коэрцитивной силы и могут использоваться при создании постоянных магнитов. Другим способом изменения магнитных свойств является получение гомогенных многокомпонентных структур -т.н. НП из сплавов. Гетерогенные (слоевые) НП -состоящие из чередующихся слоёв различного состава- могут применяться в электронике и спинтронике.

При матричном синтезе используется хорошо изученный гальванический процесс, который в данном случае может иметь ряд особенностей. Изучены процессы электроосаждения однокомпонентных НП-из железа, кобальта и никеля. Измерение зависимости тока от времени показало, что осаждение на этапе заполнения порового канала имеет нелинейный характер. В начале процесса его скорость уменьшается, но по мере заполнения начинает возрастать. Первый эффект можно объяснить истощением электролита при росте НП, возникающим из-за замедленного подвода ионов металла к растущим НП, в условиях узкого и длинного порового канала. Второй эффект может быть связан с уменьшением электросопротивления порового канала по мере его заполнения металлом и соответственного уменьшения длины слоя электролита. Итоговая скорость определяется конкуренцией двух процессов. При этом на начальном этапе преобладает первый эффект, а на конечном-второй. Определённую роль играет и факт изменения подвижности ионов в узком поровом канале. Подтверждением является то, что наблюдаемая зависимость увеличивается в узких поровых каналах и/или при увеличении ростового напряжения.

Показано также, что процесс электроосаждения зависит и от плотности пор. При малой плотности пор каждая пора «независима» от окружения. Процесс лимитируется диффузионным слоем не превышающем длину поры (несколько

микрон) и область над устьем поры («полусферу» размером несколько десятков нанометров). Напротив, при высокой плотности пор области диффузионного подвода ионов от соседних пор («полусферы») перекрываются. Это приводит к появлению сплошного диффузионного слоя (протяжённостью до нескольких десятков микрон) над мембраной, и это меняет характер подвода ионов.

Для двухкомпонентных гомогенных структур детально изучены процессы получения НП из сплавов FeNi и FeCo и управления их составом. Показано, что для FeCo состав НП совпадает с составом ростового электролита. Для FeNi НП обнаружен эффект преимущественного осаждения Fe, который усиливается в малых порах и может быть связан с меньшей подвижностью ионов никеля.

Для двухкомпонентных гетерогенных структур (слоевые НП) исследован синтез в различных режимах. Рассмотрены способы получения тонких слоёв (несколько нм) и чёткими межслоевыми границами. Отметим, что для задач спинтроники требуются получение НП именно с тонкими слоями (меньшими длинами свободного пробега электрона или длины сохранения спиновой ориентации) и плоскими интерфейсами.

Показано, что наиболее эффективными приёмами являются использование трёхэлектродной схемы или переход на режим контроля протекшего заряда. Ряд приёмов, успешно применяемых при росте объёмных материалов (использование паузы между импульсами, ряд выравнивающих добавок) оказались неэффективными. Полученные закономерности позволяют управлять режимом роста и влиять на структуру и магнитные свойства НП.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Госзадания ФНИЦ «КиФ» РАН.

ГИБРИДНАЯ ТРЕКОВАЯ МЕМБРАНА С ВОЗМОЖНОСТЬЮ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ИОНОВ ЦЕЗИЯ – 137

И.И. Виноградов^{a,b}, Е.В. Андреев^a, Н.С. Юшин^a, А.С. Сохацкий^a, В.А. Алтынов^a, М.В. Густова^a, Т.Н. Вершинина^{a,b}, А.Н. Нечаев^{a,b}

^a *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия*

^b *Государственный университет “Дубна”, Дубна, 141980 Россия*

В результате техногенной деятельности человека в окружающую среду попадают радионуклиды и становятся её постоянным компонентом вместе с естественными радионуклидами. Их неконтролируемая миграция по гидрографической сети является фактором серьезной экологической опасности. Изотоп ^{137}Cs , является одним из опасных техногенных радионуклидов, имеет высокую радиоактивность и способность замещать калий в биохимических процессах. Основное количество ионов цезия находится на микро- и коллоидных частицах. Для извлечения ^{137}Cs из природных и сточных вод были разработаны различные методы [1,2], в том числе основанные на сорбции ферроцианидными комплексами [3]. В качестве опорных конструкций ферроцианида могут выступать ионообменные смолы, силикагели, цеолиты, гидроксиды циркония, углеродные волокна, активированный уголь и хитозан.

В работе предлагается подход создания гибридной трековой мембраны с нановолоконной матрицей из хитозана, модифицированной ферроцианидным комплексом состава $\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (Cu-ФЦК) (Рис.1). Трековая мембрана (ТМ) (толщина пленки 23 мкм, плотность материала 1.38 г/см³, флюенс $(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^8$, диаметр пор 0.3 мкм.) выступает в роли «сит», способного задерживать коллоидные частицы и микрочастицы с сорбированными ионами цезия. Сорбционный слой из хитозанового нановолоконного матрикса, модифицированного ферроцианидным комплексом (ФЦК), должен обеспечить сорбцию свободных ионов цезия [4]. Для нанесения нановолоконного матрикса из хитозана использовался метод электроформования (Nanon – 01A (MECC Co. LTD Япония)) [5]. Предварительно полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) ТМ металлизировалась методом магнетронного напыления (УМН-180 (ООО “Ивтехномаш”)) [6]. Главный компонент волокон – хитозан, благодаря своей полисахаридной природе и анионитным свойствам обеспечивает эффективную сорбцию переходных металлов, включая Cu [7]. Медь выступает связующим звеном для получения Cu-ФЦК. Данный тип сорбентов обладает высокой селективностью к ионам цезия [8].

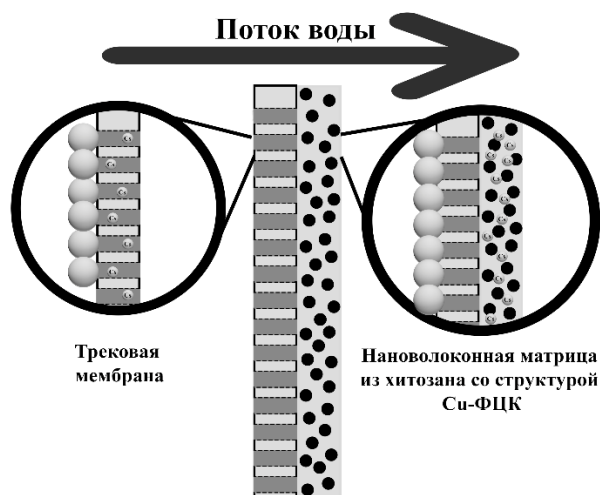


Рис. 1 Схема сорбции ионов цезия и задержания коллоидных частиц, содержащих цезий

Морфологический анализ поверхности, проведенный с помощью растровой электронной микроскопии (Hitachi S-3400N) показывает, что для создания подобных материалов нановолоконный матрикс из хитозана необходимо сшивать глутаровым альдегидом. Образованные комплексные соединения Cu-ФЦК выглядят в виде «чешуек» размером ~ 500 нм, хаотично расположенных по всей длине нановолокон из хитозана. Электронные дифракционные картины, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (Thermo Scientific Talos F200i S/TEM), свидетельствуют о том, что в образцах присутствуют два вида структур: кристаллиты с приблизительно кубической элементарной ячейкой с параметрами решетки $a \approx 10$ Å и кристаллиты триклинной сингонии с 6-слойной укладкой определенных атомных плоскостей. Методом рентгеноструктурного анализа (PANalytical EMPYREAN на Cu K α -излучении в угловом диапазоне $2\theta=5\div60^\circ$ с шагом 0.02°) было зарегистрировано, что фазовый состав гибридной трековой мембраны содержит в своем составе соединение $K_2Cu[Fe(CN)_6]$, которое обладает тетрагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = 9.85$ Å, $c = 10.50$ Å. Анализ гибридной трековой мембраны методом ИК-Фурье спектроскопии (Nicolet iS20 (Thermo Fisher Scientific) с использованием приставки Smart iTX) показал два явно выраженных пика 2096 см^{-1} ($-C\equiv N$) и 2042 см^{-1} ($-C\equiv N$). Первый пик, согласно литературе, относится к Cu-ФЦК, второй появляется из-за влияния матрицы хитозана, как сильного комплексообразователя, на Cu-ФЦК. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (K-Alpha “Thermo Scientific” (USA))

образцов подтверждает наличие всех необходимых элементов для образования Cu-ФЦК.

Согласно эксплуатационным характеристикам, гибридная трековая мембрана снижает свои показатели водопроницаемости на 26% относительно ПЭТФ ТМ с Ti. Сорбционная ёмкость Cu-ФЦК на поверхности нановолоконной матрицы из хитозана, согласно данным с оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant PQ 9000 Elite (Analytik Jena, Германия), составила 13.4 ± 1.1 мг/м². Коэффициент сорбции был равен 64.9% относительно 10^{-5} М раствора CsCl. С помощью аппроксимации изотерм по Ленгмюру, предельная сорбционная емкость полученного материала составила 158.1 ± 14.8 мг/м².

Возможность модификации ПЭТФ ТМ с Ti нановолоконным матриксом из хитозана с Cu-ФЦК позволяет получать гибридные трековые мембраны, обладающие возможностью одновременной селективной сорбции ионов цезия и коллоидных частиц, содержащих цезий.

Литература:

1. *Khulbe K.C., Matsuura T.* // Appl. Water Sci. Springer Berlin Heidelberg, 2018. V. 8, № 1. P. 1–30.
2. *Gebreeyessus G.D.* // Appl. Water Sci. Springer International Publishing, 2019. V. 9, № 5.
3. *Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.М.* // Москва: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
4. *Veleshko I., Veleshko A., Rumjantseva E.V.* // пат. RU2430777C1. Russia, 2011. V. 2010111261. P. 1–7.
5. *Виноградов И. И., Петрик Л., Серпионов Г. В., Нечаев А. Н.* // Мембраны и Мембранные технологии. 2021. Т. 11, № 6. С. 447–459.
6. *Rossouw A., Olejniczak A., Olejniczak K., Gorberg B., Vinogradov I., Kristavchuk O., Nechaev A., Petrik L., Perold W., Dmitriev S.* // Surfaces and Interfaces. Elsevier B.V., 2022. Т. 31, № April. С. 101975.
7. *Cardenas Bates I.I., Loranger É., Chabot B.* // SN Appl. Sci. Springer International Publishing, 2020. V. 2, № 9. P. 15-40.
8. *Rumyantseva E. V., Veleshko A. N., Kulyukhin S. A., Veleshko I. E., Shaitura D. S., Rozanov K. V., Dmitrieva N. A.* // Radiochemistry. 2009. V. 51, № 5. P. 496–501.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ МОЗАИЧНЫЕ АНИОНО-КАТИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ «ПОЛИКОН». МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ЦЕЛЕВОЕ НАЗНАЧЕНИЕ

Д.В. Терин¹, М.М. Кардаш ²

¹*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов*

²*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
Саратов*

С каждым годом увеличивается потребность в расширении ассортиментного, видового и стоимостного перечня современных мембран и мембранных материалов. Современный уровень исследований и перспективы развития различных направлений мембранной науки свидетельствуют о значительном росте интереса к получению новых типов мембран, а исследования, направленные на разработку и усовершенствование ионообменных материалов с целью улучшения сорбционных характеристик, продолжительности рабочего цикла, снижения энергоемкости и экологической напряженности процессов, входят в приоритетные научные направления [1-3]. В задачу проекта входило проведение комплекса теоретических и экспериментальных исследований по установлению механизма протекания процесса формирования –анионо-катионитовой матрицы на синтетических волокнах различной природы, изучение влияния наполнителей и модифицирующих добавок на процессы структурообразования в системе мономеризационный состав - волокнистая матрица, установление корреляции между структурой и свойствами анионо-катионообменных мембран, полученных методом поликонденсационного наполнения. Для выбора оптимального варианта проведения процессов проведены молекулярное моделирование и *ab initio* расчеты, которые обеспечили уточнение и развитие модельных подходов, учитывающих технологический полиморфизм и вариативность исходных состояний распределения энергетических уровней, электронной плотности, зарядов, электростатического потенциала исследуемых структур, что позволило оценить наиболее вероятные точки взаимодействия фрагментов волокна с функционально-активными группами в цепи мономер- олигомер-анионо-катионообменная матрица разрабатываемых мембран.

Объектами разработки и исследования являлись образцы, полученные методом поликонденсационного наполнения на волокнистой основе (ВО) и содержащие как

катионитовую, так и ионитовую матрицы, создаваемые непосредственно на поверхности и в объеме ВО. Формируемая катионитовая матрица является полимер аналогом известного сильнокислотного катионита, а анионитовая матрица – полимер аналог полифункционального анионита смешанной основности. Учитывая особенности получения ионитовых матриц поликонденсационным наполнением ВО, армирующая основа должна обладать и сохранять в динамике устойчивыми физико-механическими свойствами, не зависящие от воздействия среды синтеза и технологических параметров процесса. Для ламинарно-чередующихся катионитовых и анионитовых матриц, сформированных непосредственно на поверхности и в объеме ВО в качестве волокнистой основы, использовали: нетканый материал из вискозных волокон; нетканый материал из полиакронитрильных (ПАН) волокон; ткань из полиэфирных волокон; ткань из новолачных фенолформальдегидных волокон «Купол» (НФФ).

Литература:

1. Terin D., Kardash M., Tsyplyayev S., Korchagin S., Cherkasov V., Druzhinina T // Membranes. 2021. v. 11. № 10, P.734
2. Volfkovich Y.M., Mikhalin A.A., Rychagov A.Y., Kardash M.M.//Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2021. v. 57. № 1. P. 68-79.
2. Volfkovich Y., Mikhalin A., Rychagov A., Sosenkin V., Kononenko N., Shkirskaya S., Kardash M., Tsipliaev S. // Desalination and water treatment. 2020. v. 182. P. 77-87.
3. Strilets I.D., Kardash M.M., Terin D.V., Tsyplyayev S.V., Druzhinina T.V. // Membranes and membrane technologies. 2020. v. 2. № 5. P. 325-331.

Секция «Газоразделение»

МЕМБРАННАЯ, ГАЗОГИДРАТНАЯ И ГИБРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИИ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЕКТОРА РФ ДЛЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ОТРАСЛИ

И.В. Воротынцев, А.Н. Петухов, А.А. Атласкин

*Лаборатория мирового уровня SMART Полимерных материалов и технологий,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва*

Окружающая среда планеты Земля в настоящее время находится под постоянным воздействием различных антропогенных факторов, результатом которых являются выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, загрязнение почвы и недр, размещение отходов производства и потребления, а самое главное – глобальное изменение климата. Основной причиной этого является выброс парниковых газов (водяных паров, углекислого газа, метана и т.д.), генерируемых мировой промышленностью. Среди них, по данным Агентства по охране окружающей среды США, углекислый газ является наиболее распространённым компонентом, 35 % которого производится транспортом, а 31 % приходится на выбросы угольных электростанций. В течение прошлого столетия концентрация CO_2 в атмосфере увеличилась с 275 до 387 ppm. Такое увеличение концентрации CO_2 уже привело к ощутимому росту температур на планете, а именно, средняя температура поверхности Земли в 21 веке превышает то же значение 20 века на 0.8 – 1.2 °C. Разработанные климатические модели показывают, что установившаяся тенденция негативно отразится на глобальном климате к 2100 году.

В настоящее время основным и традиционно-применяемым подходом к выделению диоксида углерода является улавливание CO_2 после сжигания из дымовых газов ТЭЦ методом химической абсорбции с применением водных растворов аминоспиртов. Однако несмотря на то, что этот подход продемонстрировал свою эффективность и находит применение в процессах выделения диоксида углерода из газовых систем с низким содержанием целевого компонента эта технология характеризуется рядом серьезных недостатков, включая высокие энергозатраты на проведение процесса, коррозию трубопроводов и оборудования, высокие инвестиционные затраты, потерю сорбирующего раствора из-за его деградации, а также потенциальные экологические угрозы.

Наиболее перспективной альтернативой методу химической сорбции являются технологические решения на основе мембранного метода газоразделения. В рамках

представленного исследования были предложены технологические схемы на основе мембранного и газогидратного методов. Был выполнен расчет предложенных технологических схем и выполнен их технико-экономический анализ, по результатам которого была определена себестоимость выделения диоксида углерода при следующих условиях: содержание CO_2 в выходном потоке не менее 95 мол.% при степени его извлечения не менее 90 %. Принципиальные схемы предложенных устройств представлены на рисунке 1.

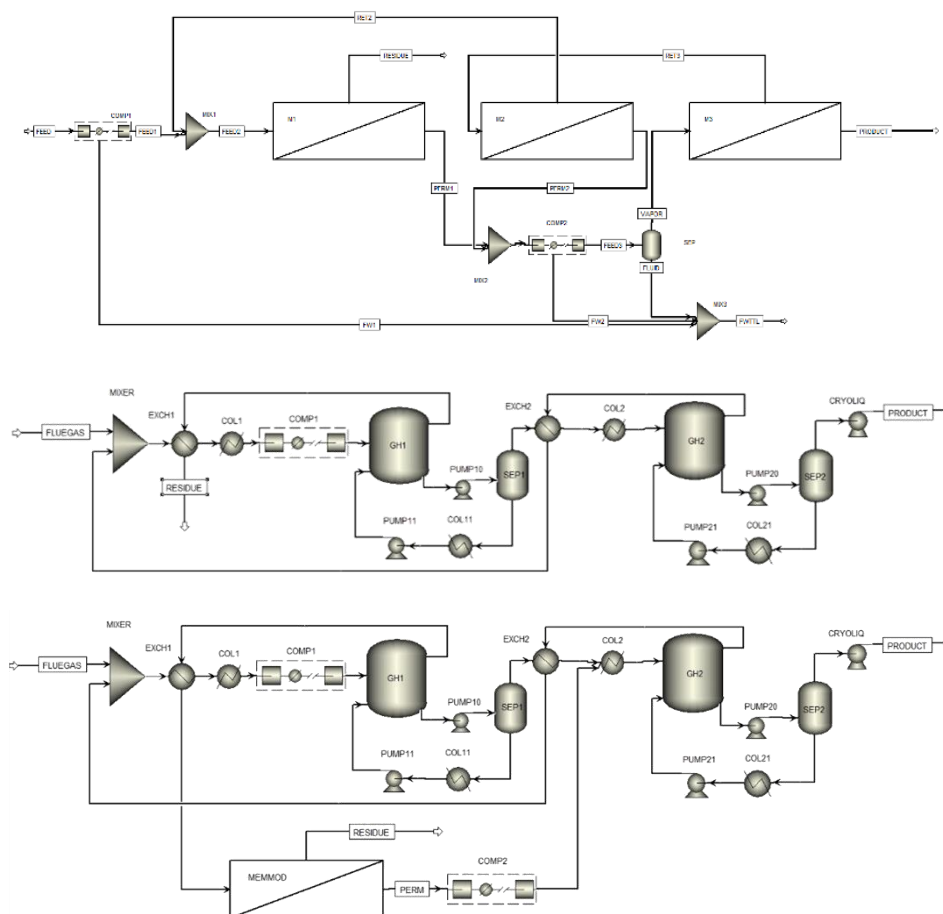


Рисунок 1 – Принципиальные схемы трех различных устройств для улавливания диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ: 1 – мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна»; 2 – двухстадийная газогидратная установка; 3 – гибридная мембранно-газогидратная установка.

Моделирование процесса газоразделения в представленных технологических схемах было выполнено в среде Aspen Plus™ с использованием стандартных инструментов (компрессорные узлы, смесители, сепараторы) и пользовательских блоков (мембранный газоразделительный модуль и газогидратный реактор). В рамках настоящего исследования оценка эффективности рассматриваемых схем проводилась

при фиксированных значениях содержания диоксида углерода в выходном потоке (≥ 95 мол.%), потоке очищенного газа (< 2 мол.%) и степени его извлечения (≥ 90 %), соответствующим современным требованиям к проведению такого процесса. Был проведен анализ каждой из рассматриваемых схем с целью определения оптимальных характеристик каждого из используемых разделительных блоков для оптимизации технологической схемы в целом. В итоге, на примере каждой их схем был выполнен технико-экономический анализ для определения капитальных и операционных затрат и себестоимости реализации процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории «Лаборатория «умных» материалов и технологий» проект № FSSM-2021-0013

УСПЕХИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ МЕМБРАН, ПРОИЗВОДСТВА НПК «ГРАСИС», В ЗАДАЧЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА.

М.А. Гулянский, А.А. Котенко, Е.Г. Крашенинников, М.Е. Кузьменко,
С.В. Потехин, А.А. Федотов.

Научно – производственная компания «Грасис», г. Москва

Мембранное газоразделение было основной тематикой при создании компании и осталось ведущей тематикой после 20 лет работы НПК «Грасис». В последние годы в компании сформировались три отдельных направления развития методов газоразделения: мембранное газоразделение воздуха, газоразделение углеводородных смесей и выделение гелия из природного газа.

Задача по выделению гелия из природного газа выделилась в отдельное направление из-за ее огромного масштаба. За 10 лет решения данной задачи была построена установка, с производительностью ($\sim 3.8 \times 10^6$ м³/час по входному газу), что в несколько раз превышает суммарную производительность азотных мембранных установок, изготовленных в НПК «Грасис», а так же всех мембранных установок эксплуатируемых в настоящее время в РФ.

Технологически установка по извлечению гелия из природного газа состоит из шести линий первой ступени и 7 блоков (1 резервный) второй ступени. Каждые две линии первой ступени содержат 11 блоков (1 блок резервный), в каждом блоке первой и второй ступени располагаются 18 модулей с 2 картриджами в каждом модуле.

Комплектование мембранной установки картриджами было завершено в середине мая 2022 года. В настоящее время на установке установлено 504 картриджа компании Ube, 468 картриджей, изготовленных НПК «Грасис» из импортных волокон и 468 картриджей изготовленных из собственных волокон. Всего для установки изготовлено и поставлено 1440 картриджей. Все картриджи являются взаимозаменяемыми.

Постепенный запуск установки начался в марте 2020 года. На полную мощность установка выйдет в 4 квартале текущего года.

В соответствии с требованиями АО «Газпром» при рабочих параметрах эксплуатации установки: давление природного газа $P=9.6$ МПа, температура газа $T=50^{\circ}\text{C}$, поток входного газа на каждый картридж должен быть не менее $3550 \text{ н}\cdot\text{м}^3/\text{час}$. Степень отбора газа в пермеат $\eta=Q^P/Q^F$ здесь Q^P и Q^F соответственно пермеатный и входной потоки газа через картридж, при уменьшении концентрации гелия в 10 раз должна быть ниже $\eta\leq 5.3\%$. Суммарное падение давления газа на установке должно быть меньше 0.2 МПа.

НПК «Грасис» отвечал за поставку всех картриджей из указанных трех партий.

Для каждого картриджа Ube проводились входной контроль проницаемостей по индивидуальным газам и по разделению смесей газов. Затем каждый картридж проходили испытания повышенным давлением, после чего проходили повторные исследования газоразделительных свойств картриджа. На основании полученных данных картриджи распределялись по отдельным блокам. Каждый блок из 36 картриджей имел собственные системы подготовки и регулировки потоков газа.

Процесс изготовления картриджей из импортного волокна включал этапы намотки, заливки торцов картриджей и их механической обработки. Заканчивался процесс нанесением поверхностного слоя на волокна в картридже. При изготовлении мембранных элементов проводились дополнительные тестирования свойств картриджей после механической и постобработки. Изготовление картриджа заканчивалось испытанием высоким давлением и финальным тестированием его свойств.

Для изготовления собственных волокон были спроектированы, собраны и запущены линии спиннинга волокна, участок отмывки волокон и линии нанесения покрытий, сушки волокон. На всех стадиях изготовления волокон проводился контроль геометрических размеров волокна, проницаемостей волокна по индивидуальным газам. Таким образом, в компании был создан полный цикл производства мембранных картриджей. После запуска

оборудования по производству волокна компания стала производить два картриджа в сутки.

В течение 10 лет работы над проектом проходило постоянная модернизация отдельных стадий изготовления мембранных элементов. Как следствие были улучшены все основные характеристики выпускаемых изделий. Можно отметить решение четырех проблем, оказавших заметное влияние на свойства мембранных элементов:

во-первых, внесение изменений в программу намотки картриджей и проведения процедур усадки волокон перед намоткой удалось существенно понизить сопротивление картриджей. Все картриджи, изготовленные в НПК «Грасис» имели значительно более низкие сопротивления в сравнении с картриджами Ube и Air Liquide;

во-вторых, внесение изменений в процесс формирования эпоксидных заделок картриджа позволило существенно уменьшить количество не вскрытых волокон, и тем самым, увеличить производительность изделия;

в-третьих, тщательный выбор параметров спиннинга, нанесения покрытий и постобработки волокон позволил существенно понизить концентрацию дефектов в отдельных волокнах и в картриджах в целом. Это, в свою очередь, позволило проводить очистку природного газа от гелия с более низкой степенью отбора газа в пермеат;

в-четвертых, применение предварительной усадки волокон и термическая обработка картриджей в процессе их изготовления позволили практически вдвое уменьшить деградацию производительностей картриджей за первые 1000 часов их промышленной эксплуатации.

В целом, НПК «Грасис» не только освоил промышленный выпуск высокотехнологичной продукции, но и значительно улучшил все её основные характеристики.

РАЗРАБОТКА МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

А. В. Варезкин, Т. А. Яснева

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва

Одной из главных проблем использования газообразного водорода в качестве топлива ближайшего будущего является его недоступность в природе в несвязанной форме. Наиболее распространенный промышленный процесс получения водорода – паровая конверсия метана (ПКМ). При получении водорода из метана необходимы существенные энергетические затраты для разрыва его химических связей с углеродом, а также для его выделения из продуктов, которые образовались в результате протекания реакции разрыва этих химических связей. Компонентный состав смеси на выходе из реактора конверсии метана: H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , сильно зависит от эффективности работы конкретного реактора. Для выделения водорода из смеси газов используется абсорбционный, адсорбционный и мембранный методы. В частности, эти методы заложены в проект ПКМ с применением высокотемпературного газоохлаждаемого реактора (ВТГР) [1].

Для типичных полимеров, которые используются в процессах мембранного выделения водорода из газовых смесей, величина идеального коэффициента разделения в системе водород-метан находится в диапазоне 60-200, для пар водород-оксид и диоксид углерода этот диапазон составляет 40-100 и 2,4-3,8 соответственно [2]. Теоретически при рассмотрении выделения водорода из сырьевого потока «нулевой» стоимости, в одноступенчатом мембранном процессе при очистке водорода от метана и оксида углерода возможно получение чистоты порядка 99% [3]. Главный недостаток мембранного метода – отсутствие промышленного производства необходимых полимерных мембран в РФ: по состоянию на октябрь 2020 г. абсолютно все отечественные компании, которые имели отношение к оборудованию для производства водорода с применением мембран, использовали импортные мембранные модули [4].

Цель исследования – отработка элементов формовочной системы для изготовления ассиметричной мембраны в виде полого волокна для выделения водорода из технологических газовых смесей.

В качестве материала мембраны с учетом комплекса свойств полимера и соображений коммерческой доступности выбран полиэфиримид (ПЭИ) – $(C_{37}H_{24}O_6N_2)_n$. (Galaxy Chemical Technology Co., Ltd, China).

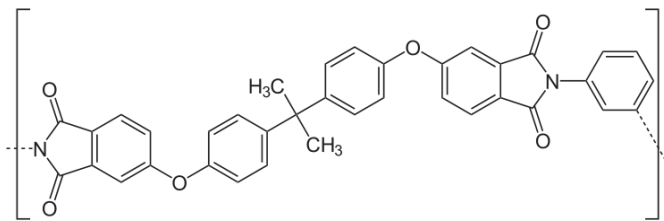


Рисунок 1 - Структурная формула полиэфиримида

В качестве растворителя выбран N-метил-2-пирролидон (НМП), осадителя (нерастворителя) – вода. Расчетные значения параметров растворимости (δ , $[(\text{кал}/\text{см}^3)^{0.5}]$) реагентов составили: ПЭИ – 11,01; НМП – 11,5; вода – 21,4.

Для изготовления мембраны в виде полого волокна использовался метод фазовой инверсии в варианте сухо-мокрого формования в следующей компоновке: термостатируемый контейнер полимерного раствора (ПР) (подача ПР осуществляется поршнем при помощи пневмоцилиндра); фильтр из металлической сетки; двухкамерная фильера (наружный диаметр отверстия для выхода ПР из фильеры составлял 600 мкм при толщине полой иглы 230 мкм); «воздушный» промежуток; фиксирующая ванна; отмывочная ванна; намоточный узел. Осадитель подавался во внутреннюю камеру фильеры сжатым азотом через емкость с опорным давлением.

Состав полимерного раствора варьировался в диапазоне от 25 до 40 масс.%, температура ПР – в диапазоне 65,5 – 70, 5 С, давление над поршнем – 0,5 - 1,5 МПа, давление внутреннего осадителя 0,1 – 0,16 МПа, скорость формования - 6-15 м/мин, время пребывания в воздушном промежутке 1,5 – 4 с.

Полученные мембраны собирали в элемент из 10- 30 волокон и измеряли газовую проницаемость. Газопроницаемость (P/l , где P – коэффициент газопроницаемости мембраны, а l – эффективная толщина мембраны) полволоконных мембран определяли волюмометрическим методом в единицах $[\text{дм}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}]$.

В качестве первого приближения моделью выбрана пара газов гелий/азот. Отклонение ожидаемых сепарационных характеристик от пары водород/метан предварительно оценивалось по литературным данным в 25% [2].

Целью на данном этапе являлось достижение следующего результата:

- идеальный коэффициент разделения в системе гелий – азот – 100;

- проницаемость по гелию – $100 \text{ дм}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

В результате проведенных экспериментов установлено:

- в указанных операционных условиях при концентрации полимера 25 мас. % и ниже плотный селективный слой на внешней поверхности мембраны получить не удалось;

- для мембраны с плотным селективным слоем при прочих равных условиях:

увеличение скорости формования мембраны с 6,5 до 8,8 м/мин дает увеличение потока по азоту с 2,6 до 3,7 $\text{дм}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$;

- снижение давления внутреннего осадителя с 0,15 до 0,11 МПа уменьшает проницаемость по азоту с 3,7 до 0,17 $\text{дм}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$;

- увеличение концентрации полимера в ПР с 30 до 35 масс.% приводит к снижению проницаемости по гелию с 165 до 8 $\text{дм}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Для оптимальных условий формования получен следующий результат:

- внешний диаметр мембраны – 550 мкм

- удельная проницаемость по гелию, $\text{дм}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ - 156 ± 11 (при плановом значении 100);

- идеальный коэффициент разделения в системе гелий/азот - 92 ± 5 . (при плановом значении 100).

Литература:

1. Пономарев-Степной Н.Н., Алексеев С.В., Петрунин В.В., Кодочигов Н.Г., Кузнецов Л.Е., Фатеев С.А., Кодочигов Г.Н. // Газовая промышленность. – 2018. – № 11 (777) - С. 94–102.
2. Backer R.W. Membrane technology and applications. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. – 538 p.
3. Алентьев А. Ю., Ямпольский Ю.П., Видякин М.Н., Лазарева Ю.Н. // ВМС. Серия А. – 2006. – Т. 48. – №. 10. – С. 1876-1884.
4. Обзор рынка водорода и оборудования для его производства в России [Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности]. <https://infomine.ru/research/14/248>.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛМЕТИЛСИЛОКСАНОВ: ОТ МАТЕРИАЛА К МОДУЛЮ

И.Л. Борисов¹, Е.А. Грушевенко¹, Д.Н. Матвеев¹, В.П.Василевский, В.В. Волков¹,
А.В. Волков¹

1. Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва.

Мембранное газоразделение – активно развивающаяся область применения мембранных технологий. Отдельный интерес представляет задача разделения углеводородов (кондиционирование природного и попутного газа, рекуперация газообразных мономеров и др.). На европейском рынке данную мембранную технологию поставляет компания BORSIG Membrane Technology GmbH, а в России основным поставщиком является компания НПК «Грасис». В то же время, сохраняется большой потенциал развития этой области мембранного газоразделения в части разработки высокоселективных мембранных материалов и создания полволоконных мембранных модулей на их основе.

Нашей научной группой был впервые предложен полидецилметилсилоксан (ПДецМС) как новый мембранный материал с повышенной селективностью по углеводородам C₂₊ [1]. Селективность ПДецМС по паре газов н-бутан/метан, равная 27, практически в два раза выше, чем у полидиметилсилоксана (ПДМС) (в разных публикациях варьируется от 10 до 15). Далее был синтезирован и изучен широкий ряд полиметилсилоксанов с различными боковыми заместителями (линейными и разветвленными углеводородными и кремнийсодержащими) [2]. На основе данных рентгеноструктурного анализа, физико-химических и транспортных свойств синтезированных полисилоксанов было сделано предположение относительно пространственной структуры данных полимеров (рис. 1). Интересным выводом этих исследований является то, что для сшитых полисилоксанов с линейными алкильными заместителями C₁₀₊ характерно образование боковыми группами мезофазы с повышенным сродством к углеводородам.

Существует, как минимум, два ключевых требования для успешного перехода от нового селективного полимерного материала к мембранной разделительной технологии: 1) возможность реализации данного полимера в виде высокопроизводительной мембраны и 2) сохранение приемлемых селективных свойств

в условиях разделения смесей газов. С этой целью был выполнен цикл работ по изучению селективной проницаемости ПДецМС при переходе от индивидуальных газов (метан, этан, пропан, бутан) к газовым смесям (бинарные смеси метан-бутан и восьмикомпонентная смесь углеводородов С1–С4) и от сплошной пленки толщиной 80 ± 5 мкм к плоской композиционной мембране ПДецМС/МФФК с селективным слоем 6–7 мкм [3]. В результате сорбционного взаимодействия ПДецМС с компонентами разделяемой смеси (углеводороды С1–С4) наблюдалось снижение селективности с 27 (индивидуальные газы, сплошная пленка) до 18 (восьмикомпонентная смесь углеводородов, сплошная пленка). Снижение толщины селективного слоя при переходе к композиционной мембране, а также вклад концентрационных явлений привели к снижению селективности н-бутан/метан до 16. Тем не менее, сравнение с коммерческими аналогами – мембрана МДК-3 (ЗАО НТЦ «Владипор», Россия) и POMS (GmbH, Германия) – показало, что селективность композиционной мембраны ПДецМС/МФФК в условиях разделения восьмикомпонентной смеси углеводородов С1–С4 была на 40% и 20% выше, чем у промышленных мембран МДК-3 и POMS, соответственно.

Далее был сделан переход от мембраны плоской конфигурации к половолоконной мембране: создание половолоконной композиционной мембраны с тонким селективным слоем из ПДецМС, нанесенным на пористую подложку из полисульфона (ПСФ). Половолоконная конфигурация мембраны позволяет реализовать максимальную плотность упаковки мембраны в модуле и, как результат, увеличить производительность модуля. Выбор ПСФ для создания пористой половолоконной подложки обусловлен высокой термической, механической и химической стойкостью полимера. В ходе работы был предложен оригинальный подход получения ассиметричной половолоконной подложки фазоинверсионным методом с подачей гексана внутрь капилляра полимерного раствора. Средний размер пор губчатого слоя такой подложки составил 11 нм, а проницаемость по диоксиду углерода составила $55 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$. Селективный слой ПДецМС наносили на внешнюю сторону половолоконной подложки. Предложена методика нанесения ПДецМС на внешнюю поверхность полого волокна, позволяющая получить селективный слой полимера толщиной 5 ± 1 мкм. При разделении смеси углеводородов С1–С4 на полученной половолоконной композиционной мембране было обнаружено некоторое снижение

разделительной способности относительно композиционной мембраны плоского типа (селективность н-бутан/метан составила 13.2). Завершающим этапом данного цикла исследований явилась работа по разработке лабораторного полуволоконного мембранного модуля на основе полученной композиционной мембраны. Для этой цели была проведена модификация методики нанесения селективного слоя таким образом, чтобы его проводить непосредственно в модуле, нанося формовочный раствор ПДецМС на предварительно вклеенный пучок пористых полуволоконных подложек из ПСФ. Данный подход позволил получать бездефектные лабораторные мембранные модули, разделительные характеристики которых были оттестированы на смесях углеводородов C1-C4 различного состава.

Таким образом, в докладе будет представлен полный цикл исследований от создания мембранного материала до разработки полуволоконного газоразделительного модуля на его основе и оценки эффективности его разделения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00647, <https://rscf.ru/project/19-19-00647/>.

Литература:

1. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V. // Reactive and Functional Polymers. 2019. V. 134. P. 156.*
2. *Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhtin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V. // Materials Today Chemistry. 2021. V. 22. P. 100598.*
3. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 241. P. 116696.*

СЛОИСТЫЕ ДВУМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ МЕМБРАН

Д.И. Петухов, А.А. Елисеев

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва

В работе проведено исследование мембран на основе оксида графена в процессах осушения воздуха, первапорационного разделения водно-спиртовых смесей и процессов разделения в жидкой среде. С использованием дифракции синхротронного излучения в режиме *in operando* было изучено изменение межслоевого расстояния при проведении различных процессов, что в комбинации с исследованием сорбционных характеристик, а также микроструктуры и химического состава позволило установить причины, по высокой селективности в тех или иных процессах.

Высокий интерес к исследованию мембран на основе двумерных материалов связан с многообещающими результатами, достигнутыми при применении таких мембран в процессах газоразделения и осушения газа, нанофильтрации и обратного осмоса, а также первапорационного разделения. За последние несколько лет было опубликовано множество теоретических и экспериментальных научных работ, посвященных изучению процессов массопереноса через такие мембраны. Однако, детальный анализ полученных результатов свидетельствует о большом разбросе скоростей массопереноса через такие мембраны, что обуславливает необходимость всестороннего исследования как микроструктуры, так и сепарирующих свойств. Кроме того, чрезвычайно важной областью является изучение изменений микроструктуры непосредственно в процессе разделения. В связи с этим целью данной работы была разработка высокоэффективных мембран на основе нанолayers оксида графена, а также установление механизмов переноса вещества в таких мембранах при проведении различных процессов разделения.

Поскольку оксид графена является соединением переменного состава с различным содержанием функциональных групп, которое задается на стадии синтеза, на первом этапе работы нами было проведено исследование влияния

степени окисленности на транспортные свойства мембран на основе оксида графена. Степень окисленности контролировалась путем варьирования соотношения графит:окислитель на стадии синтеза, при этом соотношение С:О изменялось от 2.11 до 1.81. Также, для увеличения соотношения С:О было использовано термическое восстановление (С:О возрастает до 2.6). Уменьшение соотношения С:О приводит к существенному росту проницаемости по отношению к парам воды вплоть до $60 \text{ м}^3(\text{н.у.})/(\text{м}^2 \text{ атм ч})$, тогда как проницаемость постоянных газов практически не изменяется. В тоже время, результаты исследования сорбционной емкости и изменения межслоевого расстояния в процессе поглощения паров воды свидетельствуют о слабой зависимости данных параметров от степени окисленности оксида графена. Таким образом, степень окисленности оксида графена существенно влияет на скорость диффузии молекул воды в межслоевом пространстве, что было подтверждено также с использованием полуэмперических расчетов.

На основе оксида графена были синтезированы мембраны, демонстрирующие селективность $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ более 500 при потоке воды через мембрану $0.4 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ ч})$ в процессе первопарационного разделения водно-спиртовой смеси. Для объяснения установления механизмов разделения пары вода/этанол в процессе первапарации было проведено исследование мембран оксида графена в режиме эксплуатации (*in operando*). Установлено, что величина межплоскостного расстояния в структуре определяется соотношением спирт:вода в сырьевой смеси, минимальное межплоскостное расстояние в условиях процесса первапарации наблюдается при соотношении спирт:вода 80:20 об. % и составляет 1.25 нм, тогда как для чистой воды и чистого спирта в тех же условиях (60°C , сдвиг пермеата потоком азота) данные значения составляют 1.55 и 1.6 нм, соответственно. На основании проведенного анализа можно сделать вывод о том, что селективность мембран обусловлена специфической сорбцией воды в межслоевое пространство оксида графена из водно-этанольных смесей.

Как было показано выше, межслоевое расстояние в оксиде графена может существенно меняться, особенно в водной среде. Это может служить препятствием для реализации таких процессов, как обратный осмос или нанофильтрация. Однако, в оригинальной работе [1] авторы предложили способ фиксации межслоевого расстояния в оксиде графена путем его вклеивания в жесткую матрицу. При этом, исследования межслоевого расстояния непосредственно в процессе разделения проведено не было. Использование синхротронного изучения позволило нам подтвердить, что подобная методика позволяет фиксировать межслоевое расстояние при значении около 0.9 нм и избежать процесса набухания (увеличения межслоевого расстояния до 2.5-3 нм), который мы наблюдали в свободностоящих пленках. Все это позволило добиться селективного транспорта ионов K^+ в присутствии Mg^{2+} .

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №20-79-10205.

Литература:

1. J. Abraham, K.S. Vasu, C.D. Williams, et. al. Nat. Nanotechnol. 12 (2017) 546+. doi:10.1038/NNANO.2017.21.

МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОЕ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЕ – ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ УЛАВЛИВАНИЯ КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ГАЗОВ

**А.А. Атласкин, А.Н. Петухов, К.А. Смородин, С.С. Крючков, А.Н. Степакова,
И.В. Воротынцев**

*Лаборатория мирового уровня SMART Полимерных материалов и технологий,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва*

Одними из наиболее масштабных сфер химической и нефтегазовой промышленности являются добыча и переработка природного газа, а также синтез аммиака и производство азотных удобрений. Так, годовой объем производства аммиака в мире в 2021 г. составлял 236.4 млн тонн, а прогнозируемый рост к 2030 г. приблизительно равен 290 млн тонн. Большая часть производимого аммиака синтезируется с использованием процесса Габера-Боша, изобретенного в 1909 г., ставшего общепринятым в XX веке и позволившего масштабировать синтез аммиака во всем мире примерно с 3–4 млн тонн в год (1945 г.) современных объемов. В свою очередь природный газ, в современном экономическом и экологическом контексте, считается более экологически чистым источником энергии (в сравнении с углем), и в то же время находит применение в качестве химического сырья. Как следствие, его годовое потребление быстро растет во всем мире. Необходимость очистки природного газа от кислых примесей обусловлена тем, что углекислый газ способствует процессу образования газогидратов, что делает сырье непригодным для использования в топливных элементах, сокращая срок службы.

Настоящее исследование направлено на экспериментальное определение эффективности нового мембранно-абсорбционного модуля в задачах выделения аммиака из контура рециркуляции технологической схемы процесса Габера-Боша и очистки природного газа от примесей диоксида углерода и сероводорода. Такой метод представляет собой гибридный процесс, движущей силой которого является градиент парциальных давлений компонентов, при котором разделение происходит в непрерывном режиме за счет абсорбции газов жидким абсорбентом, покрывающим мембрану, с дальнейшим переносом газа через нее. Ключевой особенностью мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки, используемой в настоящем исследовании, является реализация комбинированной системы из двух типов

половолоконных полимерных мембран. Газоразделительная полволоконная мембрана размещена внутри первапорационного волокна и используется для удаления непрерывно десорбируемой газовой фазы из жидкости. Жидкий абсорбент загружается в специальные цилиндрические контейнеры, установленные между концами полых волокон таким образом, чтобы жидкость находилась в зазоре, образованном двумя волокнами. Таким образом, жидкий абсорбент расположен в замкнутом объеме между двумя полыми полимерными волокнами, через одно из которых подаваемая газовая смесь контактирует с жидким абсорбентом, а через другое удаляется абсорбированный компонент (рисунок 1).

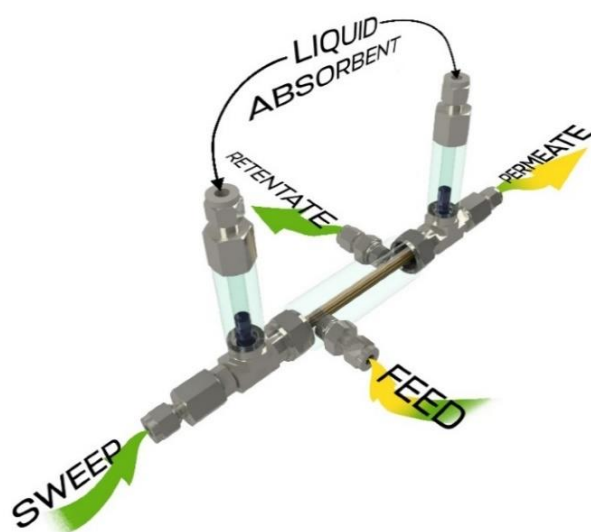


Рисунок 1 – 3D изображение мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля.

В соответствии с целью настоящего исследования были приготовлены специальные газовые смеси в баллонах из нержавеющей стали. Первая, которая содержит аммиак, идентична по составу потоку, выходящему из сепаратора и возвращаемому в реактор. Он в основном состоит из водорода и азота с небольшой долей метана, аммиака и аргона. Вторая смесь имитирует состав природного газа. Экспериментальное определение эффективности улавливания аммиака и очистки природного газа было выполнено на специальном стенде, принципиальная схема которого представлена на рисунке 2. Для напуска разделяемой газовой смеси и потока газа для продувки полости низкого давления используются регуляторы расхода газа, величина давления определяется с помощью преобразователей давления,

установленных на этих линиях подачи газов. Изменение состава газовой смеси регистрируется как в потоке ретентата так и в потоке пермеата с помощью аналитической системы на основе газового хроматографа ГХ-1000, укомплектованного детектором по теплопроводности, пламенно-ионизационным детектором и гелий-разрядным ионизационным детектором.

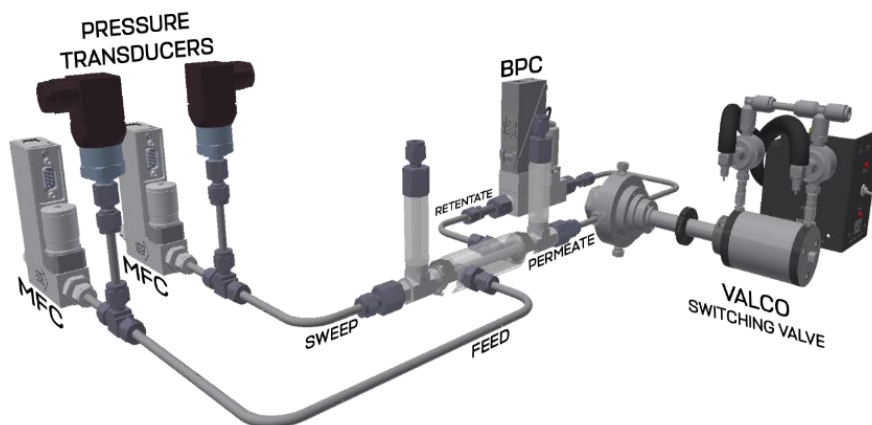


Рисунок 2 – 3D изображение экспериментального стенда для определения эффективности мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля.

Являясь продолжением исследования метода мембранно-абсорбционного газоразделения, результаты настоящего исследования демонстрируют повышение эффективности разделительной ячейки в части массопереноса за счет оптимизации ее конфигурации, уменьшения отношения объема абсорбента к площади мембраны и внедрения комбинированной системы, которая включает в себя два типа полых волокон. На примерах, рассмотренных в настоящем исследовании показано, что разработанная конфигурация ячейки демонстрирует высокую эффективность при проведении процесса в одну стадию.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-79-10222.

МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА

Г.А. Андреев¹, П.Д. Пушанкина¹, Ю.С. Глазкова¹, Т.И. Мальков¹, М.А. Муханов¹,

М.Г. Барышев^{1,2,3}, И.С. Петриев^{1,2}

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар*

²*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону*

³*Кубанский государственный технологический университет, Краснодар*

Мембраны на основе палладия применяют для сепарации газов и получения водорода высокой степени чистоты. Основными важными характеристиками палладиевых мембран являются высокая проницаемость и селективность по водороду (чистота продукта 99,999%) [1]. Однако, мембраны из чистого палладия склоны к водородному охрупчиванию и обладают высокой стоимостью. Решением представляется легирование их другими неблагородными металлами, что позволит повысить прочность мембран при работе в атмосфере водорода и снизить стоимость конечного продукта. Таким наиболее перспективным материалом для создания водородопроницаемых мембран является сплав палладия и меди с оптимальным содержанием меди 40 % [2].

В ходе работы были получены образцы фольг сплава Pd-Cu_{40%}, изготовленные тремя методами: плавки и проката с промежуточными отжигами, магнетронного распыления с применением сплошной мишени и составной мишени.

Суть первого метода заключалась в изготовлении однородного сплава Pd-Cu_{40%}, путем плавления компонентов в электродуговой печи в атмосфере аргона. Для достижения однородности сплав получали путем серии плавок. Далее полученный слиток раскатывали на вальцевом станке с промежуточными отжигами до толщины 20 мкм.

Суть второго метода заключалась в получении тонких бездефектных пленок сплава Pd-Cu_{40%} методом магнетронного распыления со сплошной мишени. В качестве мишени использовалась палладий-медная фольга с содержанием меди 40 %, полученная первым методом. В результате напыления были получены тонкие пленки сплава Pd-Cu_{40%} толщиной 300 нм, нанесенные на обе стороны основы из ниобия.

В рамках третьего метода палладий-медная пленка изготавливалась с применением составной мишени, собранной из раскатанных фольг палладия и меди с

соотношением площадей 60:40. Такая методика позволяет быстро и легко получать сплавы с различным соотношением и составом компонентов.

Образцы полученных Pd-Cu_{40%} пленок исследовались в качестве мембран в процессах транспорта водорода. На рисунке 1 представлены данные зависимости плотности проникающего потока водорода от избыточного давления для Pd-Cu_{40%} мембран, изготовленных методом магнетронного распыления с использованием сплошной (а) и составной (б) мишеней и методом плавки и прокатки с промежуточными отжигами (в).

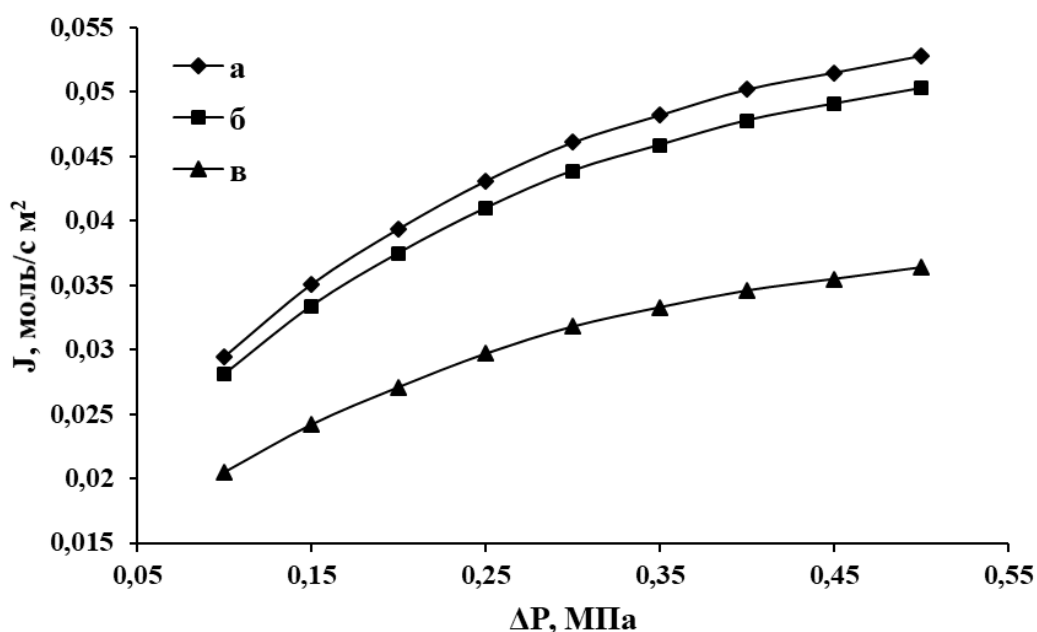


Рисунок 1 – Зависимость плотности проникающего потока водорода от избыточного давления на входной стороне мембран сплава Pd-Cu_{40%}.

Согласно представленным данным, наивысшую плотностью потока продемонстрировали мембраны, изготовленные методом магнетронного напыления. Обе мембраны, полученные с применением сплошной и составной мишеней, обладали достаточно близкими значениями плотности проникающего потока – 0,053 и 0,05 моль/с м². Полученные значения оказались до 1,5 раз выше, чем для мембраны, изготовленной методом плавки и проката с промежуточными отжигами, продемонстрировавших численные значения плотности потока до 0,036 моль/с м². Зафиксированное значительное увеличение плотности потока мембран, полученных методом магнетронного распыления, вероятно, обусловлено значительным уменьшением толщины пленки и упорядочением твердого раствора с образованием β -

фазы с менее плотной кристаллической решеткой, по сравнению с ГЦК решеткой α -афазы.

В результате проведенной работы можно сделать вывод, что достаточно перспективным методом получения бездефектных тонкопленочных материалов с высокой проницаемостью является метод магнетронного напыления. Метод также отличается значительной экономией расхода драгоценного металла за счет снижения толщины получаемых пленок.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-72-00045, <https://rscf.ru/project/21-72-00045/>.

Литература:

1. Кольчугина. Н.Б., Горбунова С.В., Рошана Н.Р., Бурханова Г.С., Каминская Т.П., Дормидонтова Н.А., Бакулина А.С., Русинова Д.А. // Физика металлов и металловедение, 2021, Т. 122, № 1, С. 61–66.
2. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. // Российский химический журнал, 2006, Т. 50, № 4, С. 36-41

ПРЯМОЕ ФТОРИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ИЗМЕНЕНИЯ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Н.А. Белов^{1*}, А.Ю. Алентьев¹, Д.А. Сырцова¹, Д.С. Пашкевич²

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
г. Москва*

² *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
г. Санкт-Петербург*

Фтор-содержащие и перфторированные полимеры занимают особую нишу среди всех полимеров благодаря уникальной комбинации свойств (термостойкость, химическая и окислительная стабильности, гидро- и олеофобность, индифферентность к природным тканям и жидкостям) и находят широкое применение в качестве материалов для химически стойкого оборудования в химической промышленности, электроизоляции, биомедицинского оборудования, упаковочных материалов в фармацевтике, электрохимических источников тока (батареи и топливные элементы) и др. [1]. Они также используются в качестве пористых мембран для мембранной дистилляции и родственных процессов [2, 3]. Частично фторированные полимеры различных классов довольно подробно изучались и продолжают изучаться как газоразделительные мембраны и показано, что эффект присутствия фтора в структуре полимера оказывается зачастую незначительным вследствие его малого содержания [4]. Напротив, перфторированные полимеры обладают выгодным сочетанием проницаемости и селективности, формируя верхние границы диаграмм Робсона по многим парам газов (например, He-CH₄, N₂-CH₄, He-H₂ и др.). Однако синтез перфторированных полимеров осложняется различными факторами: высокая стоимость реактивов и растворителей, сложный и многостадийный синтез мономеров, которые часто обладают слабой полимеризационной активностью, приводящей к продуктам с низкой молекулярной массой, - что отражается, например, в высокой стоимости коммерческих перфторированных полимеров (Teflon AF, Nuflon AD, Nafion). Одним из способов преодоления этих затруднений может быть насыщение поверхностного слоя мембраны фтором путем химической модификации. Среди методов внедрения атомов фтора в структуру полимера (полимеризация новых фторированных мономеров, химическая модификация полимеров по функциональным группам, плазмохимическая обработка в присутствии фторсодержащих веществ)

прямое фторирование можно рассматривать как относительно простой способ формирования слоя фторированного полимера. Обработку полимерных материалов элементарным фтором исследователи проводили для различных классов полимеров (полиолефины, полиацетилены, простые и сложные полиэфиры, полиимиды и т.д.) при различных условиях: инертная атмосфера, предобработка, физическое воздействие (плазма, микроволновое излучение), газо- и жидкофазный режим, варьирование температуры, концентрации фтора во фторирующей смеси и времени фторирования.

Химический состав фторированного поверхностного слоя изучали различными структурными методами (^1H -, ^{19}F -ЯМР-, ИК-, рентгеновская фотоэлектронная и энергодисперсионная спектроскопии). Он зависит от химической структуры исходного полимера, времени фторирования, концентрации фтора и кислорода (в случае окислительного фторирования) во фторирующей смеси с инертным газом. Основной реакцией, протекающей в ходе фторирования, является замещение атомов водорода на фтор и насыщение кратных связей. Было показано, что фторирование кремний- и азот-содержащих полимеров сопровождается разрывом связей C-Si и C-N с образованием летучих фторпроизводных. Практически во всех случаях прямого фторирования полимеров было отмечено появление кислород-содержащих групп (C-OH, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}(\text{O})\text{F}$, $-\text{COOH}$) – даже для углеводородных полимеров.

Глубина фторирования для низкопроницаемых полимеров лимитируется диффузией фтора в полимерном материале, что приводит к образованию двухслойной структуры с тонким переходным слоем (< 0.1 мкм). Более сложная картина наблюдается в случае высокопроницаемых полимеров, где вероятно возникновение фторированного слоя с градиентным составом.

Газотранспортные параметры поверхностно фторированных пленок и мембран исследовали в зависимости от режимов фторирования. Наиболее часто изучали влияние концентрации фтора во фторирующей смеси и продолжительности фторирования. Для полимеров различной химической структуры было показано, что даже низкие концентрации фтора во фторирующей смеси приводят к уменьшению газопроницаемости, которая при дальнейшем увеличении концентрации либо слабо уменьшается, либо остается постоянной. Поскольку поверхностное фторирование лимитируется в основном стадией диффузии фтора, то наибольшее влияние на глубину обработки оказывает время фторирования. Многие авторы отмечают скачкообразное

уменьшение газопроницаемости даже при малых временах обработки, которое с увеличением продолжительности фторирования продолжает монотонно уменьшаться. Это уменьшение проницаемости менее выражено для легких газов (He, H₂) и более – для газов с большим размером молекул (O₂, N₂, CO₂, CH₄). Так, например, для поливинилтриметилсилана если снижение проницаемости гелия и водорода составляет 25-30 %, то для второй группы газов эффективный коэффициент проницаемости уменьшается в 2-6 раз. Следствием такого поведения является скачкообразный рост селективности для многих пар газов, включающих метан и диоксид углерода, которая также либо слегка возрастает, либо остается постоянной с увеличением времени фторирования. На соответствующих диаграммах Робсона для пар газов (He-CH₄, H₂-CH₄, CO₂-CH₄ и др.) точки для поверхностно фторированных пленок приближаются или превышают верхние границы 2008 и 2015 г. Наиболее существенные эффекты наблюдаются для полимеров с высоким уровнем газопроницаемости (политриметилсилилпропин, полибензодиоксан PIM-1 и др.).

В докладе планируется более подробно обсудить отмеченные направления исследования прямого фторирования, его применение как в мембранном разделении газов, так и в других мембранных процессах.

Литература:

1. *Smith D.W., Iacono S.T., Iyer S.S. Eds., Handbook of Fluoropolymer Science and Technology, Wiley, Hoboken, NJ, USA. 2014.*
2. *Yao M., Tijing L.D., Naidu G., Kim S.-H., Matsuyama H., Fane A.G., Shon H.K. // Desalination. 2020. V. 479, 114312.*
3. *Eykens L., De Sitter K., Dotremont C., Pinoy L., Van der Bruggen B. // Sep. Purif. Technol., 2017. V. 182. P. 36.*
4. *Ямпольский Ю.П., Белов Н.А., Алентьев А.Ю. // Успехи химии, 2019, Т. 88, № 4, С. 387–405.*

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) И ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

В.П.Макрушин, А.А.Коссов, Д.А.Безгин, Д.А.Сырцова, С.М.Матсон

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва

Стеклообразный дизамещенный полиацетилен поли(1-триметилсилил-1-пропин) [ПТМСП] обладает экстремально высокой долей свободного объема (~ 0.3), который обуславливает его рекордно высокую проницаемость по газам и парам, а также селективность выделения паров органических веществ из смесей с неконденсирующимися газами [1,2]. Жесткие цепи, содержащие объемные заместители при двойных чередующихся связях, препятствуют плотной упаковке макромолекул ПТМСП и формируют микропористую организацию с высокой удельной поверхностью по БЭТ [3].

Вследствие неравновесного состояния в ПТМСП наблюдается физическое старение, характерное для стеклообразных полимеров при температурах ниже температуры стеклования. Релаксация макроцепей с течением времени приводит к заметному уменьшению свободного объема и изменению газотранспортных параметров полимера.

Несмотря на то, что дизамещенные полиацетилены с большим свободным объемом является предметом исследований ученых в течение нескольких десятилетий, эти полимеры не нашли широкого практического применения в реальных процессах мембранного разделения. Присущее ПТМСП довольно быстрое физическое старение ограничивает его возможности как мембранного материала. Исследование старения ПТМСП очень важно для поиска возможностей сохранения стабильности характеристик мембранного полимера в течение всего срока службы мембраны.

В настоящей работе исследовано влияние пространственно-затрудненных фенольных антиоксидантов на транспортные характеристики ПТМСП. Показано, что при добавлении фенольных антиоксидантов изотропные пленки ПТМСП демонстрируют существенно более высокую стабильность коэффициентов проницаемости во времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-13-00334-П.

Литература:

1. *Masuda T.* // Polym. Rev., 2017, V. 57, P. 1–14.
2. *Yampolskii Y.* // Polym. Rev., 2017, V. 57, P. 200–212.
3. *Matson S.M., Zhilyaeva N.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Khotimskiy V.S.* // Polym. J., 2021, V. 53, P. 449–454.

МЕМБРАНЫ ИЗ ОЦК-СПЛАВОВ ВАНАДИЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СВЕРХЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

С.Р. Кузенов, В. Н. Алимов, А. О. Буснюк, Е. Ю. Передистов, А. И. Лившиц

*Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.
А. Бонч-Бруевича, г. Санкт-Петербург.*

В последнее десятилетие наблюдается стремительный рост потребления водорода высокой чистоты и одним из основных способов получения сверхчистого водорода является выделение его из газовых смесей с помощью металлических мембран[1]. Мембраны из ОЦК-сплавов ванадия имеют в разы большую производительность и существенно меньшую стоимость, чем коммерчески доступные мембраны из Pd и его сплавов [2-4].

В данной работе была исследована растворимость водорода в ОЦК неупорядоченных сплавах V-Pd и V-Fe в пределах концентраций Pd от 5,0 до 18,8 ат. % и Fe от 3,5 до 13,1 ат. % в диапазоне температур 250 - 450°C. Оказалось, что Pd и Fe в качестве легирующих элементов снижают растворимость водорода в ванадии существенно сильнее, чем другие легирующие элементы. При легировании ванадия элементами, подавляющими растворимость с сохранением ОЦК-решетки металла-хозяина, наблюдается закономерность: растворимость водорода в ОЦК сплавах V снижается с увеличением концентрации легирующих практически только за счёт роста энтальпии растворения, тогда как энтропийный фактор константы растворимости остаётся почти неизменным. Продемонстрированы производительности по водороду трубчатых мембран Pd-(V-xPd)-Pd (x=4,3; 8,9 и 13,3 ат.%), а также мембран Pd-(V-xFe)-Pd (x=3,5; 6,3; 8,0 и 13,1 ат.%), покрытых микронным слоем защитно-каталитического покрытия из Pd. Из экспериментально полученных значений плотностей проникающего потока H₂ через мембраны V-Pd и V-Fe были найдены коэффициенты диффузии H в указанных сплавах. Мембраны из ОЦК-сплавов ванадия даже при самой высокой степени легирования имеют в разы большую производительность, чем аналогичной толщины мембраны из Pd и его сплавов. Таким образом, из ОЦК-сплавов V-Pd и V-Fe возможно получить высокопроизводительные мембраны по водороду, альтернативные коммерчески доступным мембранам из Pd.

Литература:

1. Cooney, D. A.; Way, J. D.; Wolden, C. A. *A Comparison of the Performance and Stability of Pd/BCC Metal Composite Membranes for Hydrogen Purification* // *Int. J. Hydrogen Energy*. **2014**, 39(33), 19009–19017
2. Dolan M.D. *Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation* // *Journal of Membrane Science*. 2010, № 362, p. 12–28.
3. Paglieri S.N., Wermer J.R., Buxbaum R.E., Ciocco M.V., Howard B.H., Morreale B.D. *Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V–10Pd* // *Energy Materials*. 2008, № 3, p. 169 – 176.
4. Alimov V.N., Bobylev I.V., Busnyuk A.O., Kolgatin S.N., Kuzenov S.R., Peredistov E.Yu., Livshits A.I. *EXTRACTION OF ULTRAPURE HYDROGEN WITH V-ALLOY MEMBRANES: FROM LABORATORY STUDIES TO PRACTICAL APPLICATIONS* // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. T. 43. № 29.C. 13318-13327

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН СО СМЕШАННОЙ МАТРИЦЕЙ

Д.М. Зарубин^{1,2}, К.А. Смородин², А.А. Атласкин², С.С. Крючков²,
А.Н. Петухов², Т.С. Сазанова¹

¹*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Лаборатория мембранных и каталитических процессов, Н. Новгород*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

Для получения оптимального соотношения селективность/проницаемость в полимерных газоразделительных мембранах исследователи прибегают к таким подходам как создание различного рода композиционных и гибридных мембран. Одним из таких подходов является создание мембран со смешанной матрицей (mixed matrix membranes, MMMs) путем введения неорганического (как правило, наноразмерного) наполнителя в полимерную основу. Одной из ключевых задач успешного получения MMMs является выбор подходящей пары полимер/наполнитель. При этом важно учитывать не только совместимость выбранной системы, но и морфологию, а также размер структурных единиц наполнителя.

В настоящей работе изучено влияние морфологии наночастиц оксида цинка (НЧ ZnO) и его содержания в полимерной матрице в качестве наполнителя на механические и газотранспортные свойства MMMs на основе полиуретана (ПУ) для селективного удаления CO₂ из CH₄, O₂ и N₂.

MMMs на основе ПУ и НЧ ZnO были получены путем нанесения соответствующих полимерных растворов на основе ТГФ: ПУ (без добавления НЧ ZnO), ПУ/НЧ ZnO (sph) со сферическими НЧ и ПУ/НЧ ZnO (rod) со стержнеобразными НЧ с различным содержанием (0.05, 0.1, 0.5, 1 и 2 мас. % по массе полимера). Толщины полученных мембран составили в среднем 60 мкм.

При получении мембран были использованы НЧ ZnO двух видов: сферические и стержнеобразные. Наночастицы были получены с применением метода плазмохимического осаждения из паровой фазы (PECVD) [1]. Стехиометрия и размерно-морфологические характеристики НЧ ZnO изучались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Устойчивость НЧ ZnO к агломерации в полимерных растворах оценивалась путем определения дзета-потенциала. Измерения показали, что НЧ ZnO обладают хорошей устойчивостью к агломерации в полимерных растворах, а последние – высокой степенью стабильности.

Для контроля плотности мембран использовался флотационный метод. Измерения показали, что плотность мембран незначительно уменьшается при повышении содержания наночастиц. При этом степень уменьшения плотности мембран со стержнеобразными НЧ ZnO была больше, чем мембран со сферическими наночастицами.

Измерения краевых углов смачивания поверхности полимерных мембран проводились с использованием трех тестовых жидкостей с различным поверхностным натяжением: вода, глицерин и дийодметан. На основе полученных результатов измерений была рассчитана суммарная свободная энергия поверхности полимерных мембран, ее полярная и дисперсионная составляющие с использованием метода Оуэнса-Вендта [2].

В качестве газотранспортных испытаний были измерены коэффициенты проницаемости для индивидуальных газов, а именно CO₂, CH₄, O₂ и N₂ с помощью метода измерения потока через мембрану. Селективность полимерных мембран для пар газов CO₂/CH₄, CO₂/O₂, CO₂/N₂ рассчитывалась как отношение соответствующих коэффициентов проницаемости для чистых газов.

Добавление наночастиц в ПУ матрицу мембран привело к увеличению проницаемости и селективности. Максимальный рост наблюдался при содержании НЧ ZnO 0,5 мас.% и составляет 30% и 38% для сферических и стержнеобразных наночастиц, соответственно; дальнейшее увеличение концентрации наночастиц привело к ухудшению газотранспортных свойств мембран.

Механические свойства, а именно предел прочности и относительное удлинение измерялись с помощью испытаний на разрыв. Механические испытания показали, что добавление НЧ ZnO в полимерную матрицу привело к росту предела прочности и относительного удлинения при разрыве MMMs с дальнейшим их снижением. Наибольшее ухудшение механических характеристик полимерных мембран наблюдалось при добавлении стержнеобразных наночастиц. Тем не менее, при оптимальном (согласно газотранспортным испытаниям) содержании НЧ ZnO 0,5 мас.% предел прочности полимерных мембран при разрыве превышал таковой для чистого полиуретана.

На основе полученных данных было установлено, что в качестве наполнителя MMMs на основе ПУ с улучшенными газотранспортными свойствами для удаления CO₂ из природного газа наиболее перспективными являются сферические НЧ ZnO, а из топочных газов – стержнеобразные НЧ ZnO.

Литература:

1. T.S. Sazanova, L.A. Mochalov, A.A. Logunov, M.A. Kudryashov, D.G. Fukina, M.A. Vshivtsev, I.O. Prokhorov, P.A. Yunin, K.A. Smorodin, A.A. Atlaskin, A.V. Vorotyntsev // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. Article number 1838.
2. T.S. Sazanova, K.V. Otvagina, S.S. Kryuchkov, D.M. Zarubin, D.G. Fukina, A.V. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev. // *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 12911-12921.

МЕМБРАНЫ ДЛЯ ДЕОКСИГЕНАЦИИ АЛКАНОЛАМИНОВЫХ АБСОРБЕНТОВ CO₂

С.Д.Баженов, Д.О.Калмыков, Д.С.Бахтин, А.В.Балынин, Е.А.Грушевенко, А.А.Юшкин,
А.В.Волков

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Работа направлена на создание новых мембран композиционного типа для деоксигенации растворов алканолламинов в мембранных контакторах газ-жидкость. Деоксигенация позволит предотвратить негативное воздействие растворенного молекулярного кислорода (O₂) на жидкие аминовые абсорбенты очистки газов от кислых примесей (в первую очередь, CO₂) для продления их жизненного цикла и уменьшения их коррозионной активности за счет снижения окислительной деструкции алканолламинов. Мембраны для деоксигенации должны быть изготовлены из материалов и мембран-подложек, химически и морфологически устойчивых в течение длительного времени при повышенных температурах (~60°C – максимальная температура карбонизированного абсорбента на выходе из абсорбционной колонны, где концентрация растворенного кислорода в абсорбенте максимальна, и целесообразна установка мембранного деоксигенатора) при контакте с деградированными абсорбентами CO₂. В качестве абсорбентов в работе использован ряд растворов аминов (моноэтаноламин - МЭА, метилдиэтаноламин - МДЭА, 2-амино-2-метил-1-пропанол - АМП, пиперазин) с добавлением имитаторов продуктов окислительной деградации – смеси анионов органических (муравьиная, уксусная, щавелевая) и неорганических (серная, азотная, соляная) кислот. Дополнительно использован реальный промышленный абсорбент газоочистки на основе диэтаноламина с содержанием ТСС~8000 ppm.

В качестве материала селективного слоя композиционных мембран предложен высокопроницаемый нанопористый стеклообразный полимер поли[1-триметилсилил-1-пропин] (ПТМСП), обладающий высокой газопроницаемостью по кислороду ($P(O_2)$ до 14 800 баррер). Для оптимизации транспортных свойств материала селективного слоя предложена «тонкая» настройка доли свободного объема полимера путем смешения ПТМСП с термодинамическим совместимым поливинилтриметилсиланом (ПВТМС). Методом ИК-спектроскопии впервые продемонстрирована химическая устойчивость ПТМСП и ПВТМС в деградированных абсорбентах при температуре

100°C в течение >300 часов. Изготовлен ряд полимерных композитов с разным содержанием ПВТМС (0,10,20,30,60,80,100% масс.). Методом гидростатического взвешивания показано, что доля доступного свободного объема при добавлении ПВТМС монотонно уменьшается с 26,5% (чистый ПТМСП) до 15,7% (композит с содержанием ПВТМС 80%). Манометрическим методом измерения газопроницаемости пленок композитов при 30°C показано симбатное уменьшение коэффициентов проницаемости газов: $P(O_2)$ снижается от 9170 баррер (чистый ПТМСП) до 118 баррер (композит с содержанием ПВТМС 80%)), при этом композиты с повышенным содержанием ПВТМС более селективны по кислороду ($\alpha(CO_2/O_2)$ падает с 3,9 до 3,3). При 60°C наблюдается редукция коэффициентов проницаемости газов в композитах с содержанием ПВТМС до 60% масс. из-за ускоренной релаксации (физического старения). Минимальный эффект «старения» наблюдается для композита с содержанием ПВТМС 30% масс. Методом прецизионной гравиметрии получены изотермы сорбции O_2 , CO_2 и паров воды в изготовленных композитах при 30°C и 60°C и показано, что растворимость O_2 более чем в 5 раз ниже растворимости CO_2 ($0,49 \times 10^{-9}$ моль $\cdot$ г $^{-1}$ $\cdot$ Па $^{-1}$ и $3,15 \times 10^{-9}$ моль $\cdot$ г $^{-1}$ $\cdot$ Па $^{-1}$ соответственно для композита с содержанием ПВТМС 30% при 30°C). Добавление ПВТМС приводит к уменьшению растворимости газов и паров воды, причем для CO_2 это падение двукратно и практически линейно, а для O_2 зависимость нелинейна: при добавлении в композит до 30% масс. редукция константы Генри $k_H(O_2)$ меньше, чем при добавлении от 30% до 80% масс. ПВТМС, что подтверждает оптимальность этого состава. Повышение температуры ожидаемо приводит к уменьшению растворимости газов, причем для O_2 это падение меньше (1,5 – 1,9 раз) чем для CO_2 (1,9 – 2,0 раз). Методом термопервапорации изучены транспортные свойства композитов по парам абсорбентов (растворы МЭА, МДЭА, АМП) и продемонстрировано снижение потоков паров при увеличении содержания ПВТМС. Композиты селективны по воде: при переходе от чистого ПТМСП к композиту ПТМСП/ПВТМС 40/60, фактор разделения возрастает от 66 до 370, от 750 до 5790, от 290 до 560 для растворов МЭА, АМП и МДЭА, соответственно, что позволит снизить потери аминов с парами абсорбента в процессе его деоксигенации. Показано, что наиболее приемлемым сочетанием свойств обладает композит ПТМСП/ПВТМС 70/30.

Методами ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии изучена химическая и морфологическая устойчивость в деградированных абсорбентах промышленных и лабораторных мембран-подложек из полиолефинов (полипропилен, поливинилиденфторид, политетрафторэтилен), полисульфонов (полисульфон, полиэфирсульфон) и полиамида (нейлон). Показано, что для большинства полимерных подложек контакт с деградированными абсорбентами при 100°C в течение >300 ч приводит к значительным изменениям в химической структуре и морфологии поверхности. В качестве альтернативы выбраны химически стойкие фильтрационные трубчатые керамические мембраны с внешним и внутренним фильтрующими слоями на основе TiO_2 , ZrO_2 , SiC . Устойчивость подтверждена методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Использование этих мембран в качестве подложек приведет к снижению плотности их упаковки в контакторе-деоксигенаторе, поэтому в качестве альтернативы выбраны полуволоконные мембраны из полисульфона с внешним тонкопористым слоем, продемонстрировавшие удовлетворительную устойчивость в деградированных абсорбентах.

Разработаны оригинальные методики нанесения на выбранные подложки тонких полимерных слоев композита ПТМСП/ПВТМС 70/30 методом осаждения с помощью испарения растворителя из формовочных растворов в н-гексане. Использование формовочного раствора с концентрацией 3% при нанесении 3-5 слоев позволяет получить бездефектные селективные слои композита ПТМСП/ПВТМС на обоих типах подложек. Газопроницаемость по O_2 составляет $0,33 \text{ Нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$ для керамической и $0,04 \text{ Нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$ для полуволоконной мембран. Толщины селективного слоя по данным СЭМ и ЭДРС составляют 10 ± 1 и 5 ± 1 мкм, соответственно. Мембраны обладают потенциалом к дальнейшей оптимизации свойств за счет уменьшения толщины слоя.

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-79-10400.

ПОЛИНОРБОРНЕНЫ С ЖЁСТКИМИ ОСНОВНЫМИ ЦЕПЯМИ И ГИБКИМИ БОКОВЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Д.А. Алентьев, М.А. Гусева, Ф.А. Андреянов, Р.Ю. Никифоров,

И.Л. Борисов, Н.А. Белов, А.В. Волков, М.В. Бермешев, Е.Ш. Финкельштейн

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,
119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 29*

Замещённые полинорборнены обладают такими преимуществами как: простота синтеза, возможность широкого варьирования полимерных структур и, соответственно, систематических исследований взаимосвязей «структура – свойства», перспективные прикладные характеристики. В соответствии с этим, они являются удобными объектами для макромолекулярного дизайна материалов различного назначения: мембранных материалов для газоразделения [1], оксигенации крови [2], ионообменных мембран [3], материалов для хранения и транспортировки газов [4], диэлектрических материалов [5] и т.д. В течение последних пяти лет был достигнут большой прогресс в области дизайна мембранных материалов для газоразделения на основе замещённых полинорборненов. В частности, было детально изучено влияние структуры боковой цепи различных полинорборненов, содержащих кремнийорганические, углеводородные, фторорганические и другие заместители, на газопроницаемость и селективность газоразделения [1].

Одним из наиболее перспективных направлений макромолекулярного дизайна полинорборненов стало создание полимеров, сочетающих в своей структуре, с одной стороны, жёсткие основные цепи, с другой стороны, гибкие и подвижные боковые цепи. Такие полимеры могут комбинировать преимущества стеклообразных и высокоэластических полимеров с точки зрения мембранного газоразделения: газотранспортные свойства, характерные для высокоэластических полимеров (селективность разделения углеводородов, контролируемую растворимостью, стабильность свойств во времени и т.д.), и стеклообразных полимеров (хорошие плёнообразующие свойства, приемлемый уровень газопроницаемости и селективности газоразделения и т.д.).

Недавние исследования показали, что введение гибких и подвижных заместителей с Si–O–C-фрагментами в боковую цепь полинорборненов придаёт им интересный комплекс свойств. Такие полимеры обладают высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью (до 50 по паре газов *n*-бутан/метан), возрастающей с увеличением числа Si–O–C-фрагментов и длины алкильных заместителей, сочетанием высокой проницаемости по CO₂ и высокой селективности разделения CO₂/N₂; стабильностью газотранспортных свойств во времени [6-7]. Дальнейшее развитие этих исследований поставило перед нами следующие вопросы: 1) каков вклад Si–O- и C–O-фрагментов в заместителях в высокие селективности разделения углеводородов и CO₂/N₂ для полинорборненов с Si–O–C-фрагментами? 2) как влияет на газотранспортные свойства ориентация Si–O–C-фрагментов относительно основной цепи и ещё большее удлинение алкильных фрагментов в три(*n*-алкокси)силильных заместителях (до 6-10 атомов углерода)?

Для ответа на эти вопросы нами было синтезировано несколько серий аддитивных полинорборненов с различными гибкими кислородсодержащими боковыми заместителями, включая: три(*n*-алкокси)силильные группы с длинными алкильными фрагментами, олигосилоксановые группы, триалкилсилокси-группы, линейные заместители с простыми эфирными фрагментами (Рис. 1).

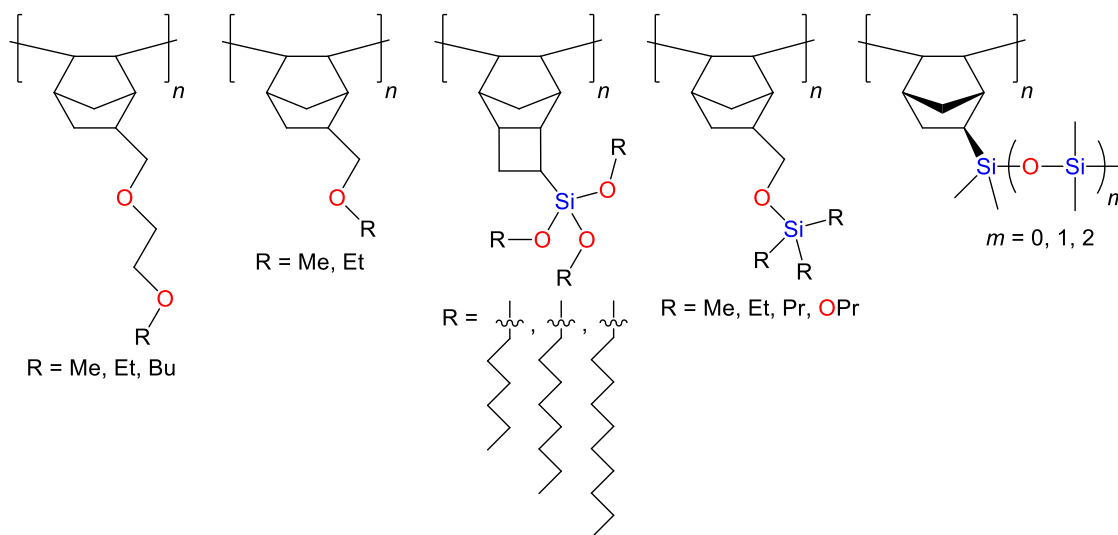


Рис. 1. Синтезированные и исследованные полинорборнены с кислородсодержащими заместителями.

Синтезированные полимеры продемонстрировали широкий диапазон газотранспортных свойств, например: $P(O_2)$ от 5 до 200 Баррер, $\alpha(CO_2/N_2)$ от 5 до 30, $\alpha(C_4/C_1)$ от 4 до 50. В докладе будут подробно представлены результаты исследования

газотранспортных свойств указанных серий полинорборненов, а также будут обсуждены и обобщены найденные в результате этих исследований взаимосвязи «структура – газотранспортные свойства».

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1514.2022.1.3.

Литература:

1. Wang X., Wilson T., Alentiev D., Gringolts M., Finkelshtein E., Bermeshev M., Long B.K. // Polym. Chem. 2021. V. 12. P. 2947-2977.
2. Алентьев А.Ю., Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Белов Н.А., Никифоров Р.Ю., Ален, Карпов Г.О., Бермешев М.В., Боровкова Н.В., Евсеев А.К., Макаров М.С., Горончаровская И.В., Сторожева М.В., Журавель С.В. // Мембраны и мембранные технологии, 2020, Т. 6, С. 393–408.
3. He Z., Wang G., Wang C., Guo L., Wei R., Song G., Pan D., Das R., Naik N. // Polym. Rev. 2021. V. 61. DOI: 10.1080/15583724.2021.1881792.
4. Alentiev D.A., Bermeshev M.V. // Polym. Rev. 2021. V. 62. DOI: 10.1080/15583724.2021.1933026.
5. Karpov G.O., Alentiev D.A., Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Lounev I.V., Gusev Yu.A., Shantarovich V.P., Bermeshev M.V. // Polymer. 2020. V. 203. P. 122759.
6. Sundell B.J., Lawrence III J.A., Harrigan D.J., Vaughn J.T., Pilyugina T.S., Smith D.R. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 51619-51628.
7. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Griбанov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 19393-19408.

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ O_2/N_2 ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН МЕТОДАМИ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Сырцова Д.А.¹, Белов Н.А.¹, Никифоров Р.Ю.¹, Пашкевич Д.С.⁴, Чирков С.В.¹,

Зиновьев А.В.², Пискарев М.С.², Скрылева Е.А.³, Безгин Д.А.¹,

Кузнецов А.А.², Тепляков В.В.¹

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

²*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.Е. Ениколопова РАН,
Москва*

³*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*

⁴*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург*

Задача разделения компонентов воздуха была одним из первых примеров успешного практического применения мембранных процессов, в частности, мембранного газоразделения. Необходимость дальнейшего роста экономической эффективности стимулирует как поиск новых мембранных материалов, так и использование различных методов модификации существующих полимеров и полимерных мембран, позволяющих улучшить их показатели для газоразделительных процессов. Одним из наиболее перспективных направлений модификации является обработка поверхности, позволяющая менять свойства поверхностного и приповерхностных слоев, при этом сохраняя объемные свойства исходной полимерной матрицы. К эффективным современным методам поверхностной модификации можно отнести плазмообработку поверхности в различных средах, метод радиационной прививки и галогенирование, в том числе, фторирование, как жидкостное, так и газофазное. Важно отметить, что, как правило, в случае поверхностной модификации для каждой системы требуется экспериментальный поиск оптимальных условий обработки, позволяющих достичь максимальных показателей, в том числе селективности. Несмотря на то, что к настоящему моменту основное внимание уделяется применению поверхностной модификации как эффективному способу повышения селективности разделения метан-содержащих смесей (He/CH_4 , H_2/CH_4 , CO_2/CH_4), анализ литературных и экспериментальных данных показывает, что поверхностная модификация может значительно увеличить селективность и по паре O_2/N_2 . В данной работе представлен сравнительный анализ экспериментальных результатов изучения влияния условий односторонней модификации методами

газофазного и жидкофазного фторирования, а также под воздействием низкотемпературной плазмы на газоразделительные и газотранспортные свойства полимерных пленок и мембран. Исследовано влияние условий обработки на проницаемость и селективность индивидуальных газов O_2 , N_2 , а также смеси O_2/N_2 для гомогенных пленок из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), поли (2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО), РІМ-1, модифицированных методом жидкофазного фторирования в растворе перфтордекалина; пленок и мембран ПВТМС, модифицированных методами газофазного фторирования смесью F_2/He в замкнутом объеме и обработки в низкотемпературной плазме разряда постоянного тока пониженного давления.

Показано, что все рассмотренные в работе методы поверхностной модификации продемонстрировали высокую эффективность для существенного улучшения селективных свойств полимеров различной химической структуры, в том числе, частично кристаллической, при сохранении высокого уровня потока по кислороду относительно исходных значений. Установлено, что при модификации методом жидкофазного фторирования рост селективности в зависимости от условий обработки может составить от 30 % для ПВТМС до увеличения в 2 раза для ПФО и РІМ-1. В случае газофазного фторирования пленок и мембран из ПВТМС селективность максимально увеличилась на 15-20%, а после обработки в плазме возросла почти в 3 раза. Найдено, что такое улучшение показателей по селективности проницаемости достигается в значительной степени за счет увеличения селективности растворимости, в отличие от метан-содержащих смесей, для которых наибольший вклад вносит рост селективности диффузии. Отметим, что для пары O_2/N_2 метод жидкофазного фторирования демонстрирует более высокие результаты, как по значениям селективности, так и по соотношению эффективный коэффициент проницаемости/селективность относительно метода прямого газофазного фторирования, а достигнутое соотношение для РІМ-1 находится на уровне диаграммы Робсона (границы 2015 г.). Наиболее высокие показатели для пленок и мембран ПВТМС получены при обработке поверхности в низкотемпературной плазме, они выходят за границу 2015 г. Факторы разделения смеси O_2/N_2 во всех случаях близки к экспериментальным значениям идеальной селективности исследуемых газов.

Таким образом, применение методов поверхностной модификации мембран с непористым селективным слоем на основе полимеров различной химической структуры позволит существенным образом улучшить показатели как новых, так и уже применяемых мембранных материалов, для повышения эффективности процессов мембранного газоразделения, в том числе разделения компонентов воздуха.

Благодарность:

Авторы выражают искреннюю признательность Гильман А.Б. и Алентьеву А.Ю. за участие в обсуждении результатов, Харитонову А.П. за развитие направления газофазного фторирования в России и проведение газофазного фторирования образцов, Ворошилову Ф.А., Шагалову В.В., Андрееву А.А. (Томский политехнический университет, г. Томск) за проведение жидкофазного фторирования образцов. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-08-00655_а, гранта Министерства высшего образования и науки FSWW-2020-0020.

Литература:

- Kharitonov A.P., Taege R., Ferrier G., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Koops G.-H.//Journal of fluorination chemistry. 2005. V. 126. P. 251-263.*
- Belov N.A., Alentiev A.Y., Bogdanova Y.G., Vdovichenko A.Y., Pashkevich D.S.//Polymers. 2020. V. 12. P. 2836.*
- Сырцова Д.А., Шалыгин М.Г., Тепляков В.В., Palanivelu, К., Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. //Мембраны и Мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 1. С. 1–10.*

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА) ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ CO₂ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

В.Г. Полевая, С.М. Матсон

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия

Проблема выделения углекислого газа из различных продуктов промышленных производств является одной из важнейших проблем мирового уровня. Актуальность этой проблемы связана с необходимостью борьбы с глобальным потеплением, вызванным эмиссией CO₂, в основном из-за быстро растущего энергопотребления и получения энергии из органического топлива.

Основными направлениями для сокращения выбросов диоксида углерода являются очистка потоков дымовых газов электростанций (CO₂/N₂) и очистка природных энергоносителей (природный газ, биогаз) (CO₂/CH₄) с целью повышения теплоты сгорания и предотвращения коррозии трубопроводов. Таким образом, эффективное отделение CO₂ от легких газов, таких как CH₄ и N₂, представляет собой ключевую техническую, экономическую и экологическую проблему.

В последние годы весьма интенсивно развиваются мембранные технологии выделения CO₂ из газовых смесей различного состава. Эти процессы характеризуются относительно низкой стоимостью, простотой аппаратного оформления, малой энергоемкостью и высокой эффективностью разделения газов.

Основными характеристиками, определяющими успешное использование материала в реальных процессах мембранного выделения CO₂, являются сочетание высокого уровня газопроницаемости и CO₂-селективности с устойчивостью к компонентам разделяемых газовых смесей, механическая прочность материала в условиях эксплуатации и устойчивость к температурному воздействию. Однако используемые в настоящее время полимерные материалы не в полной мере отвечают данным требованиям. В связи с этим особый интерес представляет химическая модификация полимеров, которая позволяет не только улучшить технологические показатели уже известных материалов, но и создать совершенно новые мембранные материалы, которые обладают заданными характеристиками.

Работа посвящена созданию селективных в отношении CO_2 высокопроницаемых мембранных материалов за счет введения различных функциональных групп в макромолекулы 1,2-дизамещенного полиацетилена – поли(4-метил-2-пентина) [ПМП] – и изучена взаимосвязь химического строения таких групп и их количественного содержания в полимерной матрице с физико-химическими характеристиками, в том числе параметрами селективного газопереноса полученных мембранных материалов.

Введение функциональных групп в структуру ПМП осуществлено двухстадийным методом, заключающимся в бромировании исходных полимеров с последующим присоединением третичных аминов с алкильными заместителями различной длины. Схема реакций представлена на Рисунке 1.

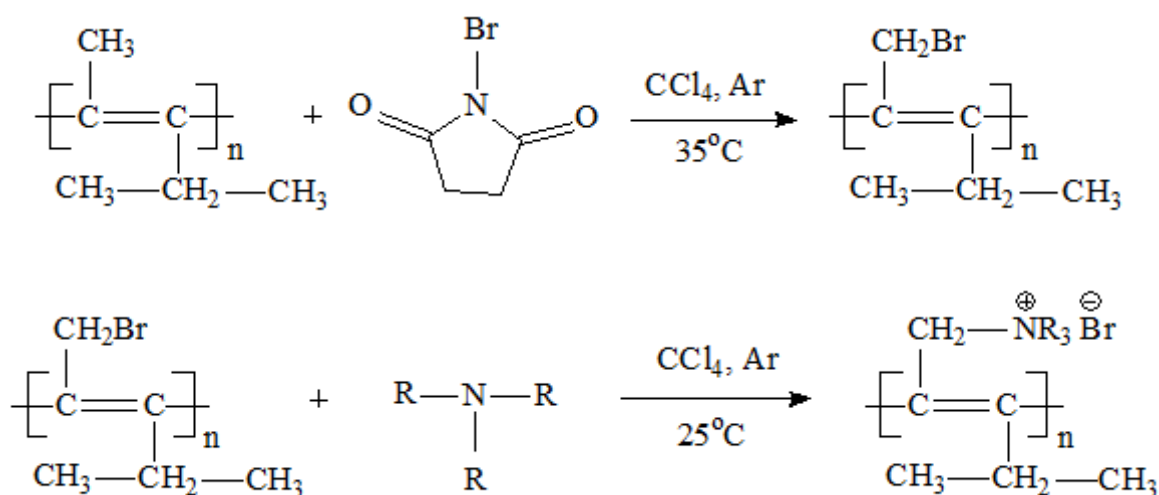


Рисунок 7 – Схема получения модифицированного ПМП, где R – C_4H_9 , C_5H_{11} , C_8H_{17}

В результате получены новые перспективные мембранные материалы, сочетающие устойчивость к органическим растворителям, хорошие механические свойства, обладают высокой термической стабильностью и повышенной CO_2 -селективностью при высоком уровне проницаемости.

Сравнительный анализ полученных результатов позволил определить оптимальные условия процесса и содержание функциональных групп в модифицированных мембранах для эффективного выделения CO_2 . Следует отметить, что функционализированные полимеры расположены вблизи верхней границы диаграммы Робсона и демонстрирует улучшенные газоразделительные характеристики

по сравнению с исходным полимером. Результаты исследований, полученные в ходе выполнения работы, могут быть положены в основу создания эффективных мембран для выделения CO_2 из различных промышленных газовых смесей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С КАРБОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

М.А. Зоткин*, Д.А. Алентьев*, А.И. Возняк*, С.А. Кириков, И.Л. Борисов*,
А.В. Волков*, Н.Н. Гаврилова***, М.В. Бермешев***

** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

***МИРЭА-Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва*

****Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

Норборнены представляют собой важнейший класс органических соединений. Полимеры на их основе находят широкое применение в различных областях: мембраны для газо- и пароразделения, материалы для хранения и транспортировки газов, диэлектрики и т.д. Легкий синтез норборненов с различными заместителями наряду с их способностью активно полимеризоваться по различным механизмам делают полимеры на их основе удобными объектами для изучения важных взаимосвязей «структура-свойства» [1]. Знание того, как структура полимера влияет на его свойства, позволяет направленно создавать функциональные материалы с заданными характеристиками.

Такие полимеры, как полиимиды [2], полимеры с внутренней микропористостью (например, РІМ-1) [3] или лестничные полимеры, полученные по реакции каталитической конденсации аренов и норборненов [4], за счет наличия жесткой цепи являются высокопроницаемыми полимерами. С другой стороны, введение объемных и жестких заместителей в боковую цепь полинорборненов приводит к аналогичному эффекту. Ранее было показано, что аддитивные полинорборнены, содержащие жесткие и объемные триметилсилильные группы в боковой цепи, отличаются высокой газопроницаемостью [1]. Тем не менее, введение кремнийсодержащих групп в структуру норборненов является трудоемкой задачей, подразумевающей работу с магнийорганическими соединениями. Для повышения уровня газопроницаемости может быть использован и иной подход, который оказался эффективен для других классов полимеров, в частности, полиацетиленов [5] – введение карбоциклических заместителей в боковую цепь. Однако, полинорборнены, содержащие карбоциклические заместители в боковой цепи, еще не были в полной мере изучены.

Существуют примеры полинорборненов с полициклическими структурными фрагментами [6]. Показано, что они обладают высокой проницаемостью, а также высокими селективностями разделения CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 . Однако, систематических исследований таких полимеров не было проведено.

В нашей работе был осуществлен синтез норборненов с карбоциклическими заместителями с помощью реакции [4+2]-циклоприсоединения. При этом использовались коммерчески доступные или простые в синтезе соединения: дициклопентадиен, норборнадиен, винилциклогексан, стирол, производные антрацена и пр. Далее получаемые мономеры вводили в метатезисную и аддитивную полимеризацию (Рис. 1). Для метатезисной полимеризации были использованы высокопроизводительные катализаторы Граббса первого и второго поколения, а для аддитивной – многокомпонентные системы на основе Pd ($\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{NaBARF}/\text{PCy}_3$) или однокомпонентный комплекс никеля – $\eta^6\text{-(PhMe)Ni(C}_6\text{F}_5)_2$.

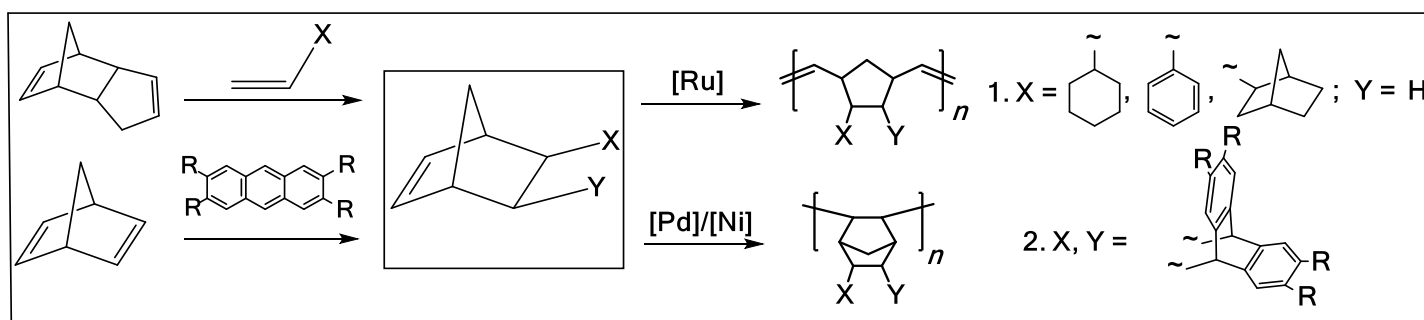


Рис. 1. Синтез и полимеризация норборненов с карбоциклическими заместителями.

Исследование свойств полученных полинорборненов показало, что введение карбоциклических фрагментов в боковую цепь действительно приводит к увеличению газопроницаемости. Поскольку аддитивная полимеризация приводит к формированию более жесткоцепных структур, наиболее высокие показатели пористости и газопроницаемости обнаруживались именно у аддитивных полинорборненов. Для некоторых полученных полимеров значения газопроницаемости $P(\text{O}_2)$ превышали 1000 Баррер. Учитывая, что высокопористые полимеры с большим свободным объемом представляют интерес как потенциальные диэлектрические материалы, для синтезированных новых полимеров в работе также исследована диэлектрическая проницаемость.

Литература

1. Wang X. *et al.* Substituted polynorbornene membranes : a modular template for targeted gas separations † // Polym. Chem. Royal Society of Chemistry, 2021.
2. Ghanem B.S. *et al.* Ultra-Microporous Triptycene-based Polyimide Membranes for High-Performance Gas Separation // Adv. Mater. (Weinheim, Ger. 2014. Vol. 26, № 22. P. 3688–3692.
3. Ito H. *et al.* Dissolution/swelling behavior of cycloolefin polymers in aqueous base. 2000. Vol. 3999. P. 2–12.
4. Ma X. *et al.* Facile Synthesis and Study of Microporous Catalytic Arene-Norbornene Annulation–Tröger’s Base Ladder Polymers for Membrane Air Separation // ACS Macro Lett. 2020. P. 680–685.
5. Hu Y. *et al.* Synthesis and Properties of Indan-Based Polyacetylenes That Feature the Highest Gas Permeability among All the Existing Polymers // Macromolecules. American Chemical Society, 2008. Vol. 41, № 22. P. 8525–8532.
6. He Y. *et al.* Polymers with Side Chain Porosity for Ultrapervious and Plasticization Resistant Materials for Gas Separations // Adv. Mater. (Weinheim, Ger. 2019. Vol. 31, № 21. P. 1807871.

Исследование диэлектрических свойств полимеров выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-983.2022.1.3.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКСИДА ГРАФЕНА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ЕГО ОСНОВЕ

Гурьянов К.Е., Елисеев А.А., Петухов Д.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

К настоящему моменту мембранные технологии находят широкое применение в различных технологических процессах разделения: обезвоживание водно-спиртовых смесей, очистка воды, разделение и осушение газовых смесей. Начиная с середины 20-го столетия в подавляющем большинстве для описанных выше процессов применяются полимерные мембраны, однако их возможности по селективности и производительности, по-видимому, близки к насыщению. Композитные мембраны на основе двумерных соединений являются следующим поколением мембранных материалов, значительно превосходящих полимерные мембраны по селективности и производительности. Среди данного семейства наибольшее распространение получили мембраны на основе оксида графена, из-за возможности «тонкой» настройки транспортных свойств путем изменения как микроструктуры наноллистов, так и макроструктуры мембраны в целом.

В настоящей работе исследовались транспортные свойства мембран из оксида графена, полученного модифицированным методом Хаммерса (метод Тура). Для достижения наибольшей окисленности наноллистов использовалось соотношение среднечешуйчатый графит (средний латеральный размер - 750 нм) : перманганат калия – 1:20. Формирование мембран проводили с использованием следующих методик: нанесение суспензии оксида графена на вращающуюся подложку анодного оксида алюминия или прессование суспензии оксида графена через полимерную подложку. Полученные мембраны обладают высокой проницаемостью по парам воды благодаря большому содержанию гидрофильных групп на поверхности наноллистов.

Одним из основных параметров, отвечающих за транспортные свойства таких мембран, является межплоскостное расстояние. При транспортировке

молекул воды через мембрану происходит значительное увеличение межплоскостного расстояния (вплоть до 14 Å при 100% относительной влажности) и, как следствие, увеличение проницаемости. Однако, большинство процессов разделения протекает при перепаде давления (порой весьма большом). Приложение внешнего давления порядка 2 атмосфер приводит к необратимому и значительному (вплоть до 2-ух кратного) уменьшению проницаемости. Введение в межплоскостное пространство углеродных «спейсеров»: нанолент или фуллеренолов – позволяет значительно уменьшить потери в проницаемости (до 50%), а также уменьшить эффект «остаточного сжатия» (до 5%) в баромембранных процессах.

Механическая фиксация межплоскостного расстояния мембран из оксида графена эпоксидной смолой позволяет «настроить» величину доступного для транспорта молекул объема внутри мембраны. *In operando* исследование с использованием синхротронного излучения межплоскостного расстояния таких мембран показало отсутствие изменения последнего (~1 нм – 50% отн. вл.) в зависимости от относительной влажности, в отличие от обычных мембран из оксида графена (~0,7 нм – 0% отн. вл., ~1,4 нм – 100% отн. вл.). Такие мембраны с «замороженным» межплоскостным расстоянием можно использовать для селективного разделения ионов из водной смеси (напр. селективное выделение однозарядных катионов).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-79-10205

ВЫДЕЛЕНИЕ КСЕНОНА ИЗ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ МЕМБРАННО-ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Е.А. Степанова, А.Н. Петухов, М.С. Кудрявцева, Д.Н. Шаблыкин,
В.М. Воротынцев, Д.М. Зарубин

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

В недавнее время было установлено, что природный газ на некоторых месторождениях может содержать ксенон. На данный момент существует только один промышленный метод получения ксенона - из окружающего воздуха с помощью низкотемпературной ректификации. В связи с этим возник интерес найти новое решение, которое позволило бы получать ксенон не только из воздуха, но и из природного газа, где его содержание выше на 4 порядка. Таким решением стал метод газогидратной кристаллизации, основанный на том, что газовые молекулы помещаются в полый кристаллический каркас из молекул воды при определенных термобарических условиях. Этот метод, для приближения к промышленной технологии, был усовершенствован добавлением в него мембранного модуля, имеющего отличный от газогидратного процесса механизм разделения.

В газогидратный кристаллизатор была добавлена смесь воды с лаурилсульфатом натрия, который повышает скорость образования газовых гидратов. В свободный объем реактора подавалась газовая смесь с составом, приближенным к природному газу: CH_4 (76,55 об. %) / C_2H_6 (8 мол. %) / C_3H_8 (4 мол. %) / $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (3 мол. %) / N_2 (3 мол. %) / CO_2 (5 мол. %) / H_2S (0.3 мол. %) / Xe (0.15 мол. %). В верхней части установки был встроен мембранный модуль.

В ходе процесса, в зависимости от давлений диссоциаций и проницаемостей, различные компоненты могут заполнять газогидратные полости (например, C_3H_8), проходить через мембрану (например, CO_2) или идти на выход из модуля (например, CH_4).

Каждые 30 минут проводился газохроматографический анализ пермеата и ретентата.

При сравнении результатов, полученных в газогидратной кристаллизации и в совмещенном мембранно-газогидратном методе, использование мембраны показало

преимущество. Содержание ксенона в газовом гидрате значительно увеличилось. Использование мембраны также позволило сократить содержание сероводорода и диоксида углерода.

Таким образом, использование комбинации методов, различных по своей физико-химической природе, повышает эффективность выделения ксенона. Данный способ имеет низкие затраты, масштабируемость установки, возможность работы при температурах выше 0°C.

Выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-79-10222.

я

ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.С. Садилов

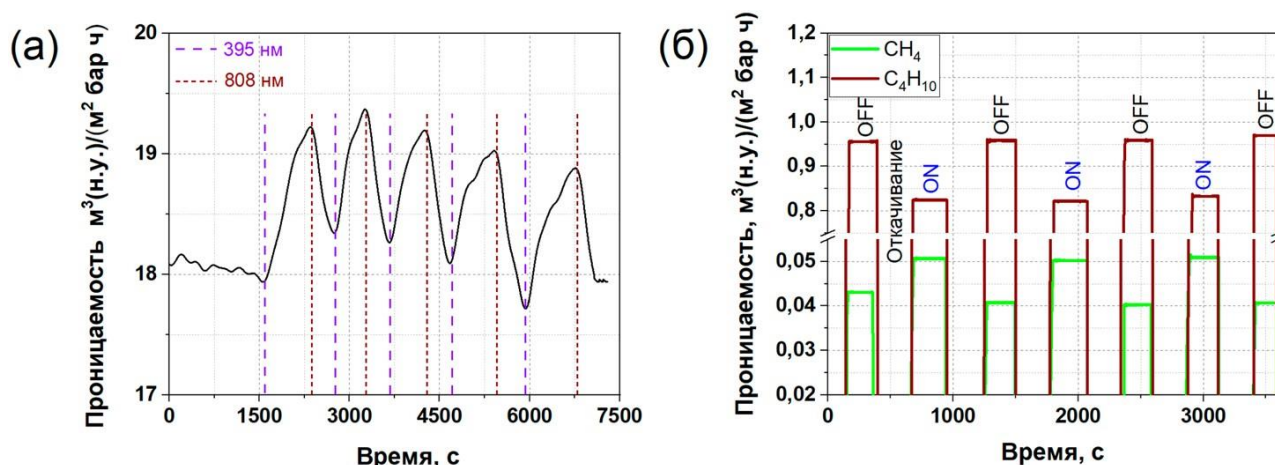
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва*

Развитие мембранных технологий позволяет создавать мембраны, которые могут изменять транспортные свойства под действием внешних воздействий. Под внешними воздействиями понимают изменение pH, температуры, электромагнитного излучения и других различных внешних параметров. С другой стороны, возрос интерес двумерных слоистых материалов в мембранной технологии. Подробно изучены мембраны на основе оксида графена, диалкогенидов переходных металлов, металлоорганических каркасов и MXene. Массоперенос в таких мембранах осуществляется через межслоевое расстояние наноллистов или в дефектах в структуре. Контролируя межслоевое расстояние, можно контролировать транспортные свойства мембран на основе двумерных материалов. При этом немного работ посвящено контролируемому изменению межслоевого расстояния в мембранах на основе других двумерных материалов. В связи с этим, основной целью научного исследования является получение мембран на основе двумерных материалов, способных изменять свои транспортные свойства под действием лазерного излучения.

В качестве материалов исследования были использованы оксид графена, модифицированный хлоридом бензолдиазония, и наноллисты теллурида кадмия с привитым слоем олеиновой кислоты. Селективный слой данных наноллистов был сформирован на пористой подложке анодного оксида алюминия методом нанесения на вращающуюся подложку. Для полученных мембран была измерена проницаемость газов и паров под действием УФ, видимого и ИК излучения.

Средний латеральный размер наноллистов оксида графена составляет 800 нм. Методом РФЭС было определено, что соотношение углерода к кислороду равно 1,7. Модификация хлоридом бензолдиазония была подтверждена

спектроскопией поглощения в УФ и видимой области, спектр напоминает комбинацию спектров оксида графена и 4-аминоазобензола, а также в ИК спектре наблюдаются колебания характерные для N=N групп. Для определения перехода в цис-форму было измерено межслоевое расстояние методом малоугловой рентгеновской дифракции. Под действием УФ излучения наблюдается снижение межслоевого расстояния с 14,1 до 11,7 Å, что подтверждает переход модификатора под действием излучения. Также под действием УФ излучения наблюдается увеличение проницаемости паров воды через мембрану с 17,9 до 19,2 н.м³/(м²·атм·ч), что свидетельствует о переходе в цис-положение азогруппы и увеличению дипольного момента молекулы



модификатора. Под действием ИК излучения, проницаемость уменьшается, что может быть объяснено переходом в транс-положение азогруппы и уменьшением сорбционной емкости воды в связи с локальным разогревом мембраны (Рис. 1а).

Рис. 1. Проницаемость паров воды через мембраны на основе модифицированного оксида графена под действием УФ и ИК излучений (а), проницаемость метана и н-бутана мембран на основе нанолитов теллурида кадмия под действием лазерного излучения длиной волны 473 нм (б).

Нанолисты теллурида кадмия обладают привитым слоем $\sim 5,4 \text{ нм}^{-1}$ групп олеиновой кислоты. Средний латеральный размер составляет 260 нм. Благодаря своему привитому слою такие нанолисты обладают высокой сорбционной емкостью к тяжелым углеводородам, а мембраны на основе таких нанолистов обладают высокой селективностью. Воздействие излучением на такие мембраны приводит к увеличению проницаемости постоянных газов и к уменьшению проницаемости конденсируемых газов. Так, например под действием лазерного излучения длиной волны 473 нм, проницаемость метана возрастает на 24%, в то время как проницаемость н-бутана уменьшается на 15% (Рис. 1б). Контроль транспортных свойств мембран на основе двумерных материалов под действием лазерного излучения может найти применение в процессах разделения смесей, обладающих переменным составом.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-79-10205

ПОИСК ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РЕКУПЕРАЦИИ КСЕНОНА ИЗ СБРОСНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ АНЕСТЕЗИОЛОГИИ

В.В. Жмакин, М.Г. Шалыгин, С.Ю. Маркова, В.В. Тепляков

ИНХС РАН, Москва

Рост использования инертных газов (главным образом ксенона) в промышленности и медицине является драйвером для поиска новых и оптимизации имеющихся способов получения этих веществ, а также развития технологий безопасного рецикла ценных компонентов. Мембранные технологии выделения и концентрирования различных газов уже успели зарекомендовать себя как гибкая альтернатива (дополнение) классическим решениям (таким как адсорбция, криогенные методы), позволяющая существенно снизить энергозатраты на некоторых стадиях процессов получения газов и газовых концентратов и заметно удешевить стоимость конечных продуктов.

Ксенон представляется ценнейшим препаратом для анестезии ввиду многих причин: не участвует в метаболизме, малорастворим, нетоксичен, удобен гемодинамически, удобен с точки зрения лёгкости и предсказуемости пробуждения пациента, не обладает мутагенными, тератогенными, эмбриотоксическими свойствами, а также, в отличие от подавляющего большинства других анестетиков, обладает стимулирующим воздействием на миокард, что особенно важно при проведении сложных и длительных операций (в том числе у детей с ДЦП). Однако высокая стоимость ксенона (более 3000 рублей за литр (н.у.) в ценах начала 2022 года) делает его использование для анестезии и ксенонотерапии доступным лишь ограниченному числу пациентов (для анестезии на одну операцию продолжительностью 2,5 часа требуется порядка 20 л газа).

Количество исследований газотранспортных характеристик различных мембран по отношению к ксенону очень невелико, а работ, рассматривающих разделение реальных или модельных смесей, содержащих ксенон, с использованием полимерных мембран в открытом доступе не существует.

Работа [1] демонстрирует возможность достижения идеальной селективности разделения для пары ксенон-кислород как в пользу одного компонента, так и

другого. Таким образом, в результате мембранного процесса ксенон может быть сконцентрирован как в пермеате, так и в ретентате.

В рамках фундаментальной работы по поиску и исследованию эффективных полимерных мембранных материалов для рекуперации ксенона на первом этапе была предпринята попытка оценки проницаемости ксенона и селективности для пары ксенон/кислород на широком наборе различных полимеров с применением корреляционного метода. Основная идея заключается в линейной зависимости коэффициентов диффузии и растворимости от параметров пенетранта (d_{eff}^2 , ε/k), что позволяет записать следующее корреляционное уравнение:

$$\log P_i = \log D_i + \log S_i = K_1 + K_2(d_{eff}^2)_i + K_3 + K_4(\varepsilon/k)_{eff i},$$

где K_1 , K_2 , K_3 и K_4 – изотермические коэффициенты, относящиеся к свойствам взятого полимера.

Дальнейшее вычисление коэффициентов проницаемости для других газов требует составления системы из ≥ 3 уравнений ($K_1 + K_3$ могут быть посчитаны как одно неизвестное) и использования табулированных значений эффективных параметров, относящихся к интересующим газам [2].

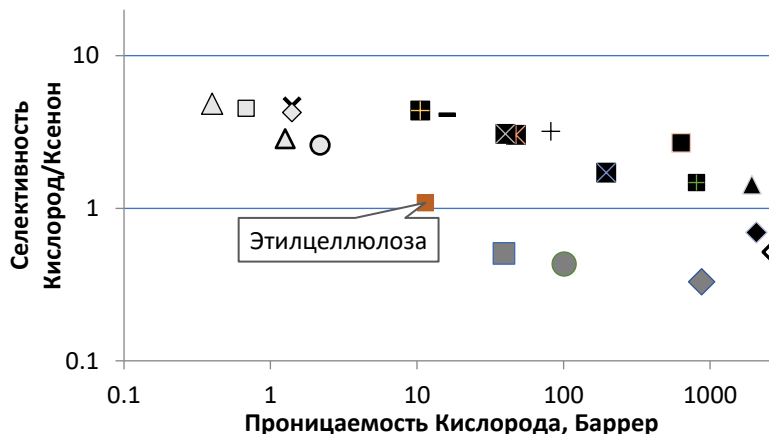


Рис. 1. Оценка коэффициентов проницаемости кислорода и идеальной селективности разделения ксенон-кислородной смеси для различных мембран. Пустые маркеры – стеклообразные полимеры, значки на чёрном фоне – перфторполимеры, маркеры с чёрной заливкой – ПИМы, маркеры с серой заливкой – каучукоподобные полимеры [3-6].

Результаты оценки представлены в виде диаграммы Робсона (рис. 1). Из рис. 1 видно, что селективность выше 10 для пары кислород-ксенон не встречается, а проницаемость по кислороду редко превышает 1000 баррер. Для разделения интересующих нас смесей потенциально имеет смысл использование следующих классов полимеров: 1) каучукоподобные полимеры для выделения ксенона в

качестве пермеата; 2) избранные перфторполимеры ввиду высокой проницаемости кислорода и заметной селективности для концентрирования ксенона в ретентате; 3) полимеры с высокой долей свободного объёма (в т.ч. ПИМы и полиацетилены) с исследованием потенциальных неаддитивных свойств, связанных с повышением активности ксенона (в том числе при понижении температуры).

Первичные эксперименты по проницаемости чистых газов на композиционных мембранах МДК-1 с селективным слоем из ПДМС при нескольких температурах показали заметную селективность в пользу ксенона с тенденцией к её увеличению при понижении температуры (табл.1), что подтверждает более ранние исследования.

Таблица 1. Идеальные селективности разделения ксенона и кислорода на мембранах МДК-1.

Температура, °С	5.5	20	35
Идеальная селективность (O ₂ /Xe)	0.17	0.20	0.24

Разделение ксенон-кислородных смесей представляет собой важную задачу для здравоохранения и требует дальнейшего глубокого исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №22-23-01069.

Литература:

1. В.В. Тепляков, А.Л. Иевлев, С.Г. Дургарьян//Доклады АН СССР, 1982, т.264, с.1421.
2. O.V. Malykh, A.Yu. Golub, V.V. Teplyakov//Adv. Coll. Interface Sci, 2010, v. 164, p. 89.
3. S.A. Stern // J. Membr. Sci. 1994, v. 94, p. 1.
4. Z-X. Low, P.M. Budd, N.B. McKeown, D.A. Patterson//Chem. Rev.2018, v.118, p. 5871.
5. Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman Eds., Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, Wiley, Chichester. 2006.
6. I. Pinnau, Z. He, A. Morisato // J. Membr. Sci. 2004, v.241, p. 363.

СИНТЕЗ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Назаров В.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

Мембранный катализ — перспективное направление химической технологии, успешно развивающееся в последние годы. Первоначально концепция мембранного катализа основывалась на сочетании каталитической реакции и газоразделения. Это позволяет селективно удалять один из продуктов реакции, что приведет к смещению равновесия и увеличивает выход целевого продукта. Например, такой положительный эффект можно наблюдать в обратимых реакциях с участием водорода (дегидрирование углеводородов).

В настоящее время исследования в этой области выявили преимущества мембранного катализа в ряде других каталитических реакций без режима газоразделения. Это позволяет существенно изменить требования к мембранным катализаторам и значительно упростить их приготовление и применение. Использование мембранного катализатора позволяет добиться эффективного использования всей внутренней поверхности катализатора, что является одной из основных проблем традиционных гетерогенных катализаторов высокотемпературных реакций. Это происходит за счет сочетания химической реакции и определенного механизма транспорта веществ в пористой структуре катализаторов.

В данной работе в качестве модели использовалась реакция углекислотной конверсии метана. Реакцию проводили в проточном мембранном каталитическом реакторе, работающем в режиме контактора. Мембранные катализаторы были синтезированы на основе трубчатой керамической (корундовой) микрофилтрационной мембраны и Mo_2C в качестве катализатора. Оптимизация структуры и текстуры мембранного катализатора проводилась по двум направлениям: поиску оптимального химического состава и оптимальной пористой структуры катализатора.

Были синтезированы образцы мембранных катализаторов с промежуточным слоем из мезопористых оксидов, отличающихся составом и преобладающим размером пор. На основании кинетических экспериментов были рассчитаны константы скорости и удельная каталитическая активность образцов. Было установлено, что для

мембранных катализаторов удельная каталитическая активность выше на два порядка, по сравнению с порошкообразным катализатором.

Для объяснения интенсификации каталитической реакции использовались представления о режиме транспорта реагентов в пористом теле. При создании определенной пористой структуры становится возможным возникновение кнудсеновской диффузии. Данное предположение подтверждается рассчитанными значениями числа Кнудсена для исходных веществ в условиях реакции для исследуемых серий мембранных катализаторов (см. табл. 1). Значения удельной каталитической активности находится в хорошей корреляции со значениями чисел Кнудсена и возникновением режима кнудсеновской диффузии.

Таблица 1. Константы скорости превращения метана и числа Кнудсена для мембранных катализаторов различного состава.

Образец Параметры	Mo ₂ C/ γ-Al ₂ O ₃ / α-Al ₂ O ₃	Mo ₂ C/ Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ / α-Al ₂ O ₃	Mo ₂ C/ Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ / α-Al ₂ O ₃	Mo ₂ C/ Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂ / α-Al ₂ O ₃
k, 1/с	1,6	0,5	0,9	0,6
k _m , 1/с·г	41,3	5,5	7,3	4,7
k _s , 1/с·м ²	1,8	16,2	10,8	8,8
H ₂ /CO	0,90	0,20	0,45	0,38
Kn	27	13	17	17

*k – константа скорости диссоциации метана, k_m и k_s – удельная каталитическая активность ($k_m = k/m_{kt}$, $k_s = k/m_{kt}S_{kt}$).

Таким образом для создания условий для интенсификации процесса углекислотной конверсии метана за счет кнудсеновской диффузии ($Kn > 10$ при 850°C) необходимо синтезировать мембранный катализатор со средним размером пор 40 нм и менее. Подобные мембранные катализаторы могут быть успешно синтезированы с использованием золь-гель метода и могут рассматриваться как перспективные каталитические системы для проведения конверсии легких углеводородов.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ.

А.Ю. Алентьев¹, Р.Ю. Никифоров¹, И.И. Пономарев²

¹*ФГБУН ИНХС РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 29.*

²*ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова, 28.*

Переход современной промышленности на водородную энергетику ставит задачу разработки мембранных процессов выделения водорода из промышленных газовых потоков. Наиболее распространенный промышленный метод получения водорода - это паровая конверсия метана (более 800°C) с последующей реакцией водяного газа при 200 – 350°C. Получаемая высокотемпературная газовая смесь помимо водорода содержит около 20% CO₂, метан, пары воды и некоторое количество СО. Очевидно, что энергетически выгодно выделять водород из этой смеси при ее рабочей температуре. Современные полимерные мембраны с непористым селективным слоем демонстрируют высокие селективности разделения таких водородсодержащих смесей. Однако применение существующих на сегодняшний день коммерческих полимерных мембран лимитируется их недостаточной термостойкостью и гидролитической стабильностью и, следовательно, необходимостью охлаждения газовых потоков до температур, существенно ниже 100°C. В связи с необходимостью разработки новых термоустойчивых газоразделительных полимерных мембран особый интерес представляют целей термостойкие и гидролитически стабильные полимеры, такие, как полигетероарилены с бензимидазольными фрагментами: полибензимидазолы (ПБИ) и полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) [1] с предельными для органических полимеров термо-, хемо- и огнестойкостью. ПБИ, стабилизированные сеткой водородных связей, при комнатных температурах, как правило, обладают барьерными характеристиками [2]. Тем не менее, известно [3], что при повышении температуры до 150 – 250°C ПБИ резко меняют свои газоразделительные характеристики: резко растет проницаемость водорода и селективность разделения водородсодержащих смесей газов. Для высокотемпературного газоразделения большой интерес представляют и ПНБИ, которые, как недавно обнаружено, обладают перспективными газоразделительными характеристиками [4] уже при комнатных температурах.

В докладе будут приведены экспериментальные данные по газоразделительным характеристикам и температурным зависимостям транспортных параметров для

некоторых отечественных полимеров указанных классов, показано, какие из экспериментально изученных полимеров перспективно использовать в качестве материалов мембран для высокотемпературного газоразделения.

Литература

- [1] *Rusanov A.L., Komarova L.G.* High-Performance Heterocyclic Polymers. Ch. 5.21. In: *Matyjaszewski K., Möller M.* Eds, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Reference Work 2012. V.5. Polycondensation. Ch. 5. Chemistry and Technology of Polycondensates, Elsevier, 2012.
- [2] *McKeen L.* Permeability Properties of Plastics and Elastomers, Fourth Edition., Elsevier William Andrew, Amsterdam , Boston, 2017.
- [3] *Pesiri D.R., Jorgensen B., Dye R.C.* // *J. Membrane Science*. 2003. V. 218. P. 11.
- [4] *Ponomarev I.I., Volkova Yu.V., Ponomarev Iv.I., Razorenov D.Yu., Skupov K.M., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Alentiev A.Yu.* // *Polymer* 2022. V. 238. 124396.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-2,6- ДИМЕТИЛФЕНИЛЕНОКСИДА С ВЫСОКОПРОНИЦАЕМОЙ НАНОПОРИСТОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ.

А.Ю. Алентьев¹, И.А. Левин¹, Р.Ю. Никифоров¹, С.В. Чирков¹, Д.А. Безгин¹, Н.А. Белов¹,
М.И. Бузин², И.В. Благодатских², В.П. Шантарович³, В.Г. Бекешев³, Ю.П. Ямпольский¹

¹ФГБУН ИНХС РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 29.

²ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова, 28,

ФГБУН ФИЦ ХФ РАН, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4.

Частично кристаллический поли(2,6-диметил-1,4-фенилен)оксид (ПФО) является промышленным конструкционным термопластом и широко известен как мембранный материал, используемый в коммерческих полуволоконных газоразделительных мембранах Parker для разделения воздуха. По данным работ 80-х, 90-х гг XX в газопроницаемость и плотность кристаллической фазы ПФО сопоставимы с аморфной фазой [1]. Однако начиная с 2012 г. в работах группы G. Guerra (Италия) показано, что кристаллическая фаза ПФО является нанопористой, а ее плотность существенно ниже плотности аморфной фазы [2].

В настоящей работе были исследованы плотность, свободный объем и газотранспортные характеристики частично-кристаллических образцов пленок ПФО, полученных из растворов в хлороформе образцов ПФО с различными молекулярно-массовыми характеристиками. Показано, что физико-химические и газотранспортные свойства пленок ПФО практически не зависят от молекулярно-массовых характеристик исходных порошков ПФО и зависят только от степени кристалличности. Для пленок и исходных порошков ПФО были также проведены комплексные исследования методами РСА, ДСК, ЯМР-релаксации, аннигиляции позитронов, сорбции газов.

Показано, что строение пленок и порошков ПФО можно представить как полимер-полимерный нанокомпозит, являющийся высококонцентрированной дисперсией низкоплотных нанопористых кристаллитов размером не более 7 нм в более плотной аморфной фазе, причем аморфная фаза может существовать как в виде «обычной» аморфной фазы, так и в виде «жесткой» аморфной фракции RAF [3]. Проведены оценки плотности, свободного объема, коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости газов для всех трех фаз [3]. Сорбционными методами и методом аннигиляции позитронов проведены оценки размера нанопор в

кристаллической фазе [4]. Измерены энергии активации проницаемости, диффузии и теплоты сорбции газов. Показано, что ПФО по своим транспортным свойствам можно отнести к классу органических молекулярных сит [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-19-00614.

Авторы работы благодарят Грунина Л.Ю. (ПГТУ, Йошкар-Ола) за исследования порошков и пленок ПФО методом ЯМР-релаксации.

Литература

- [1] Chowdhury G., Kruczek B., Matsuura T. Eds., Polyphenylene oxide and modified polyphenylene oxide membranes: gas, vapor and liquid separation, Kluwer Acad. Publishers, N.Y., 2001.
- [2] Nagendra B., Cozzolino A., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., Auriemma F., De Rosa C., D'Alterio M.C., Tarallo O., Nuzzo A. // *Macromolecules*. 2019. V. 52(24). P. 9646.
- [3] Alentiev A.Yu., Levin I.S., Buzin M.I., Belov N.A., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Blagodatskikh I.V., Kechekyan A.S., Kechekyan P.A., Bekeshev V.G., Ryzhikh V.E., Yampolskii Yu.P. // *Polymer*. 2021. V. 226. 123804.
- [4] Alentiev A.Yu., Levin I.S., Belov N.A., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Bezgin D.A., Ryzhikh V.E., Kostina J.V., Shantarovich V.P., Grunin L.Yu. // *Polymers*. 2022. V. 14 (1). 120.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Е.В. Андреев¹, О.В. Криставчук¹, И.И. Виноградов^{1,2}, Х.С. Дадаханова^{1,2}

¹*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна*

²*Государственный университет “Дубна”, Дубна*

Исследования в области гибридных мембранных материалов и технологий приобрели в последние десятилетия особую актуальность и развиваются по многим направлениям. Трековые мембраны (ТМ) активно используются в санитарно-бактериальном анализе воды и воздуха. Однако, этот подход не является экспресс-методом оценки микробиологического заражения. Время проведения анализа составляет не менее одного дня и может быть выполнен только в условиях специализированных лабораторий. Последнее время достаточно активно ведутся работы по применению ТМ в сенсорных системах экспресс-анализа [1-3].

В настоящей работе представлены результаты разработки пористой подложки с эффектом гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света на наночастицах (НЧ) серебра для применения в области биологии и экологии.

В качестве мембраны использовали ТМ из полиэтилентерефталата с диаметрами пор 0,4 мкм и толщиной 12 мкм. ГКР активный слой получали с помощью метода термического отжига тонких плёнок серебра на поверхности ТМ, формирование наноструктур происходило путём самосборки, под действием температуры. Данный метод получения НЧ является одним из наиболее перспективных, так как не требуется сложного оборудования, отсутствует предварительная подготовка образцов и, как следствие, отпадает необходимость использования химических реактивов. Для реализации метода термического формирования НЧ серебра использовали тонкие плёнки на поверхности ТМ, которые напылялись с использованием системы магнетронного напыления. Толщина напылённых плёнок серебра составляла от 20 нм до 200 нм.

Полученные ТМ с напылёнными плёнками серебра разной толщины отжигались при температурах от 90 до 220 °С в течение 2 часов. После отжига все образцы исследовали методом ГКР спектроскопии по отношению к тестовому соединению 4-аминотиофенолу (4-АТФ) в концентрации 10^{-4} М и 10^{-6} М. Было определено, что

оптимальными условиями для формирования НЧ серебра на поверхности ТМ являлись: использование плёнок серебра толщиной 20 нм (при дальнейшем увеличении толщины наблюдалось падение интенсивности сигнала ГКР света); температура отжига 160 °С (при этой температуре удалось достичь максимального усиления сигнала комбинационного рассеяния света, без деформации ТМ).

Морфологический анализ поверхности, проведенный с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), показал формирование НЧ серебра на поверхности ТМ (Рис.1). На рисунке 1 хорошо виден эффект самосборки НЧ серебра. Размер НЧ находился в диапазоне от 10 нм до 80 нм.

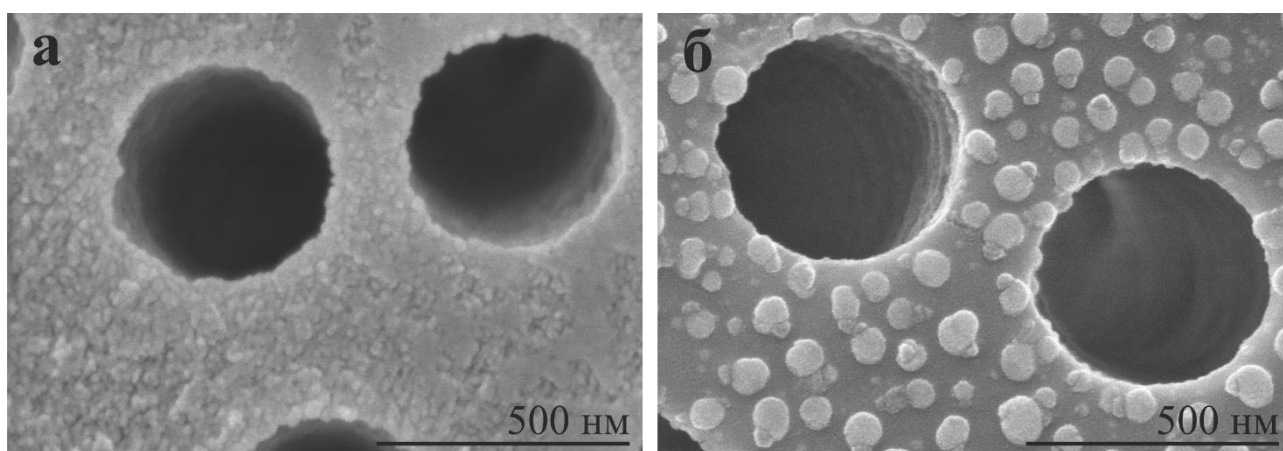


Рисунок 1 – Фотографии, полученные с помощью РЭМ, для ТМ с напылённым слоем серебра толщиной 20 нм: без отжига (а) и с отжигом при 160 °С (б)

Таким образом, показано, что на поверхности ТМ формируются наночастицы, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к ГКР-активным сенсорам. Полученные коэффициенты усиления были сопоставимы со значениями для коммерчески производимых ГКР-активных подложек EnSpectr с известным коэффициентом усиления ($7 \cdot 10^6$). Композиционные материалы на основе ТМ с иммобилизованными НЧ серебра демонстрируют высокую чувствительность к тестовому соединению 4-АТФ. В дальнейшем они могут быть использованы в качестве платформы при создании высокочувствительных сенсоров, выполняющих две функции: селективное мембранное разделение и детектирование за счет эффекта ГКР света.

Литература

1. *Гончаров В.К., Козадаев К.В., Микитчук Е.П.* // Минск: Изд. центр БГУ, 2017. С. 317-319.
2. *Олейников В.А., Первов Н.В., Мchedlishvili Б.В.* // Крит. технол. Мембраны, 2004, № 24, С. 17-28.
3. *Криставчук О.В., Никифиров И.В., Кукушкин В.И., Нечаев А.Н., Апель П.Ю.* // Коллоидный журнал, 2017, Т. 79, С. 596-605.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С-О-С ФРАГМЕНТАМИ В БОКОВЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЯХ

Ф.А. Андреянов, Д.А. Алентьев, И.Л. Борисов, А.В. Волков, М.В. Бермешев,

Е.Ш. Финкельштейн

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,
119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 29*

К перспективным полимерным мембранам для селективного газоразделения можно отнести мембраны на основе производных норборнена [1]. Норборнен и его производные представляют собой крайне интересные материалы для направленного молекулярного дизайна. Доступность производных норборненнового ряда в технологическом и синтетическом аспектах является главным преимуществом полимеров на основе норборнена.

Вариация заместителей в норборненовом цикле позволяет получать материалы, свойства которых определяются природой выбранных функциональных групп и структурой основной цепи.

Введение кремнийсодержащих заместителей в боковую цепь полинорборненов способствует повышению газопроницаемости мембран. Так, в работах [2–4] был показан эффект от введения Si-O-C звеньев в боковой заместитель полинорборнена. Данная модификация способствует увеличению селективности разделения CO₂/N₂, а также эффективности разделения углеводородных смесей.

5-Норборсенил-2-метанол – доступный в синтетическом и промышленном плане мономер, несущий реакционноспособную функциональную группу. В данной работе он использовался в качестве исходного строительного блока для дальнейшего получения ряда кремнийзамещённых норборненов (рис. 1). Модификация 5-норборсенил-2-метанола открывает новый и простой путь к синтезу полинорборненов, содержащих Si-O-C звенья.

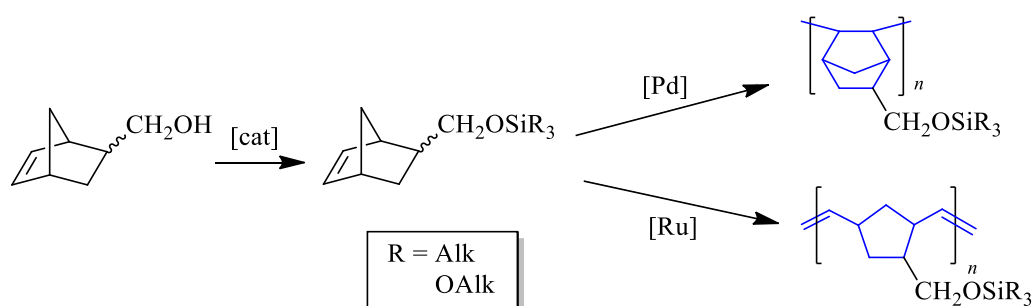


Рис. 1. Новый подход к синтезу кремнийзамещённых полинорборненов.

В докладе будут представлены результаты исследования физико-химических и газотранспортных свойств указанных полинорборненов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60035.

Литература:

1. Baker, R.W.; Low, B.T. Gas separation membrane materials: A perspective. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6999–7013, doi:10.1021/ma501488s.
2. Maroon, C.R.; Townsend, J.; Gmernicki, K.R.; Harrigan, D.J.; Sundell, B.J.; Lawrence, J.A.; Mahurin, S.M.; Vogiatzis, K.D.; Long, B.K. Elimination of CO₂ /N₂ Langmuir Sorption and Promotion of “n₂ -Phobicity” within High- T_g Glassy Membranes. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1589–1600, doi:10.1021/acs.macromol.8b02497.
3. Sundell, B.J.; Lawrence, J.A.; Harrigan, D.J.; Vaughn, J.T.; Pilyugina, T.S.; Smith, D.R. Alkoxysilyl functionalized polynorbornenes with enhanced selectivity for heavy hydrocarbon separations. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 51619–51628, doi:10.1039/c6ra10383a.
4. Alentiev, D.A.; Egorova, E.S.; Bermeshev, M. V.; Starannikova, L.E.; Topchiy, M.A.; Asachenko, A.F.; Gribanov, P.S.; Nechaev, M.S.; Yampolskii, Y.P.; Finkelshtein, E.S. Janus tricyclononene polymers bearing tri(*n*-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 19393–19408, doi:10.1039/c8ta06034g.

**ПОЛУЧЕНИЕ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЛЕСТНИЧНОГО
ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ И
ПЕРВАПОРАЦИИ**

Т.С. Анохина¹, И.Л. Борисов¹, Т.О. Ершова², А.А. Анисимов², А.В. Волков¹, А.М.
Музафаров²

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

²*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия*

Мембранные технологии позволяют существенно снизить затраты на разделение благодаря компактности, модульности, большей эффективности разделения и пониженным энергозатратам по сравнению с традиционными процессами. В то же самое время, многие процессы органического синтеза, нефте- и газохимии протекают при повышенных температурах, что делает невозможным применение большинства полимерных мембран из-за их ограниченной термической устойчивости. Таким образом, важной научной проблемой является создание асимметричных мембран способных эффективно разделять газовые и жидкие среды при повышенных температурах (до 200 °С и более) в присутствии паров воды. В частности, это позволит проводить процесс *in situ* выделения целевых продуктов из реакционных смесей при высоких температурах. Это приведет к увеличению производительности промышленных процессов и выхода продуктов реакции.

Поставленную проблему можно решить с применением мембран на основе силоксановых полимеров, которые нашли широкое применение, прежде всего, благодаря их высокой проницаемости, стабильности транспортных свойств, химической и термической устойчивости. Мембраны на основе линейных полисилоксанов применяют в большинстве диффузионных процессов: газоразделении, пароразделении, первапорации, нанофльтрации органических сред.

Особое место среди полисилоксанов занимают лестничные полифенилсилсесквиоксаны (л-ПФСС), которые представляют собой стеклообразные полимеры, обладающие высокой термической стабильностью (температура начала разложения 495°C) даже в присутствии паров воды. Однако, синтезируемые с 60-х годов низкомолекулярные л-ПФСС - это хрупкие полимеры, не способные перерабатываться в мембраны. По этой причине транспортные свойства гомополимера л-ПФСС практически не были изучены.

Для решения проблемы низкой механической прочности лестничных силоксанов в ИНЭОС РАН научным коллективом под руководством академика РАН А.М. Музафарова были решены вышеуказанные проблемы за счет разработки нового метода синтеза высокомолекулярного л-ПФСС [1]. Метод основан на конденсации цис-тетрола в среде аммиака, который является растворителем и катализатором одновременно. Простота синтеза заключается в отсутствии необходимости очистки полимера от растворителя и катализатора, а также возможность синтеза л-ПФСС с высокой молекулярной массой. Свойства высокомолекулярного и низкомолекулярного л-ПФСС отличаются так же значительно как высокомолекулярного и низкомолекулярного полиэтилена. Увеличение молекулярной массы полимера дает возможность получать высокопроницаемые механически прочные асимметричные мембраны с тонким селективным слоем. Высокая термическая стабильность л-ПФСС ($T(\text{стекл}) > T(\text{разл}) > 490^{\circ}\text{C}$), в т.ч. в присутствии паров воды, и хорошие механические характеристики делает данный полимер уникальным среди существующих мембранных материалов. Анализ научно-технической литературы показал отсутствие исследований по созданию асимметричных мембран на основе л-ПФСС.

Исследования высокомолекулярного образца в ИНЭОС РАН и ИНХС РАН продемонстрировали, что: а) пленки на основе высокомолекулярного л-ПФСС без повреждения могут быть согнуты на 180° , б) при повышении температуры наблюдается одновременное увеличение прочностных характеристик и удлинения на разрыв, что позволяет ожидать хорошие

эксплуатационные характеристики получаемых мембран, в) возможность получения асимметричных мембран путем фазового распада индуцированного осадителем (т.н. NIPS метод), г) перспективность применения в первапорационном разделении смеси толуола/гексан (фактор разделения 126).

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИНХС РАН.

Литература:

1. T.O. Ershova, A.A. Anisimov, M.N. Temnikov, M.A. Novikov, M.I. Buzin, G.G. Nikiforova, Y.S. Dyuzhikova, I.E. Ushakov, O.I. Shchegolikhina, A.M. Muzafarov // *Polymers* 2021, 13(24), 4452

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОНОЭТАНОЛАМИНА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

С.А.Легков, Г.Н.Бондаренко, Э.Г.Новицкий, С.Д.Баженов, А.В.Волков

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Наиболее востребованной технологией очистки газовых смесей от CO_2 является абсорбция водными растворами моноэтаноламина (МЭА) с концентрацией 30 мас%. Общепринятая система очистки CO_2 -содержащих смесей (помимо CO_2 в них могут также быть водород, азот, кислород, метан и другие газы в различных соотношениях) включает стадию абсорбции CO_2 в абсорберах различной конструкции с последующей его десорбцией в десорбере. Очищенный раствор абсорбента возвращается через систему рекуперационных теплообменников в абсорбер. Фундаментальным недостатком всех реализованных вариантов этой схемы является окислительная и термическая деструкция МЭА, происходящая на стадии терморегенерации абсорбента, осуществляемой при температурах 110 – 140 °С [1,2]. В последнее время было показано [3, 4], что снижение концентрации водных растворов аминов до 12-15% позволяет при прочих равных условиях снизить температуру на стадии десорбции CO_2 до 90 °С. Было высказано предположение, что при массовой концентрации МЭА в растворах образуются ассоциаты (кластеры), разрушение которых при десорбции CO_2 реализуется только при температурах ≥ 110 °С. Наличие таких ассоциатов определяет двухступенчатый механизм десорбции: первая стадия – разрушение ассоциатов и вторая – собственно десорбция диоксида углерода, что и определяет необходимость применения повышенных температур.

Для подтверждения этого предположения было проведено исследование структурных особенностей водных растворов моноэтаноламина различного состава экспериментальными и теоретическими методами колебательной спектроскопии [5]. На рис.1 представлен ИК спектр исходного (нерастворенного) МЭА, а на рис.2 - ряд ИК спектров растворов МЭА разной концентрации. Между спектрами одного и того же соединения - МЭА (исходного и в растворах) практически отсутствует сходство, даже с учетом того, что в спектрах рис.2 очень интенсивная широкая полоса с максимумом 3408 cm^{-1} и полоса средней интенсивности 1655 cm^{-1} связаны соответственно с валентными и деформационными колебаниями воды.

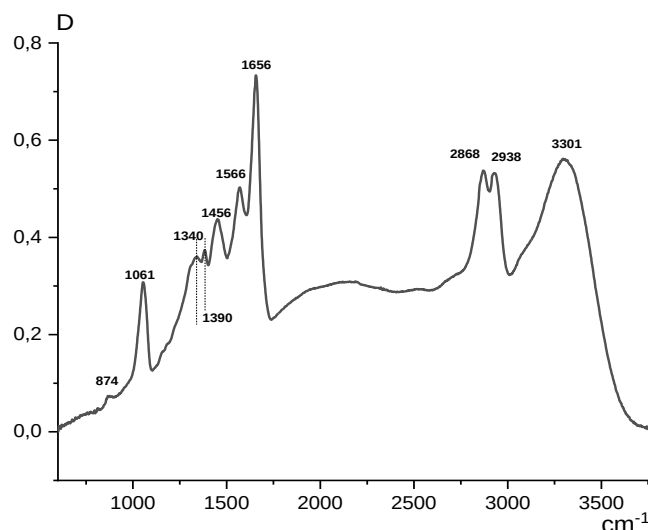


Рис.1. ИК спектр НПВО капли МЭА

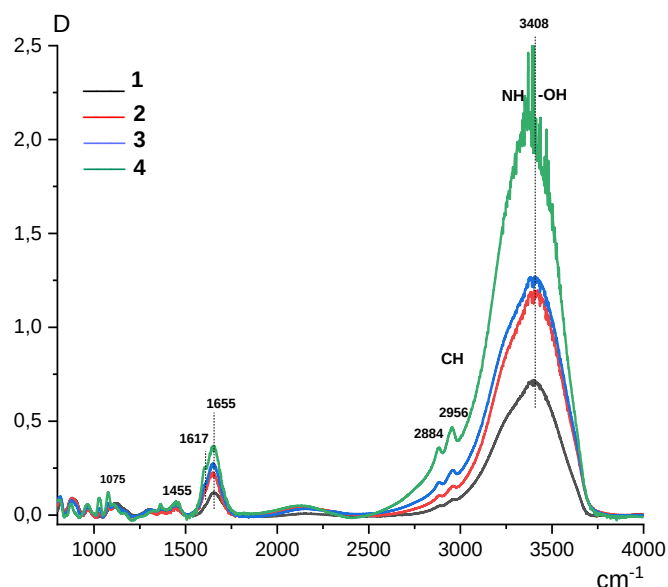


Рис.2. ИК спектры поглощения водных растворов МЭА: 1-12%, 2-15%, 3-20%, 4-30%, зарегистрированные при комнатной температуре.

Причем теоретические частоты 1060, 1395 и 1450 cm^{-1} достаточно хорошо по максимуму совпадают с экспериментальными полосами МЭА (рис.1). Анализ форм колебаний теоретического спектра МЭА, который позволяет провести интерпретацию полос ИК спектра, показывает, что частота 1060 cm^{-1} связана с валентными колебаниями связи С-О ($\nu_{\text{C-O}}$), а две другие 1395 и 1450 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям двух групп $\text{CH}_2(\delta_{\text{CH}_2})$ в структуре МЭА. Все остальные теоретические частоты и особенно валентные и деформационные колебания связей О-

Н и N-H и по положению максимумов, и по интенсивности существенно отличаются от полос в экспериментальном спектре рис.1. Квантово-химические расчеты показывают возможность существования ассоциатов МЭА - димеров, тримеров, тетрамеров и теоретические колебательные спектры этих ассоциатов уже достаточно хорошо совпадают с экспериментальным ИК спектром МЭА. Однако склонность к формированию ассоциатов у МЭА с молекулами воды проявляется еще ярче и как показывают расчеты, энергия ассоциации МЭА с молекулами воды выше, чем энергия ассоциации МЭА...МЭА. В теоретических спектрах таких ассоциатов происходит заметное падение интенсивностей полос в области $400-1600\text{ см}^{-1}$ т.е. в области деформационных колебаний МЭА и воды, и сильный рост интенсивности полос в области $3200-3600\text{ см}^{-1}$ от валентных колебаний связей ОН и N-H, что хорошо согласуется с экспериментальными спектрами водных растворов МЭА (Рис.1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00644 А.

Литература:

1. Вакк Э. Г., Шуклин Г. В., Лейтес И. Л. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. М.: ООО Галлея-принт, 2011. 480 с.
2. Davis J., Rochelle G. // Energy Procedia. 2009. V. 1. P. 327–333.
3. Novitskii E.G., Vasilevskii V.P., Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Grushevenko E.A., Volkov A.V. // Russian J. of Applied Chemistry. 2018. V. 91. P. 813–821.
4. Новицкий Э.Г., Баженов С.Д., Волков В.А. // Нефтехимия, 2021, Т. 61, № 3, С.291-310.
5. Jackson P., Robinson K., Puxty G., Attalla M. // Energy Procedia 2009. V. 1. P. 985–994.

ПОЛУЧЕНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ VIPS С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТОНА КАК СОРАСТВОРИТЕЛЯ

А.В.Балынин, Ефимов М.Н., И.В.Петрова, Юшкин А.А., Волков А.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Полиакрилонитрил (ПАН) — это материал, который широко используется для изготовления микро- и ультрафильтрационных мембран для водных и неводных применений благодаря его хорошим механическим и пленкообразующим свойствам и стабильности в растворителях, таких как углеводороды, спирты, или мягкие апротонные растворители (например, дихлорметан, ацетон). Стабильность ПАН обусловлена межмолекулярными диполь-дипольными взаимодействиями нитрильных боковых групп и отсутствием функциональных групп в основной цепи полимера. Большинство коммерческих мембран имеют асимметричную пористую структуру, изготовленную с помощью процесса инверсии фаз, при котором раствор полимера заливают на подложку с последующим погружением в ванну с нерастворителем, где происходит осаждение полимера и формирование мембраны. Для получения ПАН-мембран из формовочного раствора, полимер растворяют в апротонных растворителях N,N-диметилформамид (ДМФА), N-метил-2-пирролидон (НМП) или диметилсульфоксид (ДМСО). Небольшой выбор подходящих растворителей ограничивает возможный размер пор получаемых мембран. В результате очень трудно уменьшить размер пор ПАН-мембраны. Целью данной работы было исследование влияния добавления ацетона в формовочный раствор, используемый при получении ПАН-мембраны.

Для получения мембран были приготовлены полимерные растворы, содержащие различные концентрации ПАН, растворителя и ацетона. Растворитель (НМП или ДМСО) смешивали с ацетоном в массовом соотношении 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 или 50/50, а затем к раствору добавляли ПАН. Содержание ПАН в полученных растворах составляло 15 или 20 мас. %.

Экспериментальные измерения динамической вязкости растворов ПАН в смесях с ацетоном показали, что добавление ацетона снижает вязкость раствора полимера (Рис. 1). В случае ДМСО падение вязкости было более отчетливым, что может быть связано с более высокой характеристической вязкостью ДМСО. Добавление

низковязкого компонента оказало более существенное влияние на вязкость полученного раствора.

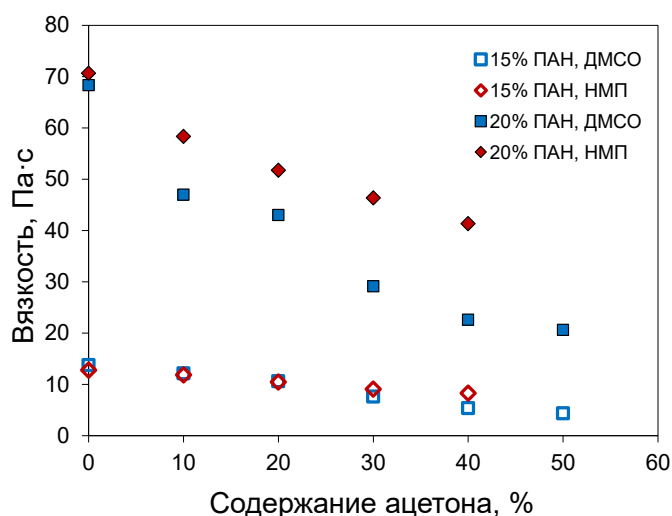


Рис.1. Динамическая вязкость растворов ПАН в бинарных смесях растворитель/ацетон.

Мембраны были получены с помощью метода пароиндуцированной инверсии фаз (VIPS). Фильтрационные эксперименты проводились в ячейках тупикового типа, при давлении 10 - 20 атм и комнатной температуре.

Наименьший размер пор был получен из растворов с наибольшей концентрацией ацетона (рис. 2).

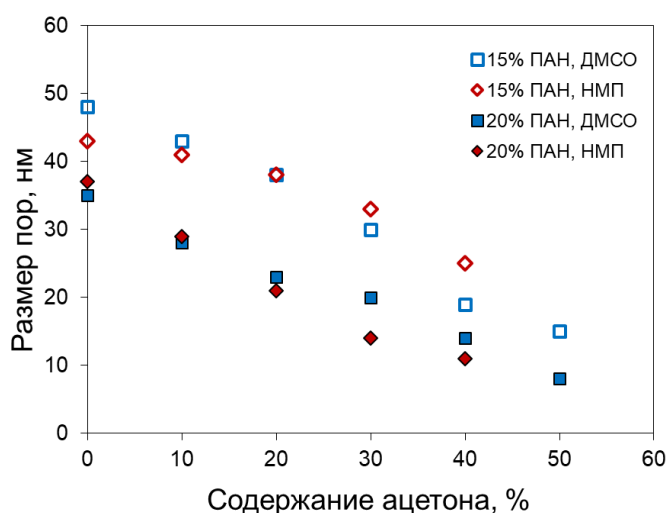


Рис. 2. Размер пор мембран ПАН с добавлением ацетона.

Увеличение содержания ацетона монотонно уменьшало размер пор и проницаемость мембраны. В случае НМП соотношение ацетон/растворитель 40/60 дает мембрану с размерами пор 25,6 нм и 11,8 нм при содержании ПАН 15 и 20%

соответственно. Проницаемость этих мембран составила 44 и 14,6 л/(м²·ч·бар). В случае смеси 50/50 ДМСО/ацетон проницаемость составляла 17,2 и 5,1 л/(м²·ч·бар), а размеры пор составляли 15,6 и 8,5 нм при содержании ПАН 15 и 20% соответственно.

В данной работе показано, что низколетучие растворители, такие как NMP или ДМСО, в формовочном полимерном растворе могут быть частично заменены высоколетучим ацетоном, что дает дополнительные преимущества при изготовлении пористых ПАН-мембран методом VIPS за счет более быстрого испарения растворителя. Кроме того, изменение концентрации полимера и/или ацетона и природы низколетучего растворителя (НМП или ДМСО) в формовочном растворе обеспечивает определенную гибкость в управлении пористой структурой и фильтрационными характеристиками получаемых УФ-мембран с губкообразной структурой.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 18-79-10260.

ПОЛИЦИКЛОГЕКСЕНКАРБОНАТ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

И.Л.Борисов, Д.С.Бахтин, С.Д.Баженов, В.В.Волков, А.В.Волков

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Поликарбонаты – это одни из наиболее перспективных конструкционных материалов, которые сочетают в себе значительную механическую прочность, гибкость, долговечность, широкий температурный диапазон использования, оптическую прозрачность, стабильность размеров при изменении температур и биологическую инертность. Совокупность этих свойств позволяет применять поликарбонаты в качестве мембранных материалов. Несмотря на широкое распространение ароматических поликарбонатов, большой интерес представляют их алифатические аналоги (например, полициклогексенкарбонат), которые могут быть получены с использованием диоксида углерода в качестве мономера.

Алифатические поликарбонаты могут быть получены полимеризацией циклических карбонатов с раскрытием цикла. В случае 5-членных циклических карбонатов это очень сложно, поэтому был найден более прямой путь за счет прямой сополимеризации оксиранов с диоксидом углерода. Стоит отметить, что полимеризацию можно осуществлять в среде сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя.

Работы по сополимеризации диоксида углерода и четырех- или более членных циклических эфиров немногочисленны из-за пониженной реакционной способности.

В ИНХС РАН впервые были исследованы газотранспортные свойства полициклогексенкарбоната (см. Таблицы 1 и 2).

Показано, что этот полимер перспективен для разделения смесей, содержащих легкие газы. При приемлемых коэффициентах проницаемости по водороду и гелию, полициклогексilenкарбонат обладает селективностью водород/метан 500, что в 10 раз превышает селективность полисульфона.

Таблица 1. Газотранспортные свойства полициклогексенкарбоната.

Газ	Коэффициент проницаемости, баррер	Коэффициент диффузии, см ² /с	Коэффициент растворимости, см ³ /(см ³ ·смНг)
He	10,5	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
H ₂	7,0	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
N ₂	0,029	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
O ₂	0,25	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
CH ₄	0,014	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	0,75	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2. Идеальная селективность разделения полициклогексенкарбонатом для выбранных пар газов.

	Идеальная селективность
H ₂ /CH ₄	500
He/CH ₄	750
CO ₂ /CH ₄	53,5
CO ₂ /N ₂	25,9
O ₂ /N ₂	8,6
H ₂ /CO ₂	10

Благодарность: Исследования выполнены в рамках работ по Программе развития Центра компетенций Национальной Технологической Инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики» при участии в Национальном проекте «Наука и университеты» при поддержке Фонда поддержки проектов национальной технологической инициативы и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КАРБОСИЛАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА 7-ОЙ ГЕНЕРАЦИИ

Д.А. Безгин¹, Р.Ю. Никифоров¹, Н.А. Белов¹, С. Миленин²,

Ю.П. Ямпольский¹, А.М. Музафаров²

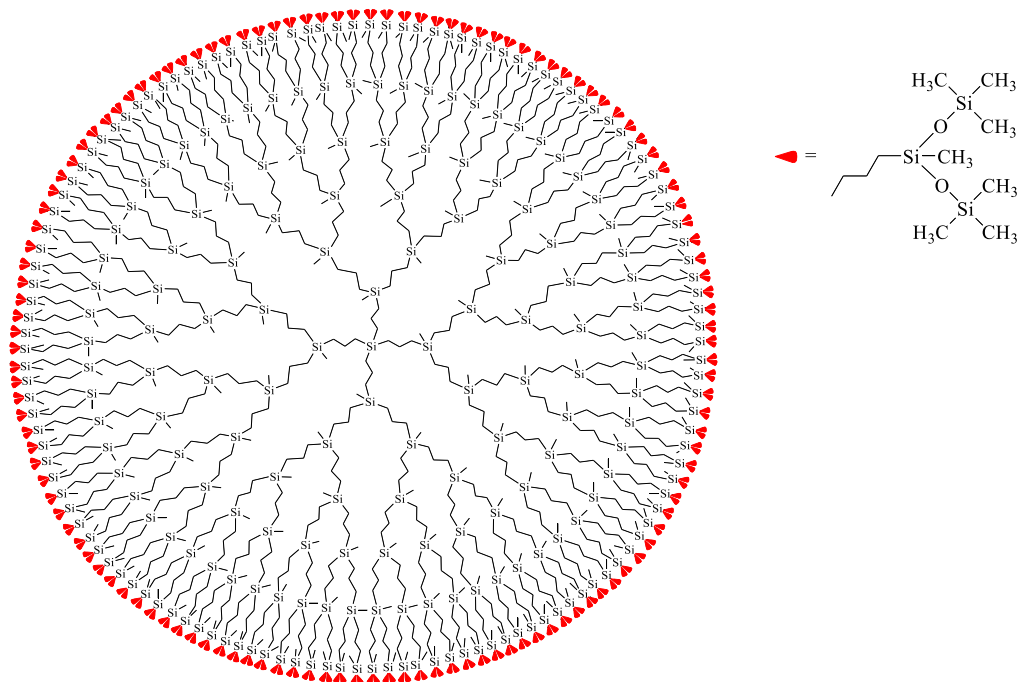
¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

²*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва*

Дендримеры в силу своей необычной архитектуры существенно отличаются по своим свойствам от обычных линейных полимеров и вследствие этого активно исследуются последние десятилетия [1], в том числе в качестве потенциальных материалов газоразделительных мембран [2]. Они представляют собой компактные образования (глобулы), имеющие форму близкую к сферической. В отличие от линейных полимеров у них отсутствуют «зацепления» между цепями, поэтому для дендримеров не характерны пленкообразующие свойства. В то же время они ведут себя как нелетучие высокомолекулярные жидкости и потому могут быть использованы в импрегнированных и композиционных мембранах [3].

В настоящей работе рассмотрены свойства композиционной мембраны на основе дендримера 7-ой генерации, причем особое внимание уделено изучению проницаемости *n*-алканов C₁-C₄.

Карбосилановый дендример 7-ой генерации получен реакцией между дендримером 6-ой генерации (Si₂₅₃Al₁₂₅₆) и 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана в толуоле в присутствии платинового катализатора. Композиционная мембрана, на основе дендримера, была получена методом центрифугирования (*spin-coating*): раствор исследуемого полимера в хлороформе наносили на вращающийся горизонтальный диск из полиакрилонитрила. Бездефектность определяли измерением идеальной селективности O₂/N₂ ($\alpha = 2.0$).



Исследование показало, что композиционная на основе карбосиланового дендримера G7 бездефектна, поскольку проницаемости индивидуальных газов (O_2 , N_2 и CH_4) не изменяются с ростом надмембранного давления.

Таблица 1. Идеальные селективности по ряду пар газов композиционных мембран дендримера G7, полидиметилсилметилена (ПДМСМ), сополимера диметилсилметилена и диметилсилтриметилена (ПДМСМ-ПДМСТМ) и полидиметилсилоксана (ПДМС)

Пара газов	Дендример G7	ПДМСМ [4]	Сополимер ПДМСМ-ПДМСТМ (34/66) [5]	ПДМС [6]
O_2/N_2	2	2.5	2.6	2.1**
CO_2/CH_4	3.2	-	-	3.4**
C_2H_6/CH_4	2.2	2.7 - 2.8*	2.7 - 2.9*	2.6**
C_3H_8/CH_4	3.5 - 4.1*	3.3 - 6.4*	3.3 - 7.1*	4.3**
C_4H_{10}/CH_4	8.9 - 17*	10 - 22*	8.4 - 19*	9.5**

* Отношение проницаемостей для пары газов при наименьшем и наибольшем надмембранном давлении

** Отношение проницаемостей для пары газов при 1 атм.

Найденные селективности разделения очень близки к тем, которые приводятся в литературе для сплошных пленок ПДМС и композиционных мембран на основе полисилметиленов, что может свидетельствовать о слабом влиянии дендритной архитектуры макромолекулы дендримера на газотранспортные свойства. Как и в

случае ПДМС, для дендримера G7 обнаруживается увеличение проницаемости углеводородов с ростом их молекулярной массы. Селективность, контролируемая растворимостью, подтверждается как данными по проницаемости индивидуальных углеводородов, так и результатами экспериментов по разделению их смесей.

Благодарность:

Измерение и анализ газотранспортных и газоразделительных параметров карбосиланового дендримера были проведены в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Литература:

1. *Frechet J.M.J., Tomalia D.A.* Eds., *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, Wiley, New York. 2001.
2. *Kovvali A.S., Chen H., Sirkar K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 7594.
3. *Hall D.B., Underhill P., Torkelson J.M.* // *Polym. Eng. Sci.* 1998. V. 38. №. 12 P.2039.
4. *Alentiev, A., Economou, I.G., Finkelshtein, E., Petrou, J., Raptis, V.E., Sanopoulou, M., Yampolskii, Y.* // *Polymer*. 2004. V. 45. № 20. P. 6933.
5. *Соловьев С.А.* Транспортные и термодинамические свойства высокоэластических и стеклообразных поликарбосиланов. Дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.18. ИНХС РАН. Москва. 2005.
6. *Robb WL.* // *Ann. NY Acad. Sci.* 1968. V. 146. P. 119.

ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК РІМ-1, ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ ФТОРИРОВАНИЕМ В СРЕДЕ ПЕРФТОРДЕКАЛИНА

Н.А. Белов^{1*}, А.Ю. Алентьев¹, Д.С. Пашкевич², Р.Ю. Никифоров¹, С.В. Чирков¹,
Д.А. Безгин¹, Д.А. Сырцова¹

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
г. Москва*

² *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
г. Санкт-Петербург*

Прямое поверхностное фторирование полимерных материалов применяют для получения модифицированных фтор-содержащих поверхностных слоев толщиной 0.01 – 10 мкм с соответствующими гидрофильными, газоразделительными и другими свойствами, химическим составом и морфологией поверхности [1, 2]. Этим методом проводили обработку различных коммерчески доступных полимеров (полиолефины, полиэфиры, полиацетилены, полиимиды и др.) [1, 2]. Ранее, пленки полибензодиоксана РІМ-1 подвергали модификации методом газофазного фторирования, по результатам которого было обнаружено значительное увеличение селективности разделения для He-CH₄, He-N₂ и He-CO₂ [3]. В текущем исследовании проведена обработка пленок РІМ-1 методом жидкофазного фторирования элементарным фтором в среде перфтордекалина, выполнена их детальная характеристика методами сканирующей и рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии (СЭМ, РЭДС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК-спектроскопии, изучено влияние времени обработки фтором на их газоразделительные свойства. Исходные пленки РІМ-1 были получены методом полива из раствора в хлороформе на целлофан. Образцы пленок помещали в держатель, обеспечивающий одностороннее фторирование, и обрабатывали в перфтордекалине в течение 60 мин («холостой опыт») в перфтордекалине, насыщенном фторирующей смесью (10 об. % фтора + 90 об. % азота, объемная скорость смеси 0.5 см³·с), в течение 15, 30, 45 и 60 мин.

Поперечные срезы поверхностно фторированных пленок покрывали платиной и анализировали методами СЭМ и РЭДС (20-30 спектров для каждого атомов F, O и C). Обобщенное уравнение для описания экспериментальных данных по содержанию фтора от глубины (L) и времени обработки (t_F) имеет вид $C_F = A \cdot \exp(B \cdot t_F) \cdot L^{-C \cdot t_F}$, где A ,

B , C – константы. Согласно данным РЭДС содержание фтора для одинаковой глубины от поверхности пленки возрастает монотонно с увеличением времени фторирования. Наблюдаются надежные корреляции ($R^2 = 0.6 - 0.9$) между содержанием углерода и азота, что может свидетельствовать об удалении циано-групп при фторировании. Анализ фторированных образцов методом РФЭС подтверждает возрастание содержания фтора и кислорода, и уменьшение содержания углерода с увеличением продолжительности фторирования. Присутствие кислорода связано с окислением поверхностного слоя в процессе фторирования с образованием карбонильных и карбоксильных групп. ИК спектроскопическое исследование в режиме нарушенного полного внутреннего отражения фторированных образцов подтвердило образование фтор- и кислород-содержащих функциональных групп и уменьшение интенсивности полос поглощения циано-групп по мере увеличения времени фторирования. Стоит отметить, что все три структурных метода подтвердили сорбцию перфтордекалина для пленки РІМ-1 «холостого опыта».

Для всех образцов были определены газотранспортные параметры по индивидуальным газам (He , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4). Было показано, что выдерживание пленки РІМ-1 в перфтордекалине приводит к резкому уменьшению эффективных коэффициентов проницаемости и диффузии для легких газов (He , H_2) в 1.5-2 раза и для O_2 , N_2 , CO_2 и CH_4 в 3-5 раз. Если для образцов, обработанных фторирующей смесью в течение 15 мин, не наблюдается изменений газопроницаемости по сравнению с «холостым опытом», то дальнейшее увеличение продолжительности фторирования приводит к монотонному уменьшению эффективных коэффициентов проницаемости и диффузии газов. Падение этих параметров прогрессирует с увеличением размера молекулы пенетранта. Следствием такого поведения является возрастание идеальных селективностей для различных пар газов ($\text{O}_2\text{-N}_2$: с 2-3 до 9-10, $\text{H}_2\text{-CH}_4$: с 3-5 до 300-600). Качественное изменение селективностей для фторированных пленок наблюдается в случае пар газов $\text{H}_2\text{-CO}_2$ и $\text{N}_2\text{-CH}_4$: если пленки для «холостого опыта» и образцы, фторированные в течение 15 мин, более проницаемы по углекислому газу и метану соответственно, то для образцов, фторированных в течение 30 мин и более, наблюдается инверсия селективности, достигающая 11-17 для $\text{H}_2\text{-CO}_2$ и 1.9-2.2 для $\text{N}_2\text{-CH}_4$. Эти данные располагаются возле верхних границ диаграмм Робсона для соответствующих пар газов.

Изучение проницаемости модельных водород-содержащих смесей газов ($\text{H}_2\text{-CO}_2$, $\text{H}_2\text{-CH}_4$, $\text{H}_2\text{-N}_2$) подтвердило высокие значения факторов разделения для указанных образцов (5-7, 110-140 и 50-60 соответственно) и перспективность применения методики жидкофазного фторирования для модификации мембран на основе полибензодиоксана РІМ-1.

Благодарности:

Исследование выполнено в рамках Госзадания ИНХС РАН. Авторы благодарят А.А. Андреева, А.А. Иванова, Д.Н. Яхину, М.С. Юсубова, В.В. Шагалова, Ф.А. Ворошилова, Э.С. Двилиса (ТПУ, г. Томск), А.В. Окотруба и И.П. Асанова (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск), О.Ю. Русакову и Ю.В. Костину (ИНХС РАН, г. Москва) за осуществление процесса фторирования и изучение полученных образцов.

Литература:

1. Kharitonov A.P. // Prog. Org. Coat. 2008. V. 61. P. 192.
2. Belov N.A., Alentiev A.Y., Bogdanova Y.G., Vdovichenko A.Y., Pashkevich D.S. // Polymers. 2020. V. 12. 2836.
3. Ma X., Li K., Zhu Z., Dong H., Lv J., Wang Y., Pinnau I., Li J., Chen B., Han Y. // J. Mater. Chem., A. V 9. P. 18313.

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Е.С. Любимова, А.В. Бильдюкевич, Т.А. Глевицкая

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск,
220072, Республика Беларусь*

Одним из перспективных подходов к получению эффективных газоразделительных мембран является формирование тонкопленочных композитных мембран (ТКМ). Наиболее простым способом получения как полуволоконных, так и плоских ТКМ на полимерной основе является нанесение селективного слоя путем погружения. Для модификации полимерной матрицы широко используется полидиметилсилоксан (ПДМС), поли [1- (триметилсилил) -1-пропин] (ПТМСП) или термопластичный эластомер РЕВАХ (*poly(ether block amide)*) [1]. Для повышения эффективности разделения газов описано использование многослойных тонкопленочных композитных мембран. В этом случае в качестве мембраны подложки используют ТКМ, полученную методом межфазной поликонденсации, в том числе, как неиспользованные, так и бывшие в употреблении тонкопленочные композиционные обратноосмотические мембраны (TFC-RO) [2-3].

Целью данной работы являлась модификация ультрафильтрационных полуволоконных мембран из полисульфона с типом фильтрации «изнутри-наружу» методом межфазной поликонденсации с последующим нанесением слоя ПДМС для увеличения селективности.

В качестве исходной мембраны-подложки использовали полуволоконные мембраны ПСФ-ПВ-100 (ТУ ВУ 100185198.091–2008) производства ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси». Для проведения межфазной поликонденсации использовали 0,15–1,0 % водные растворы триэтилентетрамина (ТЭТА) и 0,15–0,6% растворы тримезоилхлорида (ТМХ) в гексане. На втором этапе модифицированную мембрану обрабатывали 1 % раствором ПДМС марки Sylgard-184 в гексане. ПДМС наносили двухкратно, после каждого нанесения мембрану сушили при 80°C на протяжении двух часов.

Характеристики мембран, полученных с использованием межфазной поликонденсации, приведены в таблице.

Таблица. Транспортные характеристики тонкопленочных мембран в зависимости от концентрации реагентов

Концентрация реагентов, масс%		Удельная производительность по воде*, л/(м ² ×ч)	R*, %	Краевой угол смачивания, град
ТЭТА	ТМХ			
0,15	0,15	61	65	47
0,2	0,15	58	71	50
0,3	0,15	32	87	53
0,4	0,15	28	90	54
0,5	0,15	24	94	56
0,6	0,15	12	-	51
0,8	0,15	1	-	43
1	0,15	1	-	41
0,15	0,2	83	62	45
0,15	0,3	76	68	48
0,15	0,4	54	86	46
0,15	0,5	50	88	51
0,15	0,6	43	88	45

*Условия испытаний: рабочее давление 0,1 МПа, температура – 20 °С.

Калибрانت – 0,3 % раствор поливинилпирролидона K-15, $M_N = 10000$ г/моль.

Из данных таблицы следует, что варьирование концентрации реагентов позволяет в широких пределах изменять транспортные свойства получаемых ТКМ и снизить краевой угол смачивания с 65 до 41-56°. При увеличении концентрации ТЭТА и постоянной концентрации ТМХ наблюдается уменьшение удельной производительности мембран по воде и увеличение коэффициента задерживания. Аналогичные результаты получены при увеличении концентрации ТМХ и постоянной концентрации ТЭТА, хотя эффект выражен в меньшей степени.

Установлено, что после формирования селективного слоя методом межфазной полимеризации независимо от концентрации реагентов полученные тонкопленочные мембраны обладали высокой газопроницаемостью ($GPU \geq 1000$) и не обладали селективностью при разделении смеси O₂/N₂ (фактор разделения α составлял около 1).

Двухкратное нанесение раствора ПДМС приводит к уменьшению газопроницаемости получаемых мембран и увеличению фактора разделения (рисунок).

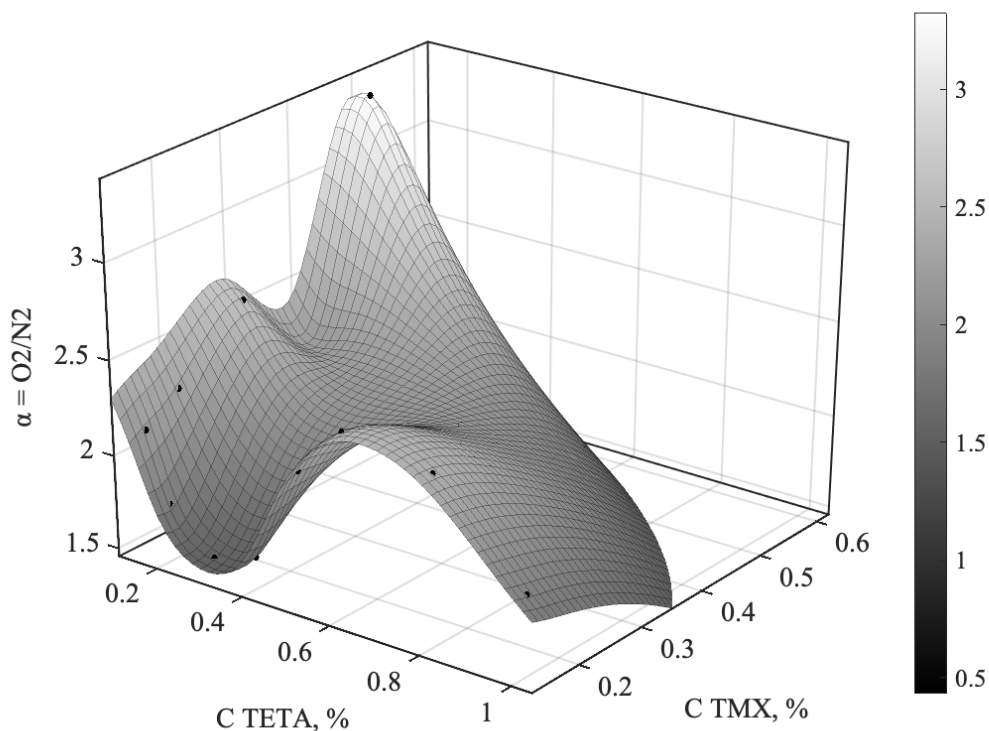


Рисунок. Зависимость фактора разделения O_2/N_2 от концентрации реагентов.

Как видно, половолоконные мембраны, модифицированные методом межфазной поликонденсации, с последующим нанесением ПДМС, полученные в данной работе, в области максимума селективности по смеси O_2/N_2 ($\alpha=3,33$) характеризуются более высокой газопроницаемостью ($GPU\ O_2 = 100$) по сравнению с большинством ранее проведенных исследований.

Литература:

1. Prajapati P. K., Kansara A. M., Singh P. S. // RSC advances, 2016, Т. 6, №. 92, P. 88943–88953.
2. Moradi M.R., Chenar M. P., Noie S.H. // Polymer Testing, 2016, V. 56, P. 287–298
3. Moradi M.R.; Chenar M.P.; Noie S.H.; Hesampour M.; Mänttäre M. // Polymer Testing, 2017, V. 63, P. 101–109

ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОФИЛЬТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

А.М. Бланко-Педрехон¹, И.В. Шибанов², Г.Г. Каграманов¹

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И.

Менделеева, Москва

²ООО «Группа 7», Москва

Изучена стадия нанофильтрации органических сред с целью очистки и регенерации буровых растворов на углеводородной основе. Разработана технологическая схема процесса регенерации, проведена оценка эксплуатационных затрат.

В процессе бурения скважины буровой раствор обогащается примесями в виде газа (воздуха), воды, нефти и минеральных компонентов, в том числе разрушившейся породой. Смесь представляет собой стабилизированную многофазную систему с прямыми и обратными эмульсиями, а также суспензии, трудно поддающиеся расслоению и регенерации.

Отработанные буровые растворы и буровой шлам обязательно необходимо подвергать дальнейшей переработке как с точки зрения снижения экологических рисков, так и рационального использования ресурсов (возврат и повторное использование углеводородной основы).

Предлагаемая технология сочетает стадию экстрагирования бурового раствора из шлама и дальнейшее разделение системы экстрагент-буровой раствор на специальной, стойкой к органическим растворителям, нанофильтрационной мембране (ОСН) с последующей перегонкой растворителя для его доочистки и повторного использования. Подобная технологии регенерации экстрагента позволяет многократно снизить эксплуатационные затраты по сравнению с традиционной схемой, при которой регенерация осуществляется только с помощью перегонки, и регенерировать от 80 до 95% растворителя с селективностью до 99%.

Для определения оптимального экстрагента и его дозы была проведена серия экспериментов, по результатам которых был выбран гексан, оптимальное количественное соотношения экстрагент: буровой раствор составило 10:1.

В настоящее время проводятся эксперименты по оптимизации процесса ОСН, разработка и проверка транспортных моделей разделения на основе классической модели «растворение-диффузия».

Себестоимость минерального масла, полученного по предлагаемой технологии, составит около 45-60 руб./л

Литература:

1. *Бланко-Педрехон А. М., Каграманов Г. Г., Шибанов И. В. // Химическая промышленность сегодня, 2020, № 6, С. 32-35.*
2. *Priske M, Lazar M, Schnitzer C, Baumgarten G. // Chem Ing Tec, 2016, 88, pp. 39–49.*

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ**

Т.С. Анохина¹, И.Л. Борисов¹, И.И. Пономарев², А.Ю. Алентьев¹,

А. В. Волков¹

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

*²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия*

В настоящее время прорабатываются технологические решения использования высокопотенциального тепла, вырабатываемого высокотемпературными газоохлаждаемыми ядерными реакторами (ВТГР), для производства водорода методами паровой конверсии или термического разложения (пиролиза) метана, обеспечивающих декарбонизацию углеводородных энергоносителей. В процессе пиролиза метана образуется водород и сажа (более 800°C), а в случае конверсии метана – синтез-газ (менее 800°C) с последующим получением смеси H₂ и CO₂ реакцией водяного сдвига (200-350°C). Так как эффективное проведение газохимических процессов не позволяет достигать 100% конверсии за один проход и требует многократной рециркуляции, актуальной задачей является выделение целевого продукта и/или корректировка состава газовой смеси (например, соотношение CO/H₂) при температурах близких к условиям проведения процесса. Существующие на сегодняшний день коммерческие полимерные мембраны могут решать задачу выделения водорода из таких смесей, но их недостаточная термостойкость и гидролитическая стабильность требуют охлаждения и осушки газового рецикла до температур ниже 100°C. После отделения требуемого компонента газовый поток необходимо повторно нагревать до температур проведения процесса для подачи в реактор, что вносит дополнительные энергозатраты и увеличивает массо-объемные характеристики оборудования.

Решением данной проблемы может являться разработка новых газоразделительных мембран на основе полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ), которые характеризуются предельно высокими для органических полимеров значениями термостойкости (до 400°C), огнестойкости (КИ: 50 – 95), высокой химической, гидролитической и радиационной стабильностью, высокой механической прочностью (Е: 1,9 – 2,8 ГПа), а также хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами.

Совместные исследования, проведенные в ИНХС РАН и ИНЭОС РАН годах, показали, что ПНБИ обладают и перспективными газоразделительными характеристиками. Так для ПНБИ-О (см. Рисунок 1) величина коэффициента проницаемости по водороду при 35°C составляет 13-15 Баррер (1 Баррер = 10⁻¹⁰ см³(н.у.) см см⁻² с⁻¹ (см Hg)⁻¹), при селективности

разделения пар газов H_2/CH_4 – 330 и H_2/CO_2 – 4,7, что превышает известные характеристики полимеров, используемых для промышленных мембран.

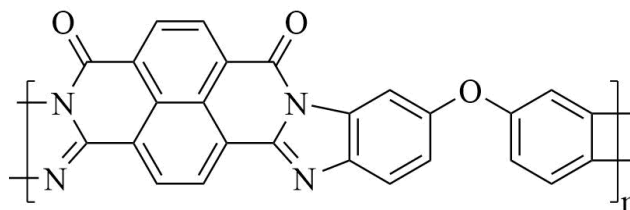


Рисунок 1. Химическая структура ПНБИ-О.

Гидролитическая и термическая стойкость материалов ПНБИ позволяет проводить разделение газообразных продуктов пиролиза метана при повышенных температурах в присутствии паров воды.

В докладе будут представлены результаты исследований коллектива ИНХС РАН и ИНЭОС РАН, в результате которых были разработаны композиционные мембраны с тонким селективным слоем ПНБИ-О. Исходя из экспериментально определенных значений энергий активации проницаемости газов можно ожидать, что увеличение температуры разделения с 35 до 250°C должно привести к возрастанию значений проницаемости материала ПНБИ-О по водороду в 7-8 раз, при этом идеальная селективность для пары газов H_2/CH_4 незначительно уменьшиться до уровня 300, а для пары газов H_2/CO_2 ожидается увеличение до 6,7. Следовательно, композиционные мембраны ПНБИ-О/МК крайне перспективно использовать при разделении высокотемпературных газовых потоков, например, в процессах получения водорода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ ГЕТЕРОГЕННУЮ КАТИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М.А.Бровкина, Н.А.Кутенко

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Электродиализ – один из основных мембранных методов разделения смесей под действием электрического тока [1]. Для обеспечения хорошей эффективности этого процесса необходимо знать различные физико-химические характеристики и электротранспортные свойства мембран. Хронопотенциометрия как электрохимический метод используется для получения информации о неоднородности мембраны, числах переноса ионов через мембраны и предельной плотности тока [2]. Целью данной работы является определение кажущейся доли проводящей поверхности и чисел переноса противоионов гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в индивидуальных растворах хлорида натрия, магния и кальция методом хронопотенциометрии.

Хронопотенциограммы (ХП) были получены в 4-х камерной электродиализной ячейке. Эксперименты проведены с тремя разными растворами 0.05M NaCl, 0.025M CaCl₂, 0.025M MgCl₂. Рабочая площадь мембраны составила 7.1 см². Ток силой от 10 до 50 мА подавался на платиновые поляризующие электроды. Регистрация мембранного потенциала проводилась в режиме реального времени с частотой дискретизации 1 раз в секунду с помощью высокоомного вольтметра, подключенного к измерительным хлоридсеребряным электродам, соединенным с капиллярами, подведенными к поверхности ионообменной мембраны. Электродиализная ячейка располагалась таким образом, чтобы исследуемая мембрана была в горизонтальной положении. Во время измерения раствор не прокачивался через ячейку, вынужденная конвекция отсутствовала. Камера обессоливания находилась под исследуемой мембраной, таким образом возникновение естественной конвекции сводилось к минимуму.

ХП, полученная при $I=20$ мА в растворе 0,05M NaCl, представлена на рис. 1. В момент наложения постоянного тока на систему, возникает омический скачок потенциала (СП). Далее происходит уменьшение концентрации электролита у обедненной поверхности мембраны, и СП начинает медленно возрастать. Через

определенное время, называемое переходным, концентрация электролита у поверхности мембраны приближается к нулю, и скорость роста СП увеличивается. Способ определения переходного времени представлен на рис. 1.

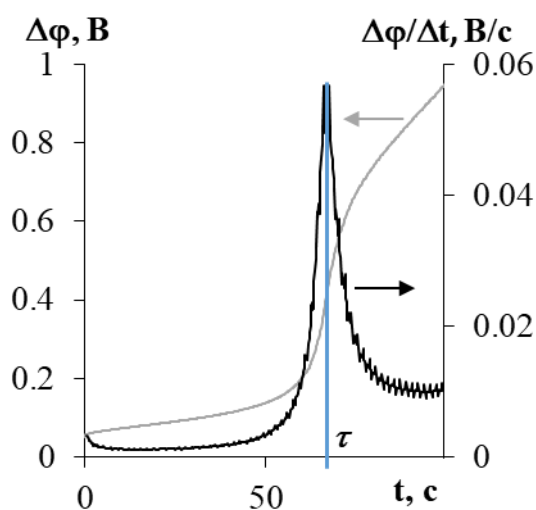


Рис. 1 ХП мембраны МК-40 в 0,05М NaCl при $I=20\text{mA}$ в интегральной и дифференциальной форме

Для определения чисел переноса (ЧП) противоионов через мембрану было использовано видоизмененное уравнение Санда [2]:

$$\tau = \frac{\varepsilon^2 \pi D}{4} \left(\frac{zF}{\bar{t}_c - t_c} \right)^2 \left(\frac{C_0}{i} \right)^2. \quad (1)$$

Здесь τ – переходное время, ε – кажущаяся доля проводящей поверхности, D и C_0 – коэффициент диффузии и концентрация электролита, соответственно, z – заряд противоиона, $\bar{t}_c$ и t_c – число переноса катионов через мембрану и в растворе, соответственно, i – плотность тока, подаваемого на систему. Применение данного уравнения предполагает отсутствие принудительной или естественной конвекции и, следовательно, неограниченный рост диффузионного слоя у мембраны. Эти условия выполняются при использовании системы с горизонтально расположенной мембраной, когда обедненный раствор находится под исследуемой мембраной.

По данным серии ХП в исследуемых растворах были построены зависимости τ от C_0/i (рис. 2). Кажущаяся доля проводящей поверхности была найдена в растворе 0,05М NaCl по уравнению (1). ЧП ионов натрия через мембрану, необходимое для расчетов, было оценено по трехпроводной модели из концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны [3]. Было определено, что 75% от всей рабочей поверхности мембраны МК-40 является проводящими. Далее, зная ε и определив коэффициент наклона прямой в координатах $(\tau; C_0/i)$ для каждого индивидуального раствора, были найдены числа переноса ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} через мембрану МК-40.

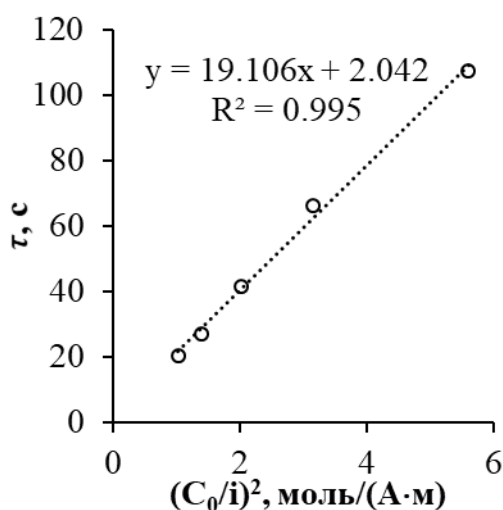


Рис. 2 Зависимость τ от C_0/i , полученная для мембраны МК-40 в 0,05М NaCl, для определения кажущейся доли проводящей поверхности

Число переноса противоиона через катионообменную мембрану снижается в ряду Na^+ (0.980) > Mg^{2+} (0.920) > Ca^{2+} (0.910). По данным Деминой и соавторов [4] количество сорбированного электролита мембраной МК-40 увеличивается при переходе от однозарядного к двухзарядному противоиону: $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. Чем выше доннановская сорбция, тем больше количество коионов присутствует в мембране и тем ниже её селективность. Таким образом в работе показана возможность определения ЧП через мембрану методом хронопотенциометрии.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации, проект МК-3325.2021.1.3.

Литература:

1. Luo T., Abdu S., Wessling M. // J. Membrane Sci. 2018. V. 555. P. 429-454.
2. Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Scarazzato T., Bernardes A.M., Espinosa D.C.R., Pérez-Herranz V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2021. V. 293. P. 102439.
3. Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. // Membranes. 2021. V. 11. P. 227.
4. Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Заболоцкий В.И. // Коллоидный журнал, 2020, Т. 82, С. 148–154.

МОДИФИКАЦИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМОСИЛИКАТА

Е. С. Бурть¹, Т. В. Плиско¹, В. Г. Прозорович², Г. Б. Мельникова³,
А. И. Иванец², А. В. Бильдюкевич¹

¹*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

³*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Тонкопленочные композиционные (ТПК) мембраны широко используются в мембранных процессах благодаря тонкому селективному слою, который обеспечивает более высокую проницаемость наряду с высокой селективностью, и мембране-подложке, которая увеличивает механическую прочность мембран [1]. Для улучшения транспортных свойств ТПК мембран перспективным методом является модификация селективного слоя введением наночастиц. Алумосиликаты являются одними из наиболее широко используемых наполнителей, которые вводят в полимерную матрицу для повышения механической прочности, тепло- и огнестойкости, барьерных свойств [2]. Алумосиликаты относятся к семейству материалов с химическим составом Al_2SiO_5 со связями Al-O-Si и различной кристаллической структурой [3]. В данной работе впервые разработаны тонкопленочные нанокомпозитные (ТПН) мембраны поливиниловый спирт (ПВС)- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ /полиакрилонитрил (ПАН) методом формирования селективного слоя в динамическом режиме.

В качестве мембраны-подложки для получения нанокомпозитных мембран использовали армированные ультрафильтрационные (УФ) мембраны на основе ПАН, разработанные в ИФОХ НАН Беларуси, удельная производительность которых составляет $400\text{--}500 \text{ л м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$, а коэффициент задерживания по поливинилпирролидону К30 ($M_n=40 \cdot 10^3 \text{ г моль}^{-1}$) — 50-60%. ПВС ($M_n=145 \cdot 10^3 \text{ г моль}^{-1}$) использовали как полимер для нанесения селективного слоя на УФ мембрану-подложку. Для предотвращения набухания селективного слоя и снижения селективности в процессе первапорации слой полимера сшивали с помощью глутарового альдегида и концентрированной соляной кислоты. Концентрации ПВС, глутарового альдегида и соляной кислоты подобраны на основании результатов исследования, проведенного ранее [4]. Для модификации селективного слоя на основе ПВС и получения

нанокомпозитных мембран использовали гидрозолю $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (концентрация дисперсной фазы 2,0 мас.%, pH 2.8). Концентрацию наночастиц алюмосиликата варьировали от 5 до 25 мас.% по отношению к массе полимера в растворе, используемом для формирования селективного слоя на поверхности ультрафильтрационной мембраны. Селективный слой нанокомпозитных мембран наносили в режиме тупиковой ультрафильтрации при трансмембранном давлении 0.3 МПа в течение 10 мин при комнатной температуре. Транспортные свойства полученных ТПН мембран были исследованы в процессе вакуумной первапорации смеси 90 мас.% этанол/ 10 мас.% вода при 35 °С. Стабильность полученных мембран была изучена в процессе дегидратации этанола при содержании воды в смеси 10, 20, 50, 80 и 100 мас.%, а также при дегидратации 90 мас.% этанола при различных температурах разделяемой смеси: 25, 35 и 50 °С.

Установлено, что средний размер наночастиц в водных растворах ПВС значительно увеличивается по сравнению с исходным размером в гидрозоле (39 нм) и достигает 186 нм (при 25 мас.% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Обнаружено, что ТПН мембраны имеют большую толщину селективного слоя (4-6 мкм) по сравнению с исходной немодифицированной мембраной (3 мкм). Кроме того, толщина селективного слоя мембраны увеличивалась с увеличением содержания $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в растворе ПВС вследствие, во-первых, концентрационной поляризации, а во-вторых, формирования водородных связей между силанольными группами наночастиц и гидроксильными группами ПВС и донорно-акцепторных связей между свободными орбиталями алюминия в алюмосиликате и неподеленными парами электронов атома кислорода в гидроксильной группе в ПВС. Выявлено, что введение наночастиц в селективный слой приводит к существенному повышению шероховатости и изменению рельефа поверхности мембраны — образованию на поверхности глобул, представляющих собой агрегаты наночастиц. Показано, что удельная производительность ТПН мембран снижается (табл.1) при повышении концентрации наночастиц алюмосиликата в селективном по сравнению с исходной мембраной ПВС/ПАН, что является следствием увеличения толщины селективного слоя. Содержание же воды в пермеате значительно увеличивается. Установлено, что удельная производительность мембран повышается при увеличении содержания воды в разделяемой смеси (рис.1), причем для ПВС/ПАН мембраны данное увеличение происходит в основном за счет увеличения потока по

этанолу (рис.1б). Однако, содержание воды в пермеате падает для обеих мембран, что свидетельствует о набухании селективного слоя в разделяемой смеси.

Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, мас.% от массы ПВС	Удельная производительность, $\text{г м}^{-2} \text{ч}^{-1}$	Содержание воды в пермеате, мас.%
0	102	59
5	65	92
10	51	94
20	39	96
25	38	94

Табл.1. Удельная производительность и содержание воды в пермеате ТПН мембран

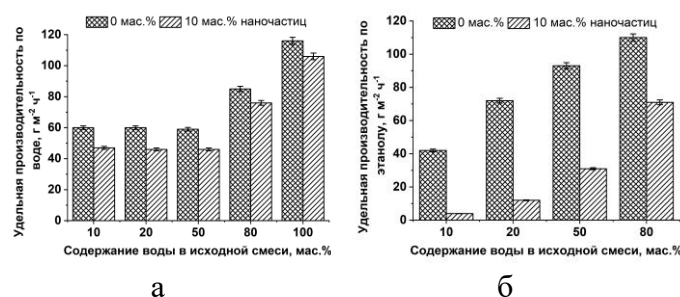


Рис.1. Удельная производительность по воде (а) и по этанолу (б) в зависимости от содержания воды в пермеате для ПВС/ПАН мембраны и ТПН мембраны с 10 мас.% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Установлено, что поток через мембраны увеличивался с повышением температуры разделяемой смеси из-за увеличения давления пара, а селективность незначительно снижалась — содержание воды в пермеате уменьшилось с 60 до 55 мас.% для ПВС/ПАН мембраны и с 93 до 91 мас.% для ТПН мембраны с 10 мас.% наночастиц при повышении температуры смеси от 25°C до 50°C. Однако ТПН мембрана характеризуется существенно более высоким значением индекса эффективности первапорации по сравнению с ПВС/ПАН мембраной.

Литература:

- [1] Li P., Shen K., Zhang T., Ding S., Wang X. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 257. P. 117927.
- [2] Lopes A.C., Martins P., Lanceros-Mendez S. // Prog. Surf. Sci. 2014. V. 89. P. 239.
- [3] Simanjuntak W., Sembiring S., Manurung P., Situmeang R., Low I.M. // Ceram. Int. V. 39. P. 9369.
- [4] Burts K.S., Plisko T.V., Bildyukevich A.V., Li G., Kujawa J., Kujawski W. // Chem. Eng. Res. Des. 2022. V. 182. P. 544.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН

В.И. Васильева, Э.М. Акберова, Д.В. Костылев, С.В. Добрыдень

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Установлено влияние размеров частиц ионообменника на физико-химические характеристики и микроструктуру поверхности экспериментальных образцов гетерогенных мембран. Показано, что с ростом размеров частиц ионообменной смолы увеличивается полная обменная емкость мембран, доли и диаметры ионообменных участков и макропор на поверхности набухших образцов, а также величина протяженности непроводящих участков между ионообменниками.

В качестве объектов исследования были выбраны экспериментальные образцы гетерогенных сульфокатионообменных мембран с размерами частиц ионита до 10, 20 и до 30 мкм. При изготовлении мембран объемное соотношение ионообменной смолы и полиэтилена было постоянным и составляло 58 : 42. Физико-химические характеристики определяли по стандартным методикам [1]. Исследование морфологии поверхности мембран производили методом растровой электронной микроскопии на приборе JSM-6380 LV с регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом. Количественная оценка доли и размеров микрофаз на поверхности набухших мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [2]. При оценке среднего радиуса ионообменника рассчитывали средневзвешенное значение $\bar{R}$ [3], учитывающее различную долю участков с отличающимися размерами. Относительные изменения $\Delta A\%$ физико-химических и структурных параметров A рассчитаны по формуле: $\Delta A\% = 100(A_x - A_{10})/A_{10}$, где A_{10} – значение параметра образца мембраны с размерами частиц ионообменника до 10 мкм, A_x – значение параметра исследуемого образца мембраны.

Анализ физико-химических характеристик показал, что мембрана с диаметром частиц ионообменника не более 10 мкм характеризуется меньшими величинами полной обменной емкости в набухшем состоянии (1.17 ± 0.08 ммоль/г), но большими значениями толщины (760 ± 20). С ростом размеров проводящих фаз полная обменная емкость увеличилась на 14% для мембран в набухшем состоянии. При этом влагосодержание и толщина образцов уменьшилась на 8 и 18%, соответственно.

Остальные физико-химические характеристики экспериментальных образцов сульфокатионообменных мембран изменились незначительно (рис. 1а).

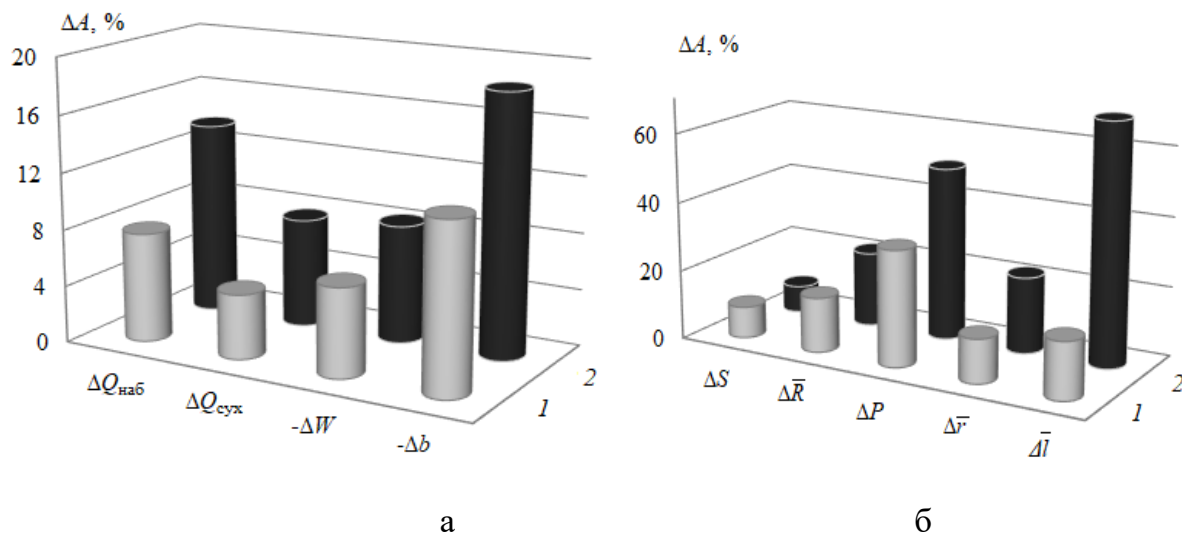


Рис. 1. Относительные изменения физико-химических (а) и структурных (б) характеристик экспериментальных мембран с размерами частиц ионообменной смолы до 20 (1) и 30 (2) мкм. Обозначения: Q – полная статическая обменная емкость на г набухшей ($Q_{\text{наб}}$) и сухой ($Q_{\text{сух}}$) мембраны; W – влагосодержание; b – толщина; S – доля ионообменника; $\bar{R}$ – средневзвешенный радиус ионообменных участков; P – доля макропор; $\bar{r}$ – средневзвешенный радиус пор; $\bar{l}$ – средневзвешенное расстояние между проводящими участками.

Из анализа микрофотографий набухших образцов исследуемых мембран установлены основные характеристики их поверхности. Доля проводящей фазы S на поверхности образцов с размером частиц ионообменника не более 10 мкм составляет $15.4 \pm 0.6 \%$. Диаметры ионообменных участков, пор и дефектов структуры мембраны находятся в диапазоне 1–10 мкм. Анализ распределения ионообменных участков и макропор по радиусам показывает, что для всех образцов мембран максимум на кривой распределения находится в области 1–2 мкм. При этом на поверхности мембраны с размером частиц ионообменной смолы до 10 мкм визуализируется увеличение их общего количества и значительное возрастание доли ионообменника с радиусом менее 0.7 мкм. Средневзвешенное значение протяженности непроводящих участков между частицами ионообменника данного образца составляет 5.5 мкм при размахе варьирования 1–24 мкм.

С увеличением размеров ионообменных частиц в составе набухших образцов экспериментальных мембран значение величины их средневзвешенного радиуса

увеличивается на 22% (рис. 1б) и составляет 1.85 ± 0.07 мкм для мембран с размерами частиц ионообменника до 30 мкм. Появление крупных ионообменных частиц сопровождается увеличением размеров окружающих их макропор. Установлен рост средневзвешенного значения радиусов пор и дефектов структуры в 1.2 раза, при этом величина общей пористости возрастает в 1.5 раза. С ростом размеров частиц ионообменной смолы происходит удаление их друг от друга: средневзвешенное значение протяженности непроводящих участков между ионообменниками увеличивается в 1.7 раза.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Литература:

1. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А, Шельдешов Н.В. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1999. 82 с.
2. Сирота Е.А., Кранина Н.А., Васильева В.И., Малыхин М.Д., Селеменев В.Ф. // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 53-59.
3. Васильева В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В., Черных Е.И., Сирота Е.А., Агапов Б.Л. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 9. С. 27-34.

РАЗРАБОТКА ПОЛОВОЛОКОННЫХ ПОДЛОЖЕК ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА С ОПТИМАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

Д.Н. Матвеев, И.Л. Борисов, Е.А. Грушевенко, В.П.Василевский, В.В. Волков,
А.В. Волков

¹Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва.

Современное мембранное газоразделение основано на полимерных мембранах в виде полого волокна. Половолоконная конфигурация позволяет достигать высокой плотности упаковки мембраны в газоразделительном модуле (более 10000 м²/м³), что, в свою очередь, способствует повышенной производительности модуля. Однако, эффективность технологии газоразделения существенно зависит от селективности и производительности полого волокна.

При создании композиционных половолоконных мембран основными требованиями к подложке являются ее высокая производительность для низкого сопротивления массопереносу через мембрану, подходящий размер пор для нанесения тонкого бездефектного полимерного слоя, хорошие механические свойства для работы при высоких давлениях [1]. Высокую производительность может обеспечить создание половолоконной мембраны-подложки с разделительным слоем на внешней поверхности полого волокна. Логично, что отсутствие разделительного слоя на внутренней поверхности волокна будет способствовать повышению транспорта газа через мембрану. Для того, чтобы разделительный слой не образовывался на внутренней поверхности полого волокна в качестве внутреннего осадителя можно использовать очень слабый осадитель или жидкость, несмешивающуюся с водой (осадителем) и полярными апротонными растворителями, которые участвуют в процессе изготовления половолоконных мембран.

Нами впервые были получены фазоинверсионным методом асимметричные половолоконные мембраны из растворов полисульфона (ПСФ) в N-метилпирролидоне (НМП) с подачей гексана внутрь капилляра полимерного раствора и с внешним поливом дистиллированной водой. В разработанном процессе формования нами впервые был использован гексан в качестве «инертной» жидкости. Гексан не смешивается с указанными выше компонентами (водой и НМП), поэтому он не

участвует в фазоинверсном процессе, а способствует только образованию внутреннего канала половолоконной мембраны.

ПСФ является наиболее используемым коммерческим мембранным материалом из-за его низкой стоимости, высокой термической и механической стабильности, а также высокой химической стойкости. Данные подложки из ПСФ разработаны для создания композиционных половолоконных мембран с тонкими слоями из полидецилметилсилоксана (ПДецМС). ПДецМС является новым мембранным материалом с повышенной селективностью по углеводородам C_{2+} [2-3].

Полученные половолоконные подложки из ПСФ были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Рисунок 1). Рисунки 1б и 1в подтверждают тот факт, что при использовании гексана со стороны внутреннего канала мембраны не образуется разделительный тонкопористый слой. Размер пор на внутренней поверхности половолоконной подложки из ПСФ из данных СЭМ можно оценить в 1-2 мкм. Такой размер пор не будет вносить существенного вклада в сопротивление массопереносу через мембрану-подложку, поскольку во много раз превосходит критический диаметр молекул разделяемых газов (4.9 Å для молекулы н-бутан).

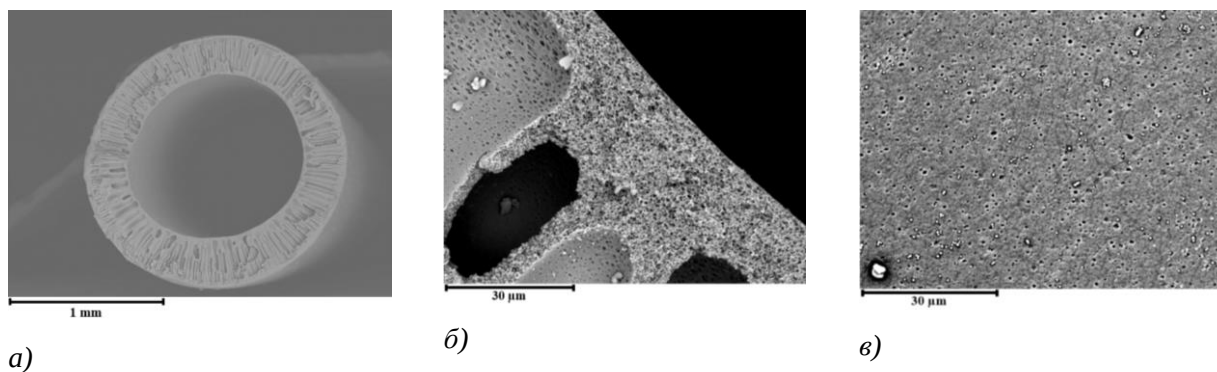


Рисунок 1. СЭМ изображения половолоконной мембраны из ПСФ: а) общий вид поперечного сечения, б) поперечное сечение близ внутреннего канала мембраны, в) внутренней поверхности.

Полученные половолоконные подложки из ПСФ были протестированы по индивидуальным газам He и CO_2 с существенно различающимися молекулярными массами (4 и 44, соответственно). Проницаемость CO_2 составила $55 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$. Значение идеальной селективности He/ CO_2 , равная 3.01, свидетельствуют о приближенном к кнудсеновскому режиму транспорта газов ($\alpha = 3.3$ для пары газов He/ CO_2). Таким образом, использование гексана позволило создать

высокопроизводительную подложку из ПСФ, а полученное значение селективности позволяет судить о нанометровом размере пор во внешнем разделительном слое подложки из ПСФ. Последнее утверждение подтверждается данными по измерению размера пор, полученными методом жидкостной порометрии. Так для полученной половолоконной подложки средний размер пор составил 11 нм. Такой размер пор разделительного слоя подложки из ПСФ должен способствовать нанесению тонких бездефектных селективных слоев из ПДецМС для получения композиционных газоразделительных мембран.

Таким образом, в докладе будут представлены данные по получению половолоконной подложки из ПСФ с оптимальными свойствами для последующего создания высокопроизводительных композиционных мембран, в том числе, для разделения углеводородов C_1 - C_4 .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00647, <https://rscf.ru/project/19-19-00647/>.

Литература:

1. *Liang, C.Z., Chung, T.-S., Lai, J.-Y.* // Progress in Polymer Science. 2019. V. 97. P. 101141.
2. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V.* // Reactive and Functional Polymers. 2019. V. 134. P. 156.
3. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V.* // Separation and Purification Technology. 2020. V. 241. P. 116696.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН: ВОЗМОЖНО ЛИ ПРЕДСКАЗАНИЕ?

А.О.Малахов, В.В.Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Для большинства полимерных мембран измерения газопроницаемости проводятся для индивидуальных газов. Однако проницаемости чистых газов не могут быть надежными параметрами для характеристики мембран, функционирующих в реальных условиях, т.е. контактирующих со *смесями* газов или паров. Идеальная селективность α_{12} (отношение проницаемостей мембраны для чистых газов 1 и 2) может заметно отличаться от реальной селективности α_{12}^{mix} (отношение проницаемостей мембраны для газов 1 и 2 в условиях разделения смеси) [1-3].

Отклонение α_{12}^{mix} от α_{12} связано с взаимным влиянием потоков газов, проходящих через мембрану. Взаимовлияние или сопряжение потоков (flux coupling) включает сорбционную и диффузионную составляющую. Сорбционный вклад связан с конкуренцией между компонентами смеси за ограниченное число "сорбционных центров" в полимерной мембране. Диффузионный вклад обусловлен межмолекулярным трением (фрикционным взаимодействием) между пенетрантами, которое замедляет массоперенос легкого (диффузионно быстрого) газа и, наоборот, ускоряет массоперенос более тяжелого (диффузионно медленного) пенетранта.

В данной работе развита приближенная аналитическая модель для прогнозирования селективности и газопроницаемости непористых и микропористых полимерных мембран с учетом диффузионного сопряжения потоков. Входными параметрами модели являются транспортные параметры индивидуальных газов – коэффициенты проницаемости и растворимости. Рассмотрено обобщение модели для мембранного разделения многокомпонентных газовых смесей.

Исходные уравнения предлагаемой модели для дифференциальных мольных потоков компонентов имеют вид, аналогичный выражениям в работе Кедем [4]. Основная идея модели состоит в разложении локальной проницаемости пенетранта на два члена: первый член соответствует проницаемости мембраны для чистого газа, а второй – зависит от фрикционного взаимодействия между компонентами газовой

смеси. В результате интегрирования дифференциальных уравнений для потоков компонентов N_i были получены следующие выражения [5]:

$$N_1 l = \Pi_1^0 (\Delta p_1 + d_1) \quad (1a)$$

$$N_2 l = \Pi_2^0 (\Delta p_2 - \alpha_s d_1) \quad (1b)$$

где

$$d_1 = p^f \omega (y_2 x_1 - y_1 x_2 / \alpha_s) + p^f r (B - \omega) y_1 y_2 (1 - 1/\alpha_s), \quad \omega \equiv \frac{B}{1 - \exp(-B)} - 1 \quad (2)$$

Здесь Π_i^0 – коэффициент проницаемости компонента i , x_i и y_i – мольная доля компонента i в исходной смеси и в пермеате, соответственно; $\Delta p_i = p^f (x_i - r y_i)$ – разность парциальных давлений над и под мембраной, $r = p^p / p^f$ – отношение полных давлений в пермеате и в исходной смеси, l – толщина мембраны, α_s – идеальная сорбционная селективность. Наконец, $B = N l V_1 / D_{21}$ – т.н. мембранное число Пекле (мера сопряжения потоков), включающий в себя коэффициент диффузии Максвелла-Стефана D_{21} . Из уравнений (1a) и (1b) находится фактор разделения смеси

$$\beta_{12} \equiv \frac{y_1 / y_2}{x_1 / x_2} \quad (3)$$

При очень малых давлениях пермеата фактор разделения, который в этом случае совпадает с селективностью разделения смеси $\alpha_{12}^{mix} \equiv \Pi_1^{mix} / \Pi_2^{mix}$, имеет вид

$$\alpha_{12}^{mix} = \frac{1}{2x_1} \left(g + \sqrt{g^2 + 4x_1 x_2 \alpha_{12}} \right) \quad (4)$$

$$g \equiv \frac{1 - e^{-B}}{B} (\alpha_D - 1) (x_1 \alpha_s + x_2) + x_1 \alpha_s - x_2 \alpha_D,$$

где $\alpha_{12} = \Pi_1^0 / \Pi_2^0$ – идеальная селективность, $\alpha_D = \alpha_{12} / \alpha_s$ – идеальная диффузионная селективность. Выражение для α_{12}^{mix} сводится к идеальной селективности при отсутствии сопряжения потоков ($B=0$). В пределе сильного сопряжения (большие значения B) α_{12}^{mix} стремится к идеальной сорбционной селективности:

$$\alpha_{12}^{mix} = \begin{cases} \alpha_{12}, & B = 0 \\ \alpha_s, & B \neq 1 \end{cases} \quad \text{or} \quad \frac{\alpha_{12}^{mix}}{\alpha_{12}} = \begin{cases} 1, & B = 0 \\ \alpha_D^{-1}, & B \neq 1 \end{cases} \quad (5)$$

Из этого результата следует, что для диффузионно-селективной мембраны ($\alpha_D : \alpha_{12} > 1$ и $\alpha_s : 1$) реальная селективность не превышает идеальную селективность. Напротив, для сорбционно-селективной мембраны ($\alpha_D < 1$ и $\alpha_s > \alpha_{12} > 1$) реальная селективность больше или равна идеальной.

Если рассматривать мембранное число Пекле как *параметр*, то развитая модель, хотя и полезна для оценки селективности газоразделения, но, по своему функционалу является лишь *описательной*. В работе предложена аппроксимация для "обменного" коэффициента диффузии пенетрантов, которая позволила выразить число Пекле через транспортные характеристики индивидуальных газов. Тем самым разработанная модель становится *предсказательной*. Валидация модели с использованием литературных данных для процесса разделения углеводородов с помощью стеклообразных полимеров (политриметилсилилпропина и одного из полиимидов) показала количественное согласие модельных результатов с экспериментальными данными.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00647, <https://rscf.ru/project/19-19-00647/>

Литература:

1. Baker R.W., Low B.T. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 6999.
2. Yampolskii Yu., Starannikova L., Belov N., Bermeshev M., Gringolts M., Finkelshtein E. // J. Membrane Science. 2014. V. 453. P. 532.
3. Brunetti A., Tocci E., Cersosimo M., Kim J.S., Lee W.H., Seong J.G., Lee Y.M., Drioli E., Barbieri G. // J. Membrane Science. 2019. V. 580. P. 202–213.
4. Kedem O. // J. Membrane Science. 1989. V. 41. P. 277.
5. Malakhov A.O., Volkov V.V. // Membranes. 2021. V. 11. 833.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИНГИБИТОРА СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ СИСТЕМЕ

В.В. Гиль¹, М.В. Порожный¹, М.С. Ощепков^{1,2}

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар*

²*Научный центр "Малотоннажная химия", Москва*

Среди ключевых проблем, ограничивающих интенсивное внедрение электродиализных технологий в различные отрасли промышленности, особое место занимает проблема осадкообразования труднорастворимых соединений на поверхности и в объеме ионообменных мембран. С учетом того, что стоимость мембран составляет до 50 % стоимости электродиализаторов, а мероприятия по их регенерации требуют значительных энергозатрат, любой прогресс в области противодействия осадкообразованию при электродиализной переработке растворов может существенно повысить привлекательность этой экологически целесообразной технологии для применения в промышленных масштабах.

В данной работе предлагается адаптировать для электродиализного процесса известный в баромембранных процессах метод добавления в перерабатываемые растворы полиакрилатных ингибиторов солеотложений нового поколения со встроенными в их молекулы флуоресцентными фрагментами, которые позволяют визуализировать очаги солеотложения на поверхности мембран и в объеме раствора. Будет оценена принципиальная возможность и эффективность применения таких веществ в электромембранных процессах обессоливания и концентрирования кальций- и сульфат- содержащих растворов.

Исследование влияния ингибитора солеотложений на процесс электродиализной переработки растворов проводилось в четырехкамерной проточной электродиализной ячейке, камеры которой сформированы исследуемой катионообменной мембраной (КОМ) МК-40 и двумя вспомогательными анионообменными мембранами (АОМ) МА-41 производства «Щекиноазот», Россия. Через камеру обессоливания (КО) прокачивали 0.04 М раствор CaCl_2 , в камеру концентрирования (КК) подавался 0.04 М раствор Na_2SO_4 . При таких концентрациях растворов в результате переноса ионов Ca^{2+} через КОМ происходит образование осадка CaSO_4 в КК с относительно высокой скоростью, что позволяет его идентифицировать с помощью простых методов

сравнительного анализа. Оценка влияния ингибитора солеотложений проведена путем сравнения электрохимических характеристик исследуемой системы без добавления (система I) и с добавлением в КК 10^{-6} М флуоресцентного полиакрилатного ингибитора РАА-F1 (система II).

Вольтамперные характеристики исследуемых систем (рис. 1) получены из хронопотенциограмм (ХП) как зависимости среднего во времени приведенного значения скачка потенциала в (квази)стационарном состоянии ($\Delta\varphi'$) от плотности тока (i). Добавление ингибитора приводит к незначительному снижению предельной плотности тока в системе, однако при токах выше предельного его присутствие позволяет добиться снижения скачка потенциала при фиксированном значении плотности тока за счет подавления осадкообразования на поверхности мембраны и предотвращения роста сопротивления системы.

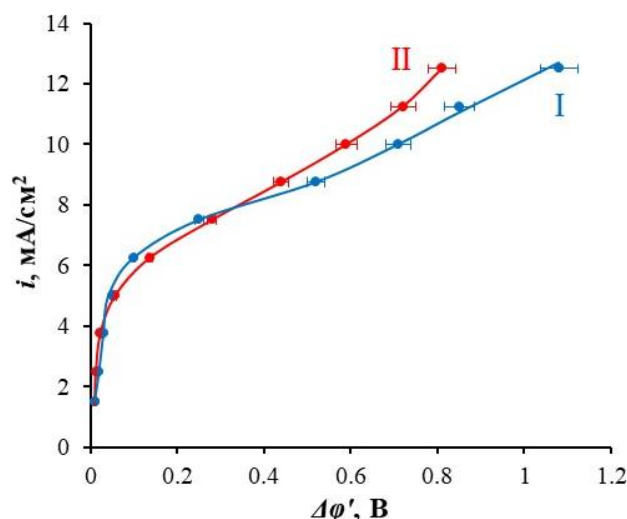


Рис. 1. Вольтамперные характеристики исследуемых систем.

Для анализа процесса образования осадка в исследуемых системах проведены трехчасовые эксперименты по электродиализной переработке растворов в условиях постоянного сверхпредельного тока $i = 10 \text{ mA/cm}^2$. В (квази)стационарном состоянии ХП системы I имеет периоды заметного роста и уменьшения значений скачка потенциала (рис. 2). Периоды роста связаны с образованием кристаллических структур осадка на поверхности мембраны, которые препятствуют переносу ионов и, соответственно, приводят к увеличению сопротивления системы. Периоды снижения могут быть связаны с частичным смыванием этих структур под действием гидродинамического фактора, вызванного вынужденным течением раствора.

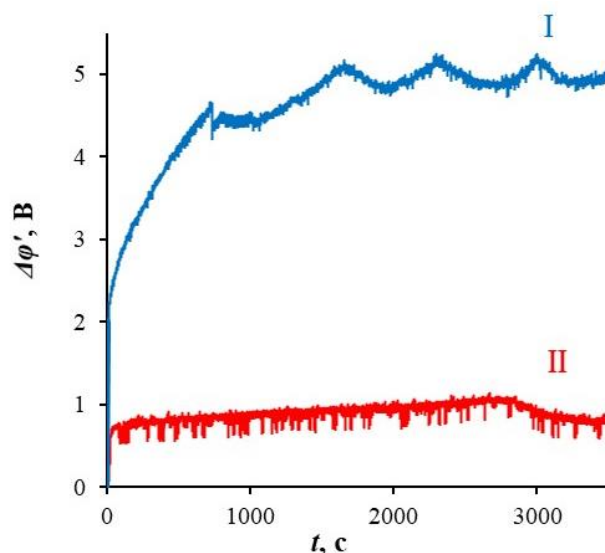


Рис. 2 Хронопотенциограммы исследуемых систем при плотности тока $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$.

В системе II присутствие ингибитора приводит к значительно меньшим значениям скачка потенциала, что обусловлено практически полным подавлением осадкообразования на поверхности мембраны (рис. 3). Наличие флуоресцентных фрагментов в молекулах ингибитора позволило с использованием флуоресцентного микроскопа дополнительно визуализировать очаги солеотложения на поверхности мембран.

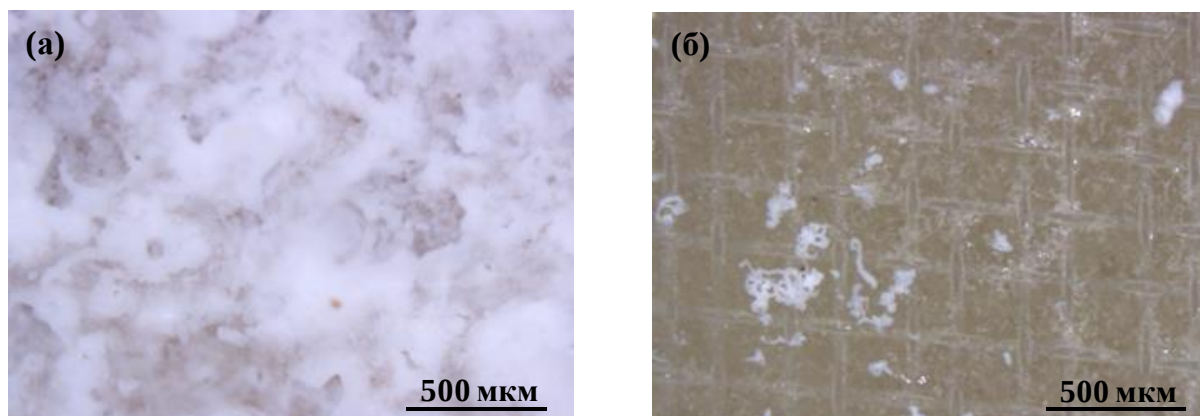


Рис. 3. Оптические снимки поверхностей мембран, обращенных в камеру концентрирования, в системе I (а) и системе II (б) после 3 часов электродиализной переработки растворов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01035, <https://rscf.ru/project/22-29-01035/>.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ПЕРЕНОСА ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ЧЕРЕЗ МНОГОСЛОЙНУЮ КОМПОЗИТНУЮ ИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ

В. В. Гиль, А. Д. Горобченко, А. А. Мареев, М. В. Шарафан

Кубанский государственный университет, Краснодар

В настоящее время в области модифицирования ионообменных мембран перспективным является нанесение нескольких ионообменных поверхностных слоев (метод layer-by-layer) с чередованием знаков заряда фиксированных групп [1]. Преимуществом этого метода является очень высокая селективность композитной мембраны, достигаемая благодаря сложению сопротивлений отдельных бислоев в отношении переноса двухзарядных ионов [2].

Нами разработана новая модель для многослойной системы, состоящей из катионообменной мембраны (КОМ)-подложки, n модифицирующих бислоев (со стороны обессоливаемого раствора), где n варьировалось от 0.5 до 5.5, и двух диффузионных слоев (ДС), прилегающих к мембране (Рис. 1).

С помощью системы одномерных уравнений Нернста-Планка, Пуассона и уравнения материального баланса описывается стационарный перенос ионов тернарного электролита (Na^+ , Ca^{2+} и Cl^-). Модель учитывает селективную сорбцию отдельных сортов ионов мембраной-подложкой путем введения коэффициентов активности в уравнении Нернста-Планка. Коэффициент избирательной проницаемости, характеризующий относительную способность мембраны селективно пропускать однозарядные ионы (1) по сравнению с двухзарядными ионами (2), определяется через отношение их потоков J_i (или парциальных плотностей тока j_i), деленного на отношение соответствующих концентраций [3]:

$$P_{1/2} = \frac{J_1 C_2^0}{J_2 C_1^0} = \frac{j_1 C_2^0}{j_2 C_1^0},$$

где c_i^0 и $C_i^0 = |z_i| c_i^0$ – молярная и эквивалентная концентрации иона i в объеме раствора, соответственно.

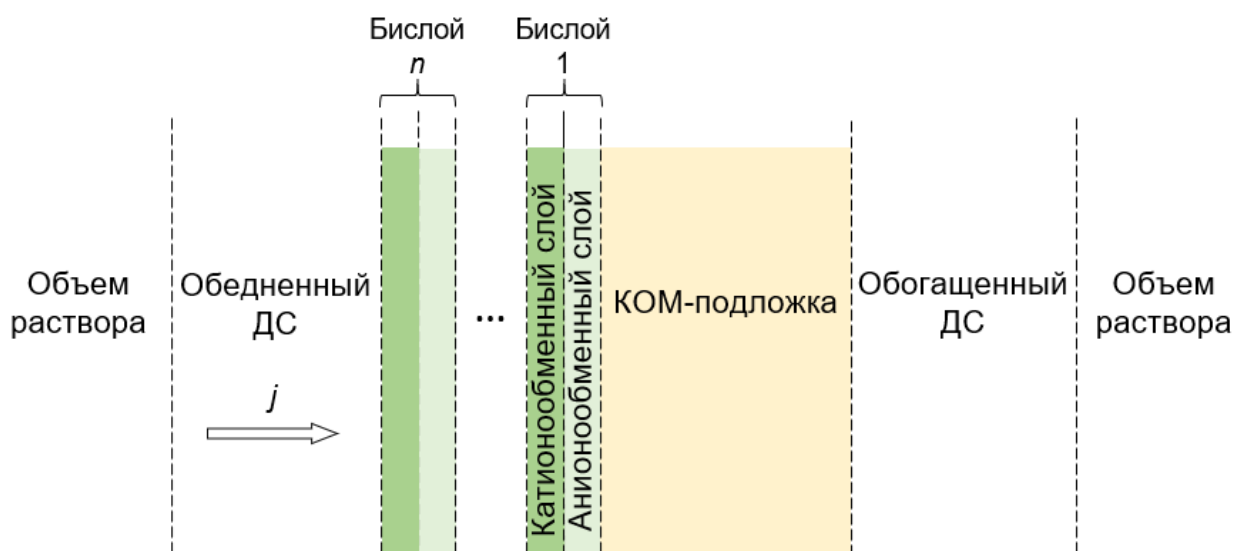


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой системы. Стрелкой показано направление электрического тока плотности j .

Результаты моделирования показывают, что рост количества бислоев, n , приводит к увеличению максимального значения коэффициента избирательной проницаемости, $P_{1/2}^{\max}$, модифицированной мембраны (Рис. 2а). Причем при $n = 5.5$ максимальная селективность по отношению к однозарядным ионам достигает значений > 30 , а наиболее существенный прирост наблюдается при $n < 2$. Такая зависимость качественно согласуется с известными экспериментальными данными [4]. Также следует заметить, что для каждого из рассмотренных случаев максимальное значение коэффициента избирательной проницаемости достигается при относительно низких скачках потенциала (Рис. 2б).

Таким образом, полученные результаты показывают, что нанесение нескольких наноразмерных ионообменных слоев с чередующимся знаком заряда фиксированных групп позволяет добиться очень высокой селективности мембраны по отношению к однозарядным ионам при относительно низких скачках потенциала.

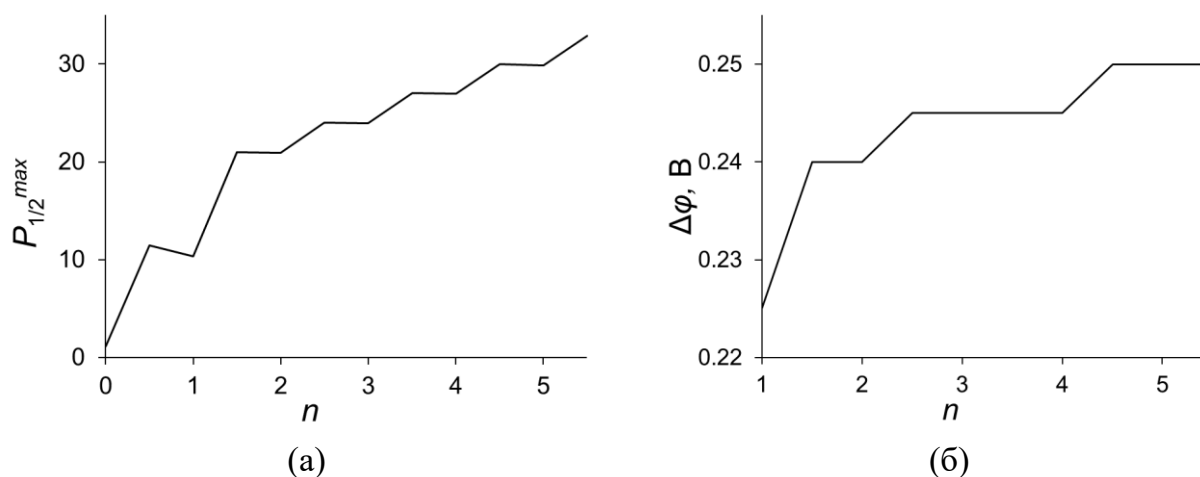


Рис. 2. Зависимость максимального значения коэффициента избирательной проницаемости $P_{1/2}^{max}$ (а) и скачка потенциала (б), соответствующего этому значению, от количества модифицирующих бислоев. Толщина катионообменного и анионообменного слоев составляет 50 нм и 5 нм соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/22.

Литература:

1. Luo T., Abdu S., Wessling M. // Journal of Membrane Science. 2018. V. 555. P. 429–454.
2. Femmer R., Mani A., Wessling M. // Scientific Reports. 2015. V. 5, No. 1. P. 1–12.
3. Sata T. // Journal of Membrane Science. 2000. V. 167, No. 1. P. 1–31.
4. Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong J.E., García-Gabaldón M., Wessling M. // ACS Applied Materials and Interfaces. 2014. V. 6, No. 3. P. 1843–1854.

ГИДРОФОБНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПАН

Т.А. Глевицкая¹, А.В. Бильдюкевич¹, Е.С. Любимова¹, А.С. Полын¹, Е.А. Назаров¹,
Г.С. Мельникова²

¹ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», г. Минск

²ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси», г. Минск

Модификацию полуволоконных мембран на основе полиакрилонитрила (ПАН-100, производства ИФОХ НАН Беларуси) осуществляли путем постобработки коммерческой мембраны водным гидрофобизирующим составом на основе силан-силиконовой эмульсии Tego Phobe 6600 (Evonik Tego Chemie GmbH, Германия) в режиме фильтрации. Концентрация Tego Phobe 6600 в модифицирующем составе – 0,5-2,0%.

Успешная модификация подтверждена результатами ИК-спектроскопии, рис. 1.

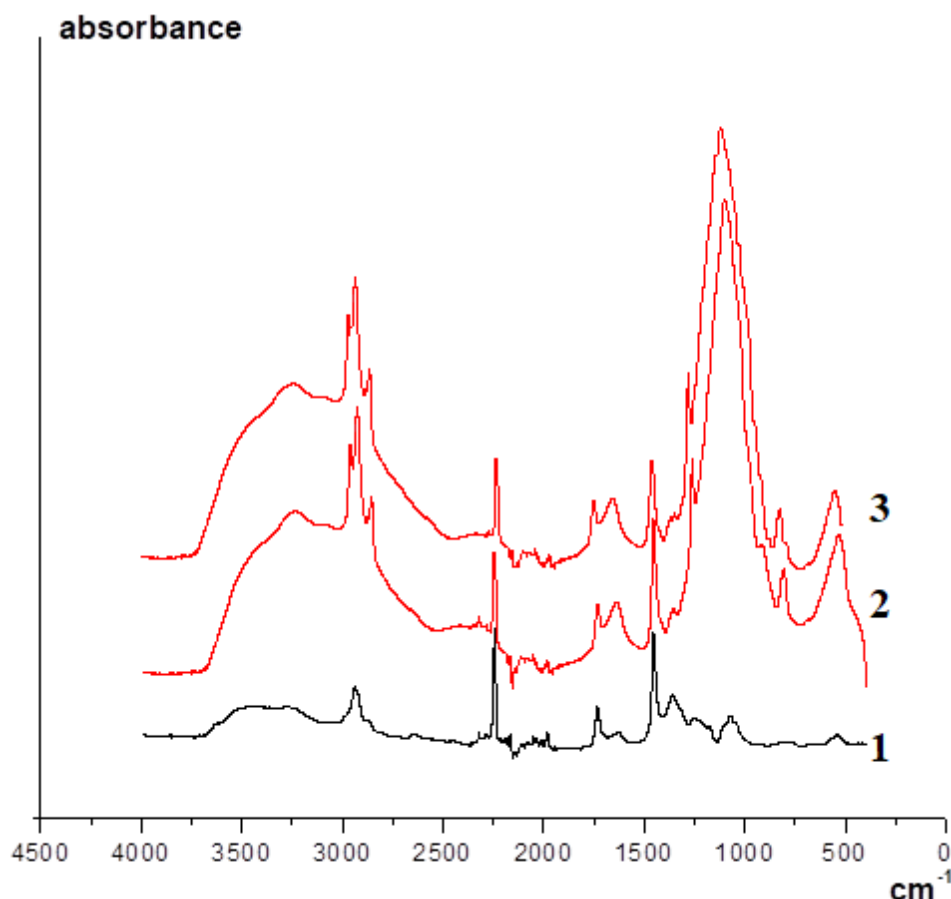


Рисунок 1. ИК-спектры селективной поверхности исходной ПАН-100 (1) и мембран, модифицированных 0,5% (2) и 2,0 % (3) раствором Tego Phobe 6600.

На ИК спектрах модифицированных мембран, помимо характеристических полос, свойственных для функциональных групп полиакрилонитрила, дополнительно

регистрируется широкая полоса при 1100 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей Si-O.

Фрагменты сколов исходной и модифицированных мембран представлены на рис.

2.

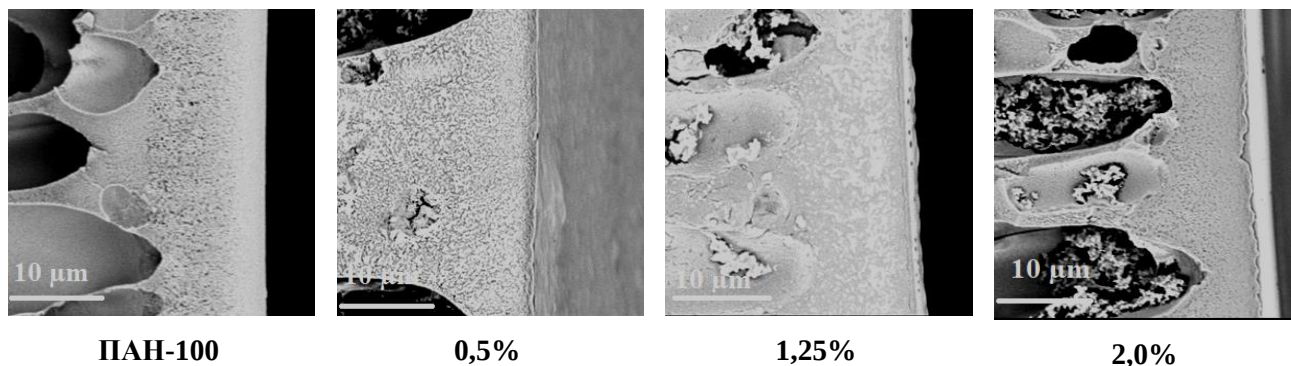


Рисунок 2. Электронные микрофотографии фрагментов сколов ПАН мембран, модифицированных силан-силиконовой эмульсией Tego Phobe 6600

Установлено, что обработка ПАН мембран гидрофобным составом на основе Tego Phobe 6600 приводила к образованию дополнительного модифицирующего слоя на селективной поверхности мембран, толщина которого увеличивалась с повышением концентрации силан-силиконовой эмульсии. Методом АСМ установлено, что модификация мембран вызывает снижение шероховатости селективной поверхности (R_a и R_q уменьшились с 2,6 до 0,6-0,7 нм и с 2,2 до 0,8-0,9 нм соответственно). Модифицированные мембраны обладали более гидрофобной поверхностью селективного слоя: контактный угол смачивания увеличивался с 59 (для исходной ПАН-100) до 71-78°.

Оценка транспортных свойств мембран осуществлялась на примере ультраfiltrации водного раствора смаочно-охлаждающей жидкости (2,0% раствор СОЖ ВИТТОЛ-297), рис. 3.

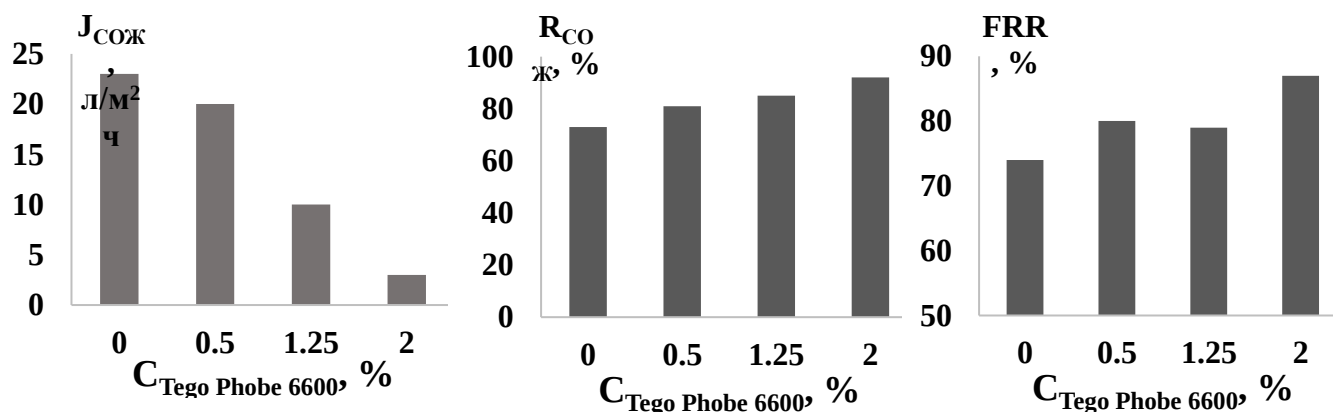


Рисунок 3. Транспортные свойства ПАН мембран, в зависимости от концентрации Tego Phobe 6600

Увеличение концентрации Tego Phobe 6600 в составе модифицирующего раствора приводило к постепенному снижению производительности ПАН мембран ($J_{\text{COЖ}}$). В тоже время гидрофобизация мембран приводила к росту коэффициента задерживания СОЖ ($R_{\text{COЖ}}$) с 72 до 81–92 %, что указывает на более эффективную очистку вод от эмульгированных нефтепродуктов. Модифицированные мембраны характеризовались повышенной устойчивостью к загрязнению: наблюдалось увеличение FRR после фильтрации 2,0 % растворов СОЖ с 74% (ПАН-100) до 80-87 %.

Исследования были выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X21M-009 от 01.07.2021г.).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН

М.В. Грицай, И.В. Фалина, Н.А. Кононенко

Кубанский государственный университет, Краснодар

Целью работы являлось сравнительное исследование пористой структуры и удельной электропроводности сульфокатионитовых мембран в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты. Объектами исследования являлись российские коммерческие сульфокатионитовые мембраны: гомогенная МФ-4СК и гетерогенная МК-40. Для изучения распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в структуре мембран использовался метод эталонной контактной порометрии. Результаты исследования распределения воды по эффективным радиусам пор в мембранах в различной ионной форме, отмытых дистиллированной водой, представлены на рис. 1.

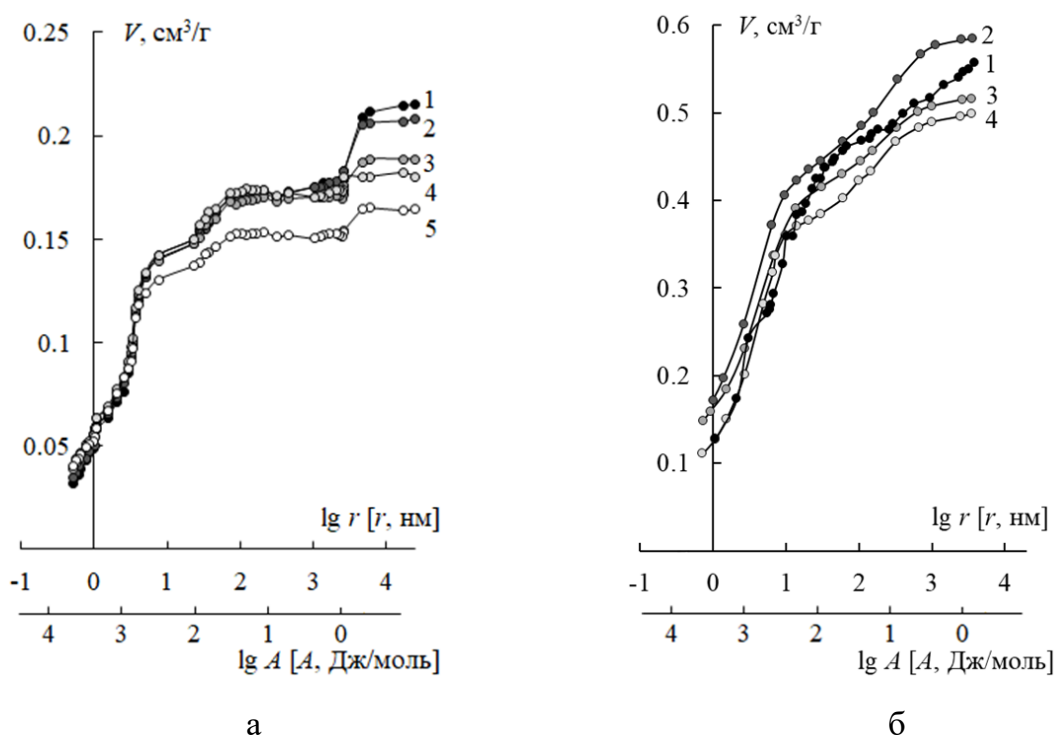


Рис.1. Распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор для мембран МФ-4СК (а) и МК-40 (б) в H^+ (1), Li^+ (2), Na^+ (3), K^+ (4), Cs^+ (5) форме.

Из порометрических кривых был определен суммарный объем пор, заполненных водой (V_0), рассчитаны удельная площадь внутренней поверхности (S) и расстояние между фиксированными ионами (L). Полученные структурные характеристики

мембран представлены в табл. 1. Удельное влагосодержание мембран (n_m) рассчитано из данных контактной эталонной порометрии с учетом обменной емкости мембран.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры сульфокатионитовых мембран в различных ионных формах

Мембрана	Противоион	n_m , (моль H_2O / моль SO_3^-)	V_0 ,	S ,	L , нм
МФ-4СК	H^+	13.6	0.22	175	0.57
	Li^+	13.1	0.21	177	0.57
	Na^+	11.5	0.19	182	0.58
	K^+	10.9	0.18	180	0.57
	Cs^+	9.9	0.16	173	0.56
МК-40	H^+	15.3	0.58	421	0.70
	Li^+	15.8	0.59	526	0.60
	Na^+	13.2	0.52	483	0.58
	K^+	11.9	0.50	416	0.54

Анализ характеристик пористой структуры мембран на перфторированной и полистирольной матрице показал, что для мембраны МК-40 наблюдается закономерное уменьшение общей пористости, удельной площади внутренней поверхности и расстояния между фиксированными ионами при переходе от Li^+ - к K^+ -форме, в то время как для мембраны МФ-4СК закономерность наблюдается только в изменении общей пористости.

Удельная электропроводность мембран (κ_m) определялась в широкой области концентраций растворов электролитов и рассчитывалась на основании измерения активной части импеданса мембраны ртутно-контактным методом. Установлено, что электропроводность гетерогенной мембраны МК-40 в ряду исследованных противоионов уменьшается в ряду $H^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$, как и значения предельной эквивалентной электропроводности этих ионов в растворах электролитов (рис. 2б). В то же время в случае перфторированной мембраны МФ-4СК ее электропроводность уменьшается в ряду: $H^+ > Na^+ > Li^+ > K^+ > Cs^+$. В литературе также отмечается аномально высокая электропроводность гомогенных мембран в растворах хлорида лития [1, 2]. Наиболее вероятной причиной этого является деформация гидратной оболочки катиона лития при его движении по узким каналам перфторированной мембраны. В то

же время гидратная оболочка катионов калия и цезия является жесткой из-за ее малого радиуса, в связи с чем подвижность этих катионов в перфторированной мембране снижается.

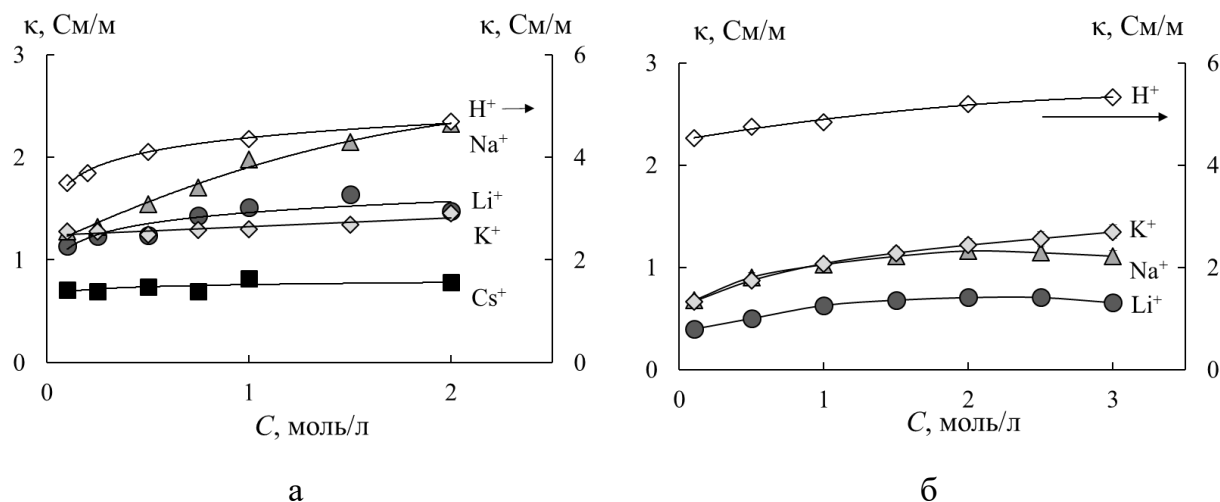


Рис. 2. Концентрационные зависимости электропроводности мембран МФ-4СК (а) и МК-40 (б) в растворах LiCl, NaCl, KCl, CsCl и HCl.

Таким образом, выявлены особенности влияния природы щелочного металла на электропроводность и характеристики пористой структуры гомогенной и гетерогенной сульфокатионитовой мембраны.

Исследование выполнено за счет средств гранта Кубанского научного фонда № Н-21.1/23/21.

Литература:

1. Stenina I.A., Sistat P., Rebrov A.I., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. // Desalination. 2004. V. 170. P. 49.
2. Pourcelly G., Oikonomou A., Gavach C. // J. Electroanalytical Chemistry. 1990. № 287. P. 43.

ГИБРИДНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ПЕРЕНОСА ЭТИЛЕНА В МЕМБРАННОМ КОНТАКТОРЕ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ

Е.А. Грушевенко¹, А.В.Балынин¹, Р.Е.Ашимов^{1,2}, С.Е.Соколов¹, М.Sadeghi³,
С.Д.Баженов¹, А.В. Волков¹

¹ *Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва.*

² *Российский государственный университет нефти и газа им. И.М.Губкина,
Москва.*

³ *Исфаханский технологический университет, Исфахан, Иран*

Применение мембранных контакторов газ-жидкость для задач разделения этан-этилен представляется хорошей альтернативой традиционным энергоемким процессам. Данная работа направлена на разработку новых гидрофобных композиционных мембран с активными переносчиками этилена и демонстрации потенциала их применения в мембранных контакторах газ-жидкость. Селективный слой такой мембраны будет представлять собой гибридную систему: в гидрофобную полимерную матрицу введены активные компоненты (наночастицы серебра). Такие мембраны обеспечат высокую селективность и поток ненасыщенных углеводородов благодаря облегченному транспорту олефинов. В качестве гидрофобной матрицы в данной работе использован полиоктилметилсилоксан (ПОМС).

Синтез ПОМС, подробно представленный в работе [1], был модифицирован таким образом, чтобы происходило образование бездефектной пленки полимера при введении в его матрицу солей серебра. Впервые получены гибридные мембранные материалы на основе полиоктилметилсилоксана (ПОМС) и тетрафторбората серебра с соотношением Si:Ag – 10:0.11 и 10:2.2. Разработанная методика позволяет получать ПОМС, в полимерной матрице которого диспергированы наночастицы серебра с размером кристаллитов 8 нм. Диспергирование серебра в матрице ПОМС подтверждено данными ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентного анализа.

Для оценки влияния добавок серебра на сродство мембраны к этилену была изучена сорбция этана и этилена в полученных гибридных материалах и исходном ПОМС (Рис. 1).

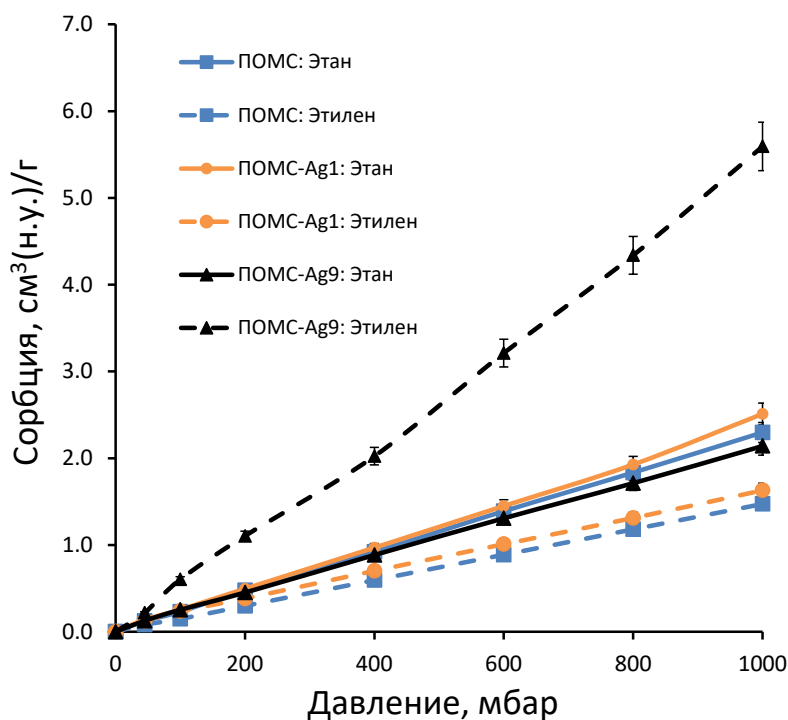


Рис. 1. Изотермы сорбции этана (сплошная линия) и этилена (пунктирная линия) в ПОМС (квадрат), ПОМС-Ag1 (круг) и ПОМС-Ag9 (треугольник) при 35°C.

Данные мембраны сочетают в себе гидрофобность ПОМС и селективность наночастиц серебра по отношению к этилену. Показано, что сорбция этилена при 600 мбар с увеличением содержания серебра от 0 до 9% мас. в ПОМС возрастает в 3.5 раза с $0.89 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{г}$ до $3.212 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{г}$. Более того, происходит инверсия селективности сорбции: ПОМС – 0.64, ПОМС- 9% мас. Ag – 2.45. На основе гибридного материала ПОМС-Ag разработаны композиционные мембраны на плоской и полуволоконной пористых подложках из поливинилиденфторида (ПВДФ) с толщиной селективного слоя 5-10 мкм. Транспортные свойства мембран изучены при разделении бинарной смеси этилен/этан – 20/80 % об. Показано, что при добавлении Ag в матрицу ПОМС наблюдается снижение проницаемости мембраны по этилену, однако увеличивается селективность его выделения: ПОМС – 0,9; ПОМС+0.5% мас. Ag – 1,0; ПОМС+9% Ag – 1,3. Отмечено, что при экспозиции мембраны в токе разделяемой смеси в течение 3х часов в случае гибридных мембран селективность увеличивается до 1,3 (0,5% мас. Ag) и 2,3 (9% мас. Ag).

Тестирование полученных мембран в контакторе газ-жидкость показало, что введение серебра в матрицу ПОМС позволяет интенсифицировать процесс

массопереноса этилена более чем в 1.5 раза [2]. Таким образом, коэффициент массопереноса этилена (отнесенный к толщине мембраны) увеличился на 20%, а селективность выделения этилена удвоилась при введении в матрицу ПОМС 9 мас.% наночастиц Ag. Таким образом, разработанные мембраны Ag9/МФФК имеют большой потенциал для применения в газожидкостных мембранных контакторах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и INSF, номер проекта 20-58-56026. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитического центра глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН».

Литература:

4. Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhtin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V. // *Materials Today Chemistry*. 2021. V. 22. P. 100598.
5. Grushevenko E., Balynin A., Ashimov R., Sokolov S., Legkov S., Bondarenko G., Borisov I., Sadeghi M., Bazhenov S., Volkov A. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 1625.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МЕМБРАННЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

В.Н. Гуркин, Г.Г. Каграманов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

На основании современного представления о процессе селективного массопереноса в мембранном модуле была разработана методика расчета и проектирования мембранных газоразделительных систем. На примере задач разделения воздуха с получением потока, обогащенного кислородом, и очистки технологического газа от диоксида углерода продемонстрированы особенности и преимущества применения данной методики.

Мембранная технология эффективно применяется, как в установках промышленного масштаба – например, синтез аммиака (рекуперация водорода из продувочных и технологических газов), выделение гелия или CO₂ из природного газа, очистка дымовых газов и т.д., так и в портативных и малогабаритных концентраторах кислорода.

Общие закономерности селективного массопереноса, на основе которых и строится процесс мембранного разделения, хорошо известны [1]. Более того, постоянно ведутся работы по совершенствованию их математического описания. Наблюдается тенденция к переходу от использования в математических моделях эмпирических законов к фундаментальным законам, что позволяет повысить точность и универсальность расчетов.

Следствием развития математического аппарата для расчета процессов, лежащих в основе мембранного газоразделения, является и усовершенствование методик проектирования. Причем, становится возможным учесть масштабные особенности проектируемых установок [2, 3], выявить оптимальные режимы работы [4, 5], а также, на основании расчетных моделей, разработать системы для их управления.

В настоящей работе представлены результаты разработки методики расчета мембранных газоразделительных систем и приведены примеры ее использования для таких задач мембранного разделения, как разделение воздуха

с получением в качестве продукта обогащенного кислородом потока и очистка технологического газа от диоксида углерода.

Результатом расчета мембранной газоразделительной системы является набор оптимальных параметров данной системы (мембрана (полимер) – газовая смесь):

- Геометрические характеристики мембранного волокна: длина, внешний и внутренний диаметр, толщина селективного слоя;
- Массогабаритные: тип, длина и диаметр мембранного модуля;
- Параметры процесса: давление и температура;
- Гидродинамический режим и массообменные характеристики.

Особенностью разработанной методики является возможность по результатам расчета сформулировать требования к элементам мембранной системы, в том числе к мембранам, мембранному модулю и установке. Переход к проектированию систем от условий задачи, а не наоборот, является важным этапом развития технологии.

Влияние условий технического задания на оптимальные габариты модуля показаны на примере задачи разделения воздуха с получением обогащенного кислородом потока. Решена и обратная задача, для существующего образца мембранного модуля рассчитан оптимальный режим работы системы на его основе при получении потока с концентрацией кислорода до 50% об.

На примере производства синтеза аммиака продемонстрирован выбор оптимальных параметров системы очистки природного газа от CO_2 , позволяющая снизить эксплуатационные затраты до 60%.

Литература:

1. Дытнерский Ю. И., Брыков В. П., Каграманов Г. Г. // М., Химия, 1991, С. 344;
2. Борисевич, В. Д., Гришаев, Н. Н., Лагунцов, Н. И., & Сулаберидзе, Г. А. // ТОХТ, 1984, Т. 18, №. 1, С. 20;

3. *Ahmad, F., Lau, K. K., Shariff, A. M., & Yeong, Y. F.* //Journal of Membrane Science, 2013, T. 430, C. 44-55;
4. *Kagramanov G. G., Gurkin V. N., Farnosova E. N.* //Membranes and Membrane Technologies, 2020, T. 2, №. 4, C. 244-250;
5. *Castel C., Favre E.* //Journal of Membrane Science, 2018, T. 548, C. 345-357.

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПЛАТИНОЙ МЕМБРАНЫ МФ-4СК НА ЕЕ ПРОВОДЯЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

К.С. Демиденко, Д.С. Кудашова, И.В. Фалина

Кубанский государственный университет, Краснодар

Основным полимером, применяемым в качестве полимерного электролита в водородных топливных элементах, является перфторированная мембрана, которая несмотря на высокую термическую и химическую стабильность подвергается деградации при эксплуатации ТЭ в силу различных причин: снижения набухания, отравления продуктами окисления, химического десульфирования и других. Для предотвращения указанных процессов проводят модифицирование перфторированных мембран различными компонентами. Целью данной работы являлось изучение деградации модифицированных платиной перфторированных мембран при их работе в водородно-воздушном топливном элементе.

В качестве объектов исследования выступали перфторированные мембраны МФ-4СК (ОАО «Пластполимер»), модифицированные платиной в объеме методом насыщения-восстановления. После модифицирования мембраны переводили в H^+ -форму и отмывались водой. Исследование характеристик мембран выполняли сразу после прессования мембранно-электродного блока (МЭБ) и после ресурсных испытаний по протоколу, описанному в [1]. В качестве катализатора выступал коммерческий катализатор Е-ТЕС (40 %Pt). Прессование МЭБ проводили при температуре 130°C и давлении 800 Н/см².

Изучение электрохимических характеристик МЭБ показало, что объемное модифицирование мембраны платиной в объеме приводит к существенному возрастанию удельной мощности, которое, вероятно, обусловлено формированием «самоувлажняющейся» структуры благодаря реакции между водородом и кислородом на частицах платины в мембране.

Выполнено исследование влияния платиновой дисперсии на физико-химические характеристики мембраны. Так, изучение концентрационных зависимостей удельной электропроводности в растворах серной кислоты, которые представлены на Рисунке 1, показало, что после модифицирования она снижается на 10-30 % по сравнению с исходной мембраной. Анализ соотношения объемных долей фаз геля и межгелевого

раствора показал, что для модифицированного платиной образца межгелевый раствор практически отсутствует за счет его вытеснения частицами платины.

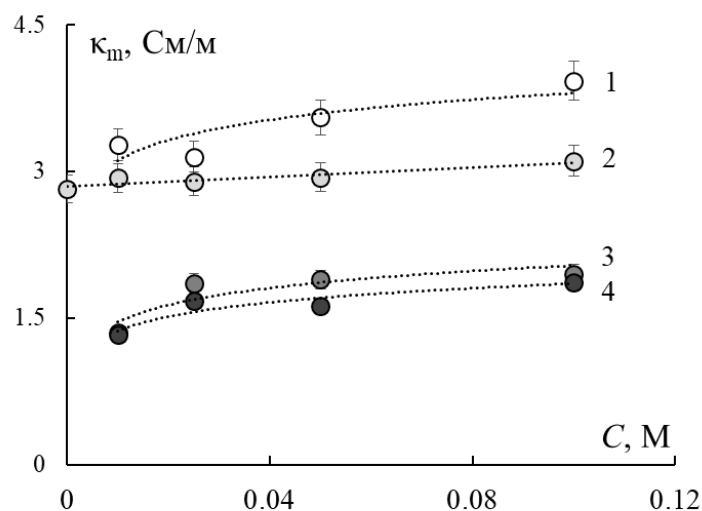


Рисунок 1 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворах серной кислоты: МФ-4СК (1), МФ-4СК/Pt после получения (2), прессования МЭБ (3) и стресс-тестирования (4).

В то же время после прессования электропроводность мембраны принимает значения, сопоставимые с таковыми для немодифицированных образцов после прессования МЭБ [2], то есть наиболее существенное влияние на структуру мембраны оказывает термическое и механическое воздействие на стадии прессования. При этом объемная доля свободного раствора в объеме этих образцов по данным кондуктометрии существенно увеличивается. Данный эффект требует подтверждения с привлечением данных о распределении пор по радиусам.

Исследование выполнено в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-38-90099).

Литература:

- 1 Falina I., Pavlets A., Alekseenko A., Titskaya E., Kononenko N. // Catalysts. 2021. V. 11. Iss. 9. P. 1063.
- 2 Кудашова Д. С., Кононенко Н. А., Бровкина М. А., Фалина И. В. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 29.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ КРЕМНИЯ И КИСЛЫМ ФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ

С.А. Шкирская, Н.А. Кононенко, К.С. Демиденко

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

С целью повышения эффективности ионообменных мембран в низкотемпературных водородных топливных элементах широко используется их модифицирование наночастицами гидратированных оксидов или кислых солей, приводящая к повышению влагосодержания мембран и их протонной проводимости при низкой относительной влажности [1, 2]. Целью работы являлось изучение влияния неорганических допантов на структурные характеристики перфторированных мембран.

В качестве объектов исследования выступали перфторированные мембраны МФ-4СК и Нафийон, модифицированные *in situ* кислым фосфатом циркония (КФЦ) и гидратированным оксидом кремния, соответственно. Структурные характеристики мембран изучали методом эталонной контактной порометрии, позволяющим получить кривые распределения воды по энергиям связи или эффективным радиусам пор [3].

Обнаружено, что модифицирование мембраны Нафийон гидратированным оксидом кремния приводит к образованию расширенной структуры, на что указывают увеличение общего объема воды на 30 %, площади удельной внутренней поверхности на 10 % и объема пор в диапазоне 10-100 нм. Аналогичные закономерности обнаружены при модифицировании мембраны МФ-4СК наночастицами КФЦ. Особенностью КФЦ заключается в том, что данный допант является неорганическим ионообменником, и в результате модифицирования происходит увеличение обменной емкости мембраны более чем в 2 раза. Следствием этого является увеличение количества связанной воды в диапазоне 1 нм, входящей в гидратную оболочку фосфорнокислотных групп. В то же время происходит уменьшение расстояния между фиксированными группами несмотря на увеличение величины площади внутренней удельной поверхности на 30%.

Установлена корреляция между изменением структурных характеристик перфторированных мембран после модифицирования гидратированным оксидом кремния и КФЦ и их транспортными свойствами: удельной электропроводностью,

электроосмотической и диффузионной проницаемостью. Комплексный анализ электротранспортных и структурных свойств модифицированных перфторированных мембран позволяет прогнозировать эффективность их использования в низкотемпературных водородных топливных элементах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>.

Литература:

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. С. 627–643.
2. Yaroslavtsev A., Stenina I. // Mendelev Commun. 2021, 31, 423–432.
3. Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology. Springer-Verlag London, UK, 2014. - 328 p.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ В КОНТЕЙНЕРНОМ ИСПОЛНЕНИИ.

А.В.Тарасов¹, Е.Э.Дерягина¹, С.Б. Масленин¹, А.И. Костин²

^{1.} ЗАО НТЦ "Владипор", г. Владимир

^{2.} ООО "МЕТАКС", г. Москва

Двуокись углерода (CO_2) представляет собой вещество, широко используемое во всех агрегатных состояниях во многих отраслях народного хозяйства. Предлагаемая к рассмотрению установка извлечения двуокиси углерода из различных газовых смесей с использованием мембранной технологии во многом отличается от традиционной абсорбционно-десорбционной технологии. Экологическая чистота этого метода – самое главное её преимущество. Принцип извлечения двуокиси углерода прост и эффективен. Охлажденный и очищенный от пыли и капельной влаги газ, содержащий углекислоту, подается на блок мембранного газоразделения. В ходе процесса прохождения газа через мембраны происходит компонентное разделение газового потока за счет селективной проницаемости мембран. На выходе установки получается газовая смесь, содержащая не менее 98% углекислоты пригодная для дальнейшего получения сжиженного CO_2 . Мембранная часть установки для выделения углекислого газа (CO_2) из газовых смесей состоит из пяти отдельных мембранных блоков с соответствующими средствами обеспечения разделения газовой смеси. Первый блок состоит из воздуходувки К1, с максимальным давлением нагнетания 0,15 МПа, блока мембранного разделения БМР 1 и вакуумного насоса ВН1. Селективность мембраны БМР1 по паре газов CO_2/N_2 должна быть не менее 9. На вход первого блока БМР1 должна подаваться смесь газов, содержащих углекислый газ (CO_2), охлажденная или нагретая до температуры 25-40° С, очищенная от пыли и капельной влаги. При подаче на первый блок БМР1 газовой смеси с содержанием углекислого газа (CO_2) не менее 9% получаем с выхода первого блока БМР1 смесь газов с содержанием углекислого газа не менее 25% об.(рис.1)

через мембрану БМР3 поток поступает на компрессор К4 четвертого блока мембранного разделения БМР4. Селективность мембраны БМР3 по паре газов CO_2/N_2 должна быть не менее 9. Блок мембранного разделения БМР4 необходим для поднятия концентрации углекислого газа до условия конденсации CO_2 . Селективность мембраны БМР4 по паре газов CO_2/N_2 в этом случае должна быть не менее 20. Блок мембранного разделения БМР5 необходим для возврата не проникшего через мембрану БМР2 углекислого газа в технологический процесс и повышения концентрации углекислого газа в смеси на входе в БМР2. Селективность мембраны БМР5 по паре газов CO_2/N_2 должна быть не менее 9. Условиям селективности 9 удовлетворяет мембрана МДК, условиям селективности 20 удовлетворяет мембрана «Изогель». С Выхода МБР4 углекислый газ подается на систему сжижения, содержащую компрессор углекислотный, блок осушки и конденсатор. После конденсатора жидкая двуокись углерода складывается в изотермическую емкость, из которой может подаваться на заправку баллонов, получение сухого льда (в виде блоков или гранул). После извлечения из газовых смесей углекислого газа, образующийся азот (выход «сброс 2») можно закачивать в баллоны для дальнейшего его использования. Углекислотная станция с перечисленным оборудованием изготавливается, комплектуется и проверяется в функциональной зависимости в заводских условиях, монтируется в 40 футовый контейнер и отгружается Заказчику. Заказчику необходимо подготовить площадку для контейнера, подвести трубопровод дыма и подключить электроэнергию, что до минимума сокращает затраты времени и средств на строительно-монтажные работы. Вышеперечисленное оборудование позволяет создавать блочные установки заводской готовности и поставлять их заказчику “под ключ” в максимально короткие сроки.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНЫХ СРЕД

Т.С. Анохина, Е.С. Дмитриева, А.В. Волков

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва, Россия

Одной из самых важных сфер современной промышленности является фармацевтическое производство. Синтез лекарственных препаратов включает от 4 до 20 различных реакций, требующих выделения катализатора из реакционной смеси (в т.ч. для повторного использования), удаление и замену растворителей, концентрирование и выделение целевых и побочных продуктов, а многие стадии синтеза ряда прекурсоров проводятся при температурах 80-250°C. Кроме того, существуют требования к фармацевтическим сточным водам, которые необходимо очищать от остаточных фармацевтических веществ, с целью предотвращения их накопления в окружающей среде. Данные задачи разделения в органическом синтезе и очистки водных фармацевтических стоков могут быть эффективно решены за счет применения баромембранного процесса - нанофильтрации органических и водных сред. Главной проблемой данных процессов является сложность подбора мембранного материала, который обеспечивал бы высокую селективность, хорошую производительность, был устойчивым в разделяемых средах и, в связи с ужесточившимися экологическими требованиями, являлся биоразлагаемым. В связи с этим перспективным материалом, отвечающим данным требованиям, является альгинат натрия.

Альгинат натрия – природный полисахарид, извлекаемый из бурых водорослей. Он является недорогим, биоразлагаемым, нетоксичным и водорастворимым. Известно, что данный полимер является нерастворимым в органических средах, что позволяет применять его для выделения лекарственных препаратов из реакционных сред (этанол, этилкетон и др.) при их производстве. Кроме того, он легко сшивается с помощью катионов

многовалентных металлов или наночастиц серебра, что делает его водонерастворимым и пригодным для очистки сточных вод.

Целью данной работы являлась разработка методов получения нанофильтрационных мембран на основе альгината натрия для выделения веществ, моделирующих лекарственные препараты с молекулярной массой 350–650 г/моль, из органических и водных сред [1].

Для изготовления мембран использовали сочетание методов: осаждение полимера в органических растворителях (ацетон, этанол, толуол и гексан) и сшивку водными растворами CaCl_2 , AlCl_3 , AgNO_3 . Показано, что природа осадителя и его осаждающая способность значительно влияет на транспортные свойства мембран. Проницаемость толуола увеличилась на четыре порядка с уменьшением осаждающей способности нерастворителя: ацетон ($P_{\text{толуол}} = 0,1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) < этанол ($3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) < гексан ($41 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) < толуол ($415 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$).

Показано, что одновременное осаждение и сшивка в водных растворах AlCl_3 или AgNO_3 необходимо использовать при получении альгинатных мембран для высокоселективного выделения фармацевтических соединений из органических сред (Рисунок 1а). Эти мембраны демонстрируют задерживание $R = 90\text{--}93\%$ веществ с $\text{MM} = 626 \text{ г/моль}$ и проницаемостью этанола $P_{\text{EtOH}} = 1.5\text{--}2.5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Для высокоселективного выделения фармацевтических соединений из воды необходимо изменить способ получения мембран. Осаждение в толуоле с последующей сшивкой в водных растворах AlCl_3 или AgNO_3 должны использоваться последовательно вместо одновременного осаждения и сшивания в водных растворах тех же неорганических солей (Рисунок 1б). Проницаемость таких мембран варьировалась от 0.44 до 7.8 $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ в зависимости от сшивающего катиона в альгинате. Отбраковка модельных веществ с $\text{MM} 350$ и 626 г/моль была на уровне 99%. Таким образом, мембраны на основе альгината можно использовать для решения проблем разделения в фармацевтике, например, выделение антибиотиков из их экстрагентов и удаление тех же антибиотиков из водных фармацевтических

стоков, чтобы предотвратить их накопление в окружающей среде и появление резистентных генов и бактерий.

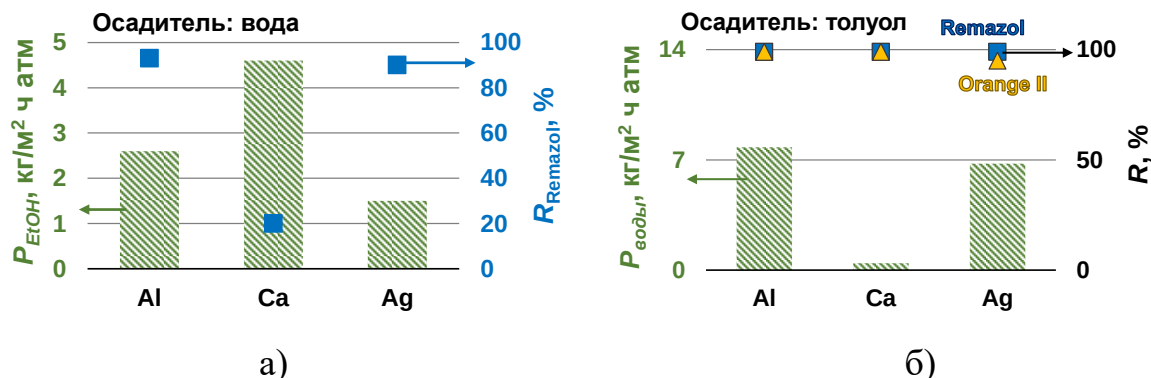


Рисунок 1. Транспортные и разделительные характеристики мембран для выделения фармацевтических соединений из а) органических сред; б) воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (грант МК-3647.2021.4).

Литература:

1. Anokhina, T., Dmitrieva, E., & Volkov, A. (2022). Recovery of Model Pharmaceutical Compounds from Water and Organic Solutions with Alginate-Based Composite Membranes. *Membranes*, 12(2), 235.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ НЕРАСТВОРИМЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИИМИДОВ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ФАРМАЦЕВТИКЕ

Т.С. Анохина¹, И.Л. Борисов¹, Е.С. Дмитриева¹, Д.С. Бахтин¹, А.Л. Диденко^{1,2},
В.В. Кудрявцев^{1,2}, А. В. Волков¹

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

²*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

Быстрый рост численности населения на Земле, увеличение мобильности передвижения и глобализация продемонстрировали уязвимость современного общества перед быстрым, трансграничным распространением новых заболеваний (COVID-19, SARS, грипп H5N1 и H1N1 и др.). В условиях пандемии перед фармацевтической промышленностью стоят задачи увеличения объемов производства новых и существующих лекарственных препаратов. Так, для лечения COVID-19 предложено использовать синтетические препараты – разработанный ранее молнупиравир (компания Merck), а также новый препарат PF-07321332 (компания Pfizer). Синтез данных и аналогичных противовирусных препаратов сопряжен с использованием био- и/или металлоорганических катализаторов, ряда органических растворителей, включает от 4 до 20 различных реакций, требующих выделения катализатора из реакционной смеси (в т.ч. для повторного использования), удаление и замену растворителей, концентрирование и выделение целевых и побочных продуктов, а многие стадии синтеза ряда прекурсоров проводятся при температурах 80-250°C.

Данные задачи разделения в органическом синтезе могут быть эффективно решены за счет применения баромембранных процессов (ультра- и нанофильтрация), в которых малые по размеру молекулы растворителя удаляются через мембрану под действием перепада давления (движущая сила), а более крупные молекулы и частицы целевых компонентов задерживаются мембраной в исходной смеси. Так как мембранная фильтрация является изотермическим процессом без фазовых переходов, то это не только снижает энергозатраты в сравнении с традиционными методами разделения

(дистилляция), но и позволяет выделять термолабильные соединения без их деструкции.

Полиимиды рассматриваются в качестве наиболее перспективной группы полимерных термостойких материалов для решения этой задачи. Существующие промышленные асимметричные полиимидные нанофильтрационные мембраны серии DuraMem (Evonik) получают по растворной технологии методом инверсии фаз (из апротонных растворителей) и последующей сшивкой мембраны для повышения устойчивости в органических растворителях. Однако, число полиимидов, используемых в промышленности и в научных исследованиях, ограничиваются Lenzing P84 (используется в основной части исследований и для промышленных мембран), Matrimid (чаще используется в качестве ультрафильтра/подложки) и PMDA/ODA (предложен для создания пористых подложек).

В настоящей работе был предложен принципиально новый метод формования мембран с использованием нерастворимых полиимидов. Для решения данной амбициозной научной задачи впервые использовали новые растворимые в апротонных растворителях мультиблочные (сегментные) сополи(уретан-имиды) с различной длиной и химической структурой полиимидных и полиуретановых блоков. Полиимиды были химически модифицированы с помощью алифатических полиэфиров (полидиолов), терминированных 2,4-толуиленизоцианатом, с образованием сополи(уретан-имидов). Интерес предлагаемого подхода получения химстойких мембран заключается в том, что блоксополимер включает блоки нерастворимого полиимиды. В то же время, наличие полиуретановых блоков обеспечивает растворимость исходного блоксополимера в органических растворителях, что позволяет формировать на первом этапе асимметричные мембраны методом инверсии фаз. Последующее удаление полиуретановой части путем гидролиза или термолиза окончательно формирует пористую структуру мембраны с матрицей из нерастворимого полиимиды.

Предложенный новый метод получения пористых мембран из нерастворимых термостойких полиимидов через растворимые полимерные прекурсоры – мультиблочные сополи(уретан-имиды) – открывает широкие возможности для дизайна транспортных пор мембран применительно к различным разделительным задачам нано- и ультрафильтрации органических сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 22-19-00831).

DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF PERVAPORATION POLYACRYLONITRILE MEMBRANES MODIFIED WITH TITANIUM DIOXIDE FOR DEHYDRATION

M.E. Dmitrenko^{1,2}, A.I. Kuzminova^{1,2}, A.A. Zolotarev^{1,2}, A.S. Korniak¹, D.A. Markelov^{1,2},
A.V. Penkova^{1,2}

¹*St. Petersburg State University, St. Petersburg*

²*Sirius University, township Sirius*

Pervaporation is one of the promising sustainable membrane methods for separation of liquid mixtures of low molecular weight substances. It is an alternative to traditional separation methods due to its advantages such as eco-friendly nature, low-energy requirements, ease of operation and its ability to separate azeotropic and isomer mixtures, mixtures of close-boiling and thermally unstable substances. The rapid development of this method and active its implementation in various industries require the creation of novel materials and membranes based on them with tailored characteristics. In this work the most commonly used polymer polyacrylonitrile (PAN) was used as membrane matrix due to its advantages as a stability in organic solvents, relatively high chemical and thermal stability, low cost, and high hydrophilicity. Titanium dioxide (TiO₂) was used as a modifier to achieve improved characteristics of PAN membranes.

The effect of the introduction of various TiO₂ content into PAN matrix on structural, physicochemical and transport properties was studied. The structural changes of developed composites and membranes based on them were investigated by spectroscopic (FTIR and NMR) and microscopic (SEM and AFM) methods. The physicochemical characteristics of the obtained PAN-based membranes were studied by swelling experiments, thermogravimetric analysis, and contact angle measurements. The PAN-based membranes were evaluated in pervaporation dehydration of isopropanol. It was shown that the introduction of TiO₂ nanoparticles into the PAN membrane led to an increase in the permeation flux in pervaporation dehydration of isopropanol, which was especially important for the application in post-purification of water streams from organic substances.

Acknowledgements

This work is supported by RFBR, Sirius University, JSC Russian Railways and Educational Fund “Talent and success”, project number 20-38-51022. The experimental work of this study was facilitated by the equipment from the Resource Centre of Geomodel,

Chemical Analysis and Materials Research Centre, Centre for X-ray Diffraction Methods, Magnetic Resonance Research Centre, Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials, Nanophotonics Centre, Cryogenic department, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre and the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology at the St. Petersburg State University.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН МК-40 С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПОЛИЭТИЛЕНА В РАСТВОРЕ NaCl

¹Давыдов Д.В., ¹Бут А.Ю., ¹Ачох А.Р., ¹Заболоцкий В.И., ²Васильева В.И.

¹ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар,

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

С помощью установки с вращающимся мембранным диском изучены вольтамперные характеристики сульфокатионитовых мембран МК-40 с различным содержанием полиэтилена в растворе 0.01 М NaCl. Определены значения предельной плотности тока от доли полиэтилена в составе исследуемых катионообменных мембран МК-40.

В последнее время идея поверхностной оптимизации ионообменных мембран для увеличения сверхпредельного массопереноса за счет развития гетероэлектроконвекции интенсивно развивается [1, 2]. Одним из способов получения мембран с доминирующим электроконвективным механизмом переноса ионов является оптимизация поверхности коммерческих гетерогенных мембран известных марок изменением технологии их изготовления, например, путем варьирования степени дисперсности ионообменника или изменения объемного соотношения ионообменника и инертного связующего.

Объектом исследования явились экспериментальные гетерогенные сульфокатионитовые мембраны МК-40 с содержанием полиэтилена 31%, 33%, 35%, 40% и 45%. Мембраны были изготовлены на предприятии ООО «ИП «Щекиноазот». Исследование вольтамперных характеристик (ВАХ) мембран проводилось на установке с вращающимся мембранным диском (ВМД) с возможностью задания постоянной толщины диффузионного слоя. Скорости вращения ВМД варьировались в пределах от 50 до 400 об/мин в растворе 0.01 М NaCl.

На рисунке 1 представлены общий вид ВАХ образцов мембран МК-40 с содержанием инертного связующего 31% в 0.01 М NaCl при различной скорости вращения мембранного диска. На рисунке 2 представлена зависимость величины предельного тока от корня квадратного угловой скорости вращения мембранного диска для всех исследуемых образцов мембран.

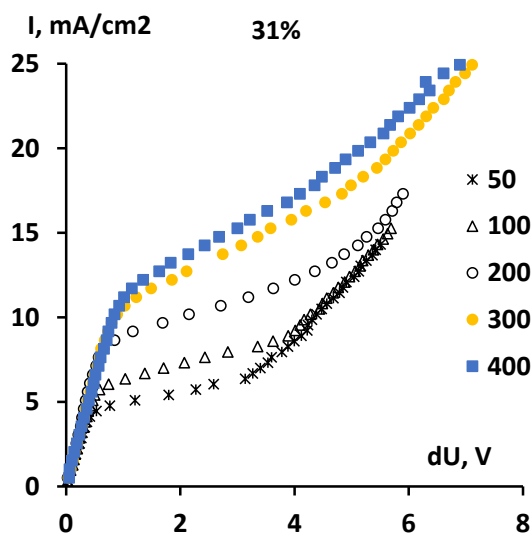


Рисунок 1 – Общие ВАХ мембран с содержанием полиэтилена 31% в 0.01 М NaCl при различной скорости вращения диска.

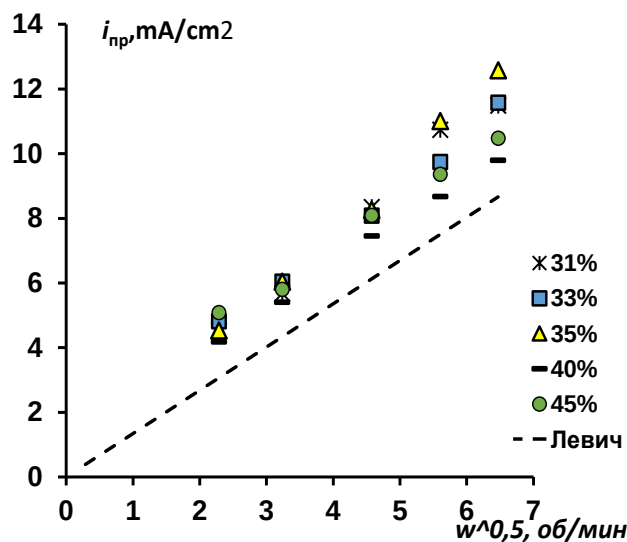


Рисунок 2 – Зависимость общего предельного тока мембран с разным содержанием полиэтилена от корня квадратного угловой скорости вращения мембранного диска в 0,01 М NaCl.

Пунктир расчет по теории Левича, точки – экспериментальные данные.

Из полученных экспериментальных данных видно, что при малых значениях скорости вращения ВМД предельные токи у мембран с разным содержанием полиэтилена практически одинаковы. Однако, при увеличении скорости вращения ВМД, когда толщина диффузионного слоя уменьшается, мембраны с наименьшим содержанием инертного связующего характеризуются большей величиной предельного тока в сравнении с мембранами с большей долей полиэтилена. Возможно, это связано с тем, что сульфокатионитовые мембраны с меньшим содержанием полиэтилена имеют оптимальное расположение проводящих и непроводящих участков, которое позволяет интенсифицировать эффект электроконвекции.

На рисунке 3 представлена зависимость величины длины плато предельного тока ВАХ от скорости вращения мембранного диска исследуемых мембран.

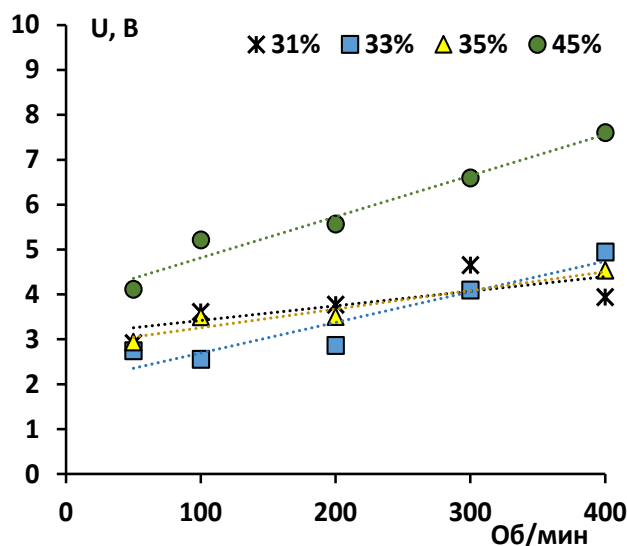


Рисунок 3 – Зависимость величины длины плато предельного тока от скорости вращения ВМД с различной долей полиэтилена в мембранах МК-40 в растворе 0,01 М NaCl.

Установлено, что для мембран с содержанием полиэтилена 31%, 33% и 35% величины длины плато предельного тока близки. При увеличении содержания полиэтилена в составе мембран происходит увеличение длины плато предельного тока, что свидетельствует о наступлении режима электроконвективного переноса при больших значениях потенциала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Литература

1. Nikonenko V.V., Pismenskaya, N.D., Belova, E.I., Sistat, P., Huguet, P., Pourcelly, G., Larchet, C. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010. V. 160. P. 101– 123.
2. Khodabakhshi A.R., Madaeni S.S., Hosseini S.M. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. V. 49. 18. P. 8477 – 8487.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО TiO_2

А.А. Золотарев^{1,2}; Ю.М. Лощина¹; М.Е. Дмитренко^{1,2}; А.И. Кузьмина^{1,2}, А.В.
Пенькова^{1,2}

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург,*

²*Университет «Сириус», пгт. Сириус.*

Первапорация является одним из наиболее активно развивающихся мембранных процессов, относящихся к процессам устойчивого развития. С помощью данного метода в промышленности реализуется простое, эффективное и экологичное разделение жидких смесей низкомолекулярных веществ. Кроме того, первапорация позволяет проводить разделение азеотропных смесей без использования каких-либо дополнительных реагентов, что невозможно при использовании традиционных методов (дистилляции, ректификации и др.). Быстрое развитие первапорации требует разработки полимерных мембран с заданными транспортными характеристиками, что может быть достигнуто модификацией известных полимеров наночастицами.

Целью настоящей работы является разработка новых эффективных первапорационных мембран на основе полифениленизофталамида (ПА), обладающих заданными транспортными и адгезионными характеристиками, за счет их модификации диоксидом титана (TiO_2), который является наиболее часто используемым компонентом фотокаталитических мембран благодаря его химической и термической стабильности, низкой стоимости и отличного выхода при разложении органических загрязнителей, а также исследование структурных, физико-химических и транспортных характеристик мембран.

Были подобраны оптимальные условия приготовления полимерных композитов (состав, способ смешения полимера и модификатора и др.), а также приготовлены первапорационные мембраны на их основе. Физико-химические и структурные свойства разработанных мембран ПА/ TiO_2 исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, а также измерениями краевых углов и степени набухания. Транспортные характеристики разработанных мембран исследовали в процессе первапорационного разделения азеотропной смеси метанол/толуол (72/28 масс. %). Было показано, что введение TiO_2 в полимерную матрицу приводит к значительному улучшению транспортных свойств мембран на основе полифениленизофталамида (ПА).

Благодарности:

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Университета «Сириус», ОАО «РЖД» и Образовательного фонда «Талант и успех», проект № 20-38-51022. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Криогенный отдел, Геомодель, Магнитно-резонансные методы исследования, Инновационные технологии композитных наноматериалов, Рентгенодифракционные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ

ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА/ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫМИ ФУЛЛЕРЕНА

А.А. Золотарев; М.Е. Дмитренко; А.И. Кузьмина; А.С. Корняк; А.В. Пенькова

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург,

Одним из наиболее широко применяемых процессов для разделения низкомолекулярных компонентов является первапорация – мембранный процесс, позволяющий эффективно, экономично и экологично разделять азеотропные смеси. Данный метод нашёл активное применение для дегидратации органических растворителей, в частности, для дегидратации спиртов, в связи с их большой востребованностью для ряда областей промышленности (производства косметических, чистящих и дезинфицирующих средств, применения в качестве альтернативных видов топлива и др.). Для решения данной задачи разделения с целью увеличения эффективности процесса первапорации в промышленности необходимо использовать мембраны с заданными характеристиками (селективность, производительность), которые могут быть получены путем смешения различных органических и неорганических компонентов (полимеров, наночастиц и др.), обладающих определённой функциональностью.

В рамках работы были разработаны новые мембраны на основе смеси полимеров гидроксипропилцеллюлозы (ГЭЦ) и поливинилового спирта (ПВС), модифицированной водорастворимыми производными фуллерена (фуллеренолом, карбоксифуллереном, производным фуллерена с L-аргинином) с целью увеличения их эффективности в процессе первапорационной дегидратации спиртов. Структура и физико-химические свойства полученных мембран были исследованы с помощью методов спектроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, термогравиметрического анализа, измерений краевого угла и степени набухания. Транспортные характеристики разработанных мембран были оценены в процессе первапорации для дегидратации изопропилового спирта в широком концентрационном диапазоне. Было продемонстрировано, что введение водорастворимых производных фуллерена в ГЭЦ/ПВС матрицу приводит к существенному улучшению транспортных характеристик мембран.

Благодарности:

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда [грант № 20-79-10064].
Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Криогенный отдел, Геомодель, Магнитно-резонансные методы исследования, Инновационные технологии композитных наноматериалов, Рентгенодифракционные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРО- МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

С.И. Ильина, Л.В. Равичев, В.И. Быков, В.Я. Логинов, А.А. Свитцов,
А.А. Титов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Электродиализ является одним из электро-массообменных процессов, то есть движущими силами при его протекании являются разность электрических потенциалов и разность концентраций. Многообразие факторов, влияющих на протекание электродиализного разделения, усложняет задачу создания математического описания. В связи с этим были рассмотрены различные подходы к описанию различных сопряженных процессов, из которых был выделен способ, основанный на описании с помощью критериев подобия.

В основе описания лежат базовые дифференциальные уравнения Навье-Стокса, Фурье-Кирхгофа и конвективной диффузии, которые служат базой для получения критериев гидродинамического, теплового и диффузионного подобия. Методы получения этих уравнений могут быть различны. Одним из методов является преобразование уравнения переноса субстанции. Так как заряд является одним из видов субстанции, то, соответственно, данное уравнение может быть применимо и для его переноса.

Для вывода уравнения переноса заряда потенциалом переноса принимается плотность заряда:

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} = -\operatorname{div} \vec{J}_q + \gamma_q, \quad (1)$$

где ρ_v – плотность заряда, [Кл/м³]; γ_q – индуктивная составляющая, [Кл/м³·с].

Проведя математические преобразования по аналогии с другими уравнениями переноса можно записать:

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} + \operatorname{div} \bar{\omega} \rho_v = b \operatorname{div} \operatorname{grad} \rho_v \quad (2)$$

где $\frac{\sigma}{c_{m\rho}} = b$ – «коэффициент зарядопроводности», названный по аналогии с коэффициентом температуропроводности.

Если поток неразрывен ($\operatorname{div} \bar{\omega} = 0$):

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} + \omega_x \frac{\partial \rho_v}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial \rho_v}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial \rho_v}{\partial z} = \frac{\sigma}{c_{m\rho}} \nabla^2 \rho_v \quad (3)$$

Полученное уравнение фактически можно назвать уравнением конвективной электропроводности, которое выражает в общем виде распределение плотности заряда в движущемся потоке.

Так как плотность тока ρ_v зависит от напряжения, то можно сделать вывод, что слагаемое $\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau}$, включающее частную производную напряжения по времени $\frac{\partial U}{\partial \tau}$, характеризует параметры переменного тока.

Из полученного уравнения (3) можно получить критерии электрического подобия, подобные теплообменным критериям Пекле и Прандтля. Тогда электрический критерий Пекле можно выразить как:

$$\frac{b\rho_v}{l^2} \sim \frac{\omega\rho_v}{l} \Rightarrow \frac{\omega\rho_v \cdot l^2}{l \cdot b\rho_v} = \frac{\omega l}{b} = Pe_q, \quad (4)$$

где l – характерный линейный размер, [м].

Электрический критерий Прандтля выражается как отношение критерия Пекле к критерию Рейнольдса:

$$Pr_q = Pe_q / Re = \frac{\omega l}{b} \cdot \frac{\mu}{\omega l \rho} = \frac{\mu}{b\rho} = \frac{\mu c_m \rho}{\sigma \rho} = \frac{\mu c_m}{\sigma}, \quad (5)$$

Получив электрические критерии подобия, можно получить и критерий Нуссельта для электромассообменных процессов. Перенос вещества в электродиализном аппарате будет описываться как переносом вещества за счет градиента концентрации, так и переносом вещества за счет разности потенциалов, а также отношением рабочей плотности тока к предельной $i/i_{\text{пр}}$ и геометрическими параметрами аппарата l/d . Также этот подход будет учитывать гидродинамику потока в канале и тепловые характеристики процесса. Кроме этого, данный метод позволяет учитывать изменение различных параметров во времени.

$$Nu_D = Sh = f \left(Fo, Fo_q, Fo_D, Re, Pr, Pr_q, Pr_D, i/i_{\text{пр}}, l/d, \dots \right) \quad (6)$$

Нужно отметить, что критерий Нуссельта определяется по эмпирическим формулам с коэффициентами, находящимися по экспериментальным данным.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СРЕД МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

А.В. Лойко¹, А.Н. Ильяшенко¹, А.М. Бланко-Педрахон², Г.Г. Каграманов²

¹ООО «Группа 7», Москва

² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва

Целью данной работы являются разработка и создание технологических решений, процессов и установок мембранного разделения жидких и газовых смесей.

В нашем распоряжении имеются более 15 лабораторных установок для изучения различных процессов водоподготовки (коагуляция, флотация, микро-, ультра-, нанофильтрация, обратный осмос, мембранная дегазация и т.д.) и газоразделения. Для определения оптимальных условий эксплуатации выбранной технологии проектируются и изготавливаются лабораторные, пилотные и промышленные установки.

В разработку проекта входят ряд этапов: обследование; подготовка исходных данных; ТЭО; предпроектные исследования (НИР, НИОКР); рабочее проектирование. Наша компания совместно с РХТУ имени Д.И. Менделеева и ООО «Мембраника» принимала участие в разработке и создании таких проектов, как подготовка особочистой воды для заливки льда; получение сверхчистой воды для отечественных газотурбинных установок с помощью процессов мембранной технологии, например: обратного осмоса для ТЭЦ (Калужский Турбинный завод) и электродеионизации (Крым, г. Саки); внедрение собственных разработок ультрафильтрационных мембран для нужд энергетики; создание технологии газоразделительных мембран для систем так называемого «нейтрального» газа (разделение воздуха с получением, в качестве целевого продукта, обогащенного азотом газового потока) с последующим использованием в авиации (НПО «Гелиймаш»); получение сверхчистой воды для предприятия Гознака РФ (Московский Монетный Двор); создание пилотных установок для выделения гелия из природного газа; опреснение морской воды,

очистка подтоварных вод (для парогенерации в технологии добычи сверхвязких нефтей); старт разработок технологий для производства мембран для искусственной почки, искусственного легкого (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Проведены пилотные испытания технологии по очистке попутно-добываемой воды нефтедобычи на Ашальчинском нефтяном месторождении (республика Татарстан), очистки водных стоков от тяжелых металлов. Разрабатывается технология регенерации воздушных и жидких сред космических аппаратов и станций.

В дальнейшем разработанные пилотные установки могут быть масштабированы для промышленных установок любой производительности (мощности).

ТЕРМОГРАДИЕНТНЫЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СОЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Д.О.Калмыков¹; Г.С.Голубев¹; С.В.Макаев¹; Т.Хе²; С.Гош³; Л-Э де Кок⁴;

А.М.Бернардес⁵, А.В.Волков¹

¹*ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

²*Шанхайский институт перспективных исследований, Шанхай*

³*CSIR-Центральный научно-исследовательский институт стекла и керамики,
Калькутта*

⁴*Южно-Африканский университет, Флорида*

⁵*Федеральный университет Риу-Гранди-ду-Сул, Порту-Алегри*

Мембранная дистилляция (МД) становится всё более востребованной в качестве альтернативы обратному осмосу и дистилляции при очистке сточных и грунтовых вод. МД можно проводить при низких рабочих температурах, что позволяет использовать возобновляемые источники энергии. Также в отличие от баромембранных процессов, МД протекает при атмосферном, либо пониженном давлении. К недостаткам мембранной дистилляции можно отнести значительные теплотери, наличие температурной и концентрационной поляризации на границе с мембраной, смачивание пор и загрязнение мембран при контакте с обрабатываемым раствором.

В рамках работы был предложен и апробирован новый термоградиентный способ концентрирования растворенных солей – пленочная дистилляция с пористой конденсирующей поверхностью (ПД-ПКП). В данном методе разделяемая смесь с высоким солесодержанием не контактирует с пористой мембраной, а отделена от нее воздушным зазором и свободно течет в мембранном модуле в виде тонкой пленки жидкости. Вода испаряется с поверхности пленки в воздушный зазор, а поверхностью конденсации является пористая мембрана. Конденсат проходит через пористую мембрану и удаляется из мембранного модуля с потоком хладагента, состоящего из сконденсированного пермеата.

Основными исследуемыми объектами были сточные воды (содержащие CuSO_4 , NiSO_4 и FeCl_3) и грунтовые воды, обогащённые LiCl . В качестве модельных растворов сточных вод применяли водные растворы однокомпонентного солевого состава CuSO_4 (5 г/кг) и NiSO_4 (5 г/кг), трехкомпонентные водные растворы CuSO_4 (5 г/кг)– FeCl_3 (1 г/кг), NiSO_4 (5 г/кг)– FeCl_3 (1 г/кг). В качестве модельного раствора грунтовых вод применялся трёхкомпонентный водный раствор NaCl (190 г/кг)– LiCl (2.3 г/кг)

Экспериментально были получены результаты по влиянию температуры разделяемого раствора (60-80°C) и хладагента (10-20°C) на производительность процесса концентрирования многокомпонентных водно-солевых растворов. Ширина воздушного зазора ограничивалась толщиной водяной плёнки и рассматривалась от 2 мм. При этом при увеличении толщины воздушного зазора производительность модуля снижалась. При разнице температур испаряющей поверхности и мембранной конденсирующей поверхности (70 °C) были достигнуты значения потока воды более 10 кг/м²·ч.

Для возможности создания полноценной производственной установки была разработана методика проведения процесса мембранной кристаллизации путем комбинации стадии концентрирования рассолов с помощью ПД-ПКП, кристаллизации солей и экстракции ценного компонента из насыщенного раствора.

Для определения эффективности метода ПД-ПКП относительно МД-ПКП при работе подобной установки было проведено моделирование процесса концентрирования литийсодержащих грунтовых вод с последующей экстракцией ионов лития. Моделирование проводилось в среде Simulink/MATLAB (более подробно принцип моделирования и структура модели описывались ранее в работе [1]). Моделировалось два месяца стабильной работы системы. Иллюстрация работы модели представлена на рис. 1. Параметры МД-ПКП модуля брались из статьи [1].

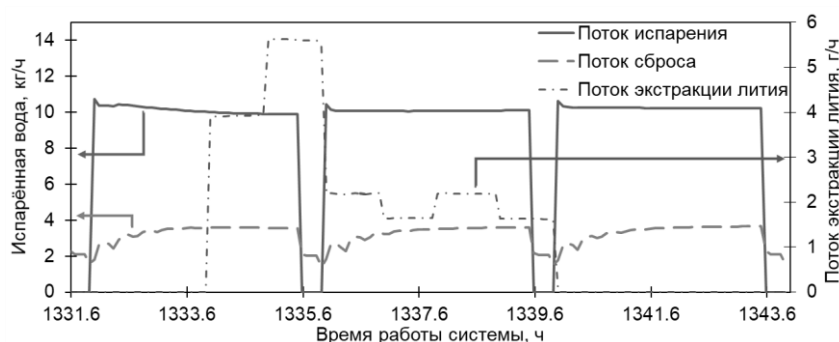


Рис. 1. Значение потоков испарения, сброса и экстракции при работе системы в стационарном режиме. Режим моделирования: два месяца работы после выхода на стационарный режим, концентрирование Li⁺ до 5 г/кг, температура хладагента 15°C, площадь испарителя 2.5 м².

Результаты моделирования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты моделирования для мембранной дистилляции с воздушным зазором и плёночной мембранной дистилляции. Условия моделирования: T_{нагрева} = 60 °C, S = 2.5 м², C(Li⁺) = 2.3 г/кг, доля экстрагируемого Li⁺ = 90%, два месяца после выхода на режим.

Тип дистилляции	Два месяца работы в режиме

	Извлечённый литий, кг	Испарённая вода, кг	Осаждённая соль, кг	Масса раствора, проведённого через экстрактор, кг
<i>ПД-ПКП</i>	4.2	17063	6074	2217
<i>МД-ПКП</i>	1.4	2996	1068	650

Результаты наглядно показывают, что производственная мощность установок с плёночной дистилляцией превосходит системы мембранной дистилляции. При этом в мембранных дистилляционных системах также существует необходимость в постоянной замене засоряющихся мембран. Так, для описанного выше случая потребовалось бы заменить мембраны четыре раза.

Для описания процесса ПД-МК была разработана математическая модель сопряжённого тепло- и массопереноса в термоградиентном мембранном модуле с учётом влияния гидродинамических условий в каналах, вклада мембраны в общее сопротивление массопереносу, и физико-химических свойств раствора. Сравнение результатов расчёта с экспериментальными данными показало хорошее совпадение величин удельной производительности термоградиентного мембранного модуля для двух различных температур конденсирующей поверхности. Применительно к температуре горячего (40-100°C) и холодного (10-60°C) контуров энергоемкость и тепловой КПД процесса ПД-МК находились в пределах 2,7-3,2 МДж/кг и выше 97%, соответственно.

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 18-58-80031 и № 20-58-53038.

Литература

1. Kalmykov D., Makaev S., Golubev G., Ereemeev I., Vasilevsky V., Song J., He T., Volkov A. Operation of Three-Stage Process of Lithium Recovery from Geothermal Brine: Simulation//Membranes, 2021, Vol. 11, No. 3, P. 175.

УДАЛЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ СОЛЕЙ ИЗ АМИНОВЫХ АБСОРБЕНТОВ CO₂ МЕТОДОМ ПЕРСТРАКЦИИ

Д.О.Калмыков, М.И.Костяная, Д.С.Бахтин, А.А.Юшкин, С.А.Легков, С.Д.Баженов
ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Одной из проблем процессов очистки технологических газов от кислых примесей (диоксид углерода, сероводород) с применением абсорбентов на основе водных растворов алканоламинов является их деградация с образованием термостабильных солей (ТСС), необратимо связывающих свободный алканоламин и обладающих коррозионной активностью. В данной работе предложен перстракционный (мембранно-экстракционный) метод извлечения ТСС из абсорбента на основе моноэтаноламина с применением промышленных мембран из полипропилена и поливинилиденфторида, промышленных ионообменных мембран МА-41 и лабораторных образцов мембран из полисульфона. Методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что образцы мембран совместимы (химически и морфологически устойчивы при выдерживании образцов в течение не менее 600 ч) как с модельным абсорбентом (30% масс. водный раствор МЭА), так и с компонентами селективного экстрагента (1-октанол и хлорид метилтриоктиламмония). При исследовании изменения размеров пор мембран показано, что размер пор мембран из полипропилена уменьшается с 250 нм до 150-170 нм при длительном контакте с хлоридом метилтриоктиламмония и раствором моноэтаноламина, в то время как мембраны из полисульфона и поливинилиденфторида устойчивы во всех исследованных средах. Продемонстрирована принципиальная возможность осуществления перстракционного извлечения ТСС из алканоламиновых абсорбентов на примере переноса формиат-аниона из 30% масс. водного раствора моноэтаноламина при отсутствии прямого диспергирования фаз и образования эмульсии. Показано, что максимальную эффективность среди исследованных мембран демонстрируют мембраны из поливинилиденфторида. В данном случае достигается 50% извлечение муравьиной кислоты из модельного абсорбента за 18 ч эксперимента. Таким образом, дальнейшая интенсификация процесса возможна при использовании половолоконных мембран из данного материала. Реализация процесса позволяет селективно извлечь анионы ТСС при отсутствии прямого смешения абсорбента и экстрагента без необходимости последующего расслоения фаз.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации, № МК-4659.2021.4. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

ИЗМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОСЛОЙНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОМ ПОСЛЕ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ПРОРАБОТКИ ПОД ТОКОМ

К.А. Цыгурина¹, В.В. Сарапулова¹, К.В. Солонченко¹, Е.В. Кириченко²,

К.А. Кириченко¹

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар*

²*Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина, Краснодар*

Метод послойной (layer-by-layer) сборки системы слоев полимеров с чередующимися знаками зарядов фиксированных групп используется для повышения селективности материалов по отношению к однозарядным ионам по сравнению с полизарядными. Существуют работы, демонстрирующие сильное негативное влияние дефектов покрытия на достигаемую селективность. В ходе электродиализа на сформированное покрытие действуют различные факторы, такие как электрические поля, тангенциальное течение жидкости, повышенная температура, а также, в некоторых случаях, сдвиг рН, которые могут нарушить непрерывность слоев в системе. Следовательно, для оценки целесообразности послойной модификации мембран, предназначенных для промышленного применения в процессах электродиализного разделения растворов интерес представляет определение сохранности покрытия в ходе эксплуатации.

Мы сообщаем разницу электропроводности, предельной плотности тока и длины плато вольтамперных характеристик послойно модифицированных мембран, зарегистрированных непосредственно после подготовки мембран и после регистрации вольтамперной характеристики и хронопотенциограмм.

В качестве подложки была взята гетерогенная ИОМ МК-40 производства Щекиноазот. Предварительно мембраны были уравновешены с 0.02 М раствором NaCl путем погружения в растворы снижающейся концентрации (образец обозначен как МК-40). Затем некоторые мембраны были извлечены из раствора, с ее поверхности была удалена капельная влага и мембрана была закреплена внутри чашки Петри с помощью клейкой ленты таким образом, что площадь свободной поверхности превышала площадь поляризуемого окна электродиализной установки. На свободную поверхность наносили 7.2% дисперсию ЛФ-4СК в изопропиловом спирте, затем мембрану оставляли на воздухе (температура 25°C) для испарения растворителя и отверждения

слоя (образец обозначен как МК-40+1). Этот слой был включен для обеспечения химической и электрической однородности поверхности. После нанесения слоя ЛФ-4СК для некоторых мембран в чашку заливали 100 мл раствора полиаллиламина в воде концентрацией 1 г/л и оставляли на 30 мин для протекания адсорбции, затем раствор сливали и чашку двукратно промывали дистиллированной водой. После этого для некоторых мембран в чашку заливали 100 мл полистиролсульфоната натрия концентрацией 1 г/л, процедуру повторяли аналогично шагу с полиаллиламином, затем чашку снова промывали и повторяли шаг нанесения полиаллиламина (образец обозначен как МК-40+4).

Когда для образца завершалась процедура модифицирования, его уравнивали с 0.02 М раствором NaCl.

Вольтамперные характеристики и хронопотенциограммы были зарегистрированы в 0.01 М растворе NaCl с помощью лабораторной проточной четырёхкамерной ячейки. Она содержала два поляризующих платиновых и два измерительных хлорсеребряных электрода, соединенных с вмонтированными в рамки ячейки капиллярами Луггина-Габера. Поляризуемая площадь составляла 2×2 см², межмембранное расстояние 0.65 см, рассчитанная по уравнению Левека теоретическая предельная плотность тока составляла 1.93 мА/см².

Вольтамперные характеристики регистрировали в гальванодинамическом режиме в диапазоне плотностей тока 0-6.2 мА/см² (0-3.2 теоретических предельных токов), время регистрации каждой вольтамперной характеристики составляло 45 мин. Хронопотенциограммы регистрировали при плотностях тока, равных 0.75, 1.00, 1.25, 1.50 и 1.75 теоретических предельных, время наложения тока для каждой из них составляло 10 мин. Измерения начинались со стартовой вольтамперной характеристики, затем следовали хронопотенциограммы по возрастанию плотности поляризующего тока, затем следовала заключительная вольтамперная характеристика.

Результаты выполненного графическим методом определения электрического сопротивления, предельной плотности тока и длины плато для всех исследованных мембран приведены в таблице.

Таблица 1. Электрические сопротивления, предельные плотности тока и длины плато стартовых и заключительных вольтамперных характеристик мембран МК-40, МК-40+1 и МК-40+4. Измерения проводились в 0.02 М растворе NaCl.

Параметр	МК-40	МК-40+1	МК-40+4
$R_{\text{старт}}, \text{ Ом}$	7.2	6.8	7.2
$R_{\text{закл}}, \text{ Ом}$	9.7	8.9	6.5
$i_{\text{старт}}, \text{ мА/см}^2$	1.85	2.15	2.12
$i_{\text{закл}}, \text{ мА/см}^2$	1.86	2.12	2.12
$\Delta\varphi_{\text{старт}}, \text{ В}$	1.1	1.0	0.9
$\Delta\varphi_{\text{закл}}, \text{ В}$	1.2	1.0	0.9

Изменения сопротивления, наблюдаемые в том числе и для образцов сравнения, вероятно связаны с высокой погрешностью разностного метода определения электрических сопротивлений в выбранном диапазоне концентраций. На основании приведенных данных о предельной плотности тока и длине плато можно заключить, что кратковременная эксплуатация послойно модифицированных мембран не приводит к такому изменению характеристик, которое возможно обнаружить путем анализа вольтамперных характеристик. Интерес представляет как проверка этого наблюдения с помощью других методов (таких, как сканирующая электронная микроскопия) и проведение сравнения после более длительной эксплуатации.

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-29-20083

КАПСУЛЬНЫЕ ФИЛЬТРЫ НА ОСНОВЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Астахова А.Ю.¹, И.М.Колганов², П.Г.Царин², О.М. Лопатина^{3,1}, Астахов Е.Ю.²,
С.В. Ульрих¹

¹ ООО «Экспресс-Эко-Фильтр», Обнинск

² ООО «НПП Эко-Фильтр», Обнинск

³ НИЯУ МИФИ, Москва

В настоящее время на территории Российской Федерации производство фармацевтических препаратов должно осуществляться в соответствии с Правилами надлежащей производственной практики (GMP), утвержденными Минпромторгом РФ и Евразийской экономической комиссией.

ООО «Экспресс-Эко-Фильтр» начало производство капсульных фильтров 2 года назад. Фильтры-капсулы имеют неразъемный полипропиленовый корпус, в который может помещаться гофрированный фильтроэлемент с площадью фильтрации от 0,13 до 0,7 м². Концевые детали у фильтр-капсул изготавливаются в виде штуцеров под шланги различных диаметров, резьбовое присоединение или под быстросъемный хомут типа Tri-Clamp.

К основным преимуществам капсульных фильтрационных систем можно отнести: возможность использования без установки стального фильтродержателя, отсутствие длительных отмывок, экономичность процесса фильтрации (благодаря подбору необходимой производительности, размера пор и комбинации материалов), широкую химическую совместимость, отсутствие адгезивных, связующих или поверхностно-активных веществ, способность выдерживать многократное автоклавирование и другие.

В качестве фильтрующего материала для фильтр-капсул возможно использование различных микрофильтрационных мембран:

- из полиэфирсульфона с размерами пор от 0,1 до 0,65 мкм;
- из полиамида (найлона 6,6) с размерами пор 0,2 и 0,45 мкм;
- из ПТФЭ с размерами пор от 0,2 до 5 мкм;

Для мембран с размерами пор 0,2 и 0,45 мкм подтверждена высокая задерживающая способность по частицам латекса соответствующих размеров.

Образцы капсульных фильтров были испытаны на пропускную способность, определены критерии целостности (по величинам диффузионного потока и давления точки пузырька) и пределы термической устойчивости при стерилизации паром.

В таблицах 1 и 2 приведены характеристики капсульных фильтров с эффективной площадью фильтрации 0,13 м² на основе гидрофобных и гидрофильных мембран, соответственно, с размерами пор 0,2 мкм.

Таблица 1. Характеристики капсульных фильтров с гидрофобной микрофильтрационной мембраной из политетрафторэтилена с размером пор 0,2 мкм.

Производительность по воздуху, м ³ /(ч·кПа)	Давление точки пузырька, бар (в смеси изопропанол/вода 70/30 об/об)	Количество циклов стерилизации при 124 °С
2 ± 0,5	>1,0	>20

Таблица 2. Характеристики капсульных фильтров с гидрофильными мембранами из полиэфирсульфона и полиамида с размером пор 0,2 мкм.

Мембрана	Производительность по воде, м ³ /(ч·бар)	Давление точки пузырька, бар (в воде)	Количество циклов стерилизации при 124 °С
Полиэфирсульфон	1,0 ± 0,3	>3,0	>20
Полиамид	0,7 ± 0,2	>2,5	>20

По результатам проведенных исследований подтверждена возможность применения данных типов капсульных фильтров на предприятиях фармацевтической промышленности, начата их поставка заказчикам.

Начато изготовление капсульных дисковых фильтров на основе мембраны из политетрафторэтилена с эффективной площадью 20 см² для стерилизующей фильтрации малых объемов газа. Возможно изготовление капсульных фильтров на основе пористых материалов из сверхвысокомолекулярного полиэтилена с размерами пор от 2 до 20 мкм, из полипропилена с размерами пор от 0,5 до 20 мкм, из композиционного материала на основе стекловолокна с рейтингами фильтрации от 0,5 до 5 мкм.

Так же учитывая особенности конструкции и фильтрационных материалов капсульных фильтров, к областям применения данных типов изделий, помимо фармацевтической промышленности, можно отнести: фильтрацию жидких и газообразных сред на производстве и в лабораториях, тестирование качества осветления жидкости в пищевой промышленности и остаточного ресурса фильтрационных установок, определение эффективности фильтрации различных элементов фильтрующего каскада, тестирование жидкостей на фильтруемость и другие.

Работа поддержана грантом Фонда содействия инновациям в научно-технической сфере (договор 674ККС4/55873).

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА АМИНОКИСЛОТЫ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРА ФЕНИЛАЛАНИНА И ХЛОРИДА НАТРИЯ В ИНТЕНСИВНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ

А.М. Сауд, Т.С. Колганова, В.И. Васильева, Э.М. Акберова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Изучены особенности переноса и механизмы транспорта минеральных компонентов и аминокислоты из индивидуальных и смешанных растворов через экспериментальные и промышленные ионообменные мембраны в широком диапазоне токов. Методами лазерной интерферометрии и фликкер-шумовой спектроскопии показано, что одной из основных причин роста переноса аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану в интенсивных токовых режимах является электроконвективное перемешивание раствора, негативно влияющее на процесс диссоциации воды и разрушающее барьерное действие примембранных слоев раствора с высоким значением показателя pH.

Объектами исследования выбраны экспериментальные образцы гетерогенных сульфокатионообменных мембран с массовой долей ионообменной смолы в диапазоне от 45 до 70%. В работе изучались индивидуальные и смешанные водные растворы нейтральной аминокислоты фенилаланина и хлорида натрия. В модельных растворах амфолит (pK_1 (COOH)=2.59, pK_2 (NH₂)=9.24) находился преимущественно в виде биполярных ионов, так как величина pH имела значения, близкие к величине изоэлектрической точки фенилаланина $pI=5.91$. Электродиализ растворов выполняли в гальваностатическом режиме при непрерывной подаче растворов с использованием семисекционного электродиализатора при его горизонтальной ориентации.

Исследования развития конвективной неустойчивости проводили методом лазерной интерферометрии с использованием гелий-неонового лазера ЛГН-503 с длиной волны 632 нм и интерферометрической установки типа Маха-Цендера. Интерференционная картина регистрировалась видеокамерой. Для оцифровки результатов использовали оригинальное программное обеспечение. Размер области электроконвективной неустойчивости d , характеризующий степень развития электроконвекции в электромембранной системе, определялся как расстояние от поверхности мембраны до точки в растворе, на котором интерференционная полоса и,

соответственно, концентрационный профиль имели нестационарный, колебательный характер. Для интерпретации явлений переноса при интенсивных токовых режимах использовались Фурье- и Вейвлет-анализ временных рядов флуктуаций измеряемых оптических характеристик электромембранных систем, что способствовало более глубокому пониманию протекающих процессов.

Показано, что перенос аминокислоты при высокоинтенсивных токовых режимах определяют два основных фактора: изменение рН раствора и развитие электроконвекции в процессе электродиализа. Вследствие гетеролитической реакции диссоциации воды повышение величины рН в растворе на межфазной границе с катионообменной мембраной и в объеме секции деминерализации приводит к резкому уменьшению концентрации катионов и биполярных ионов аминокислоты и ограничению ее трансмембранного переноса в диапазоне токов $1.0 < i/i_{lim} < 2.0$ [1]. Предельная диффузионная плотность тока i_{lim} определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой.

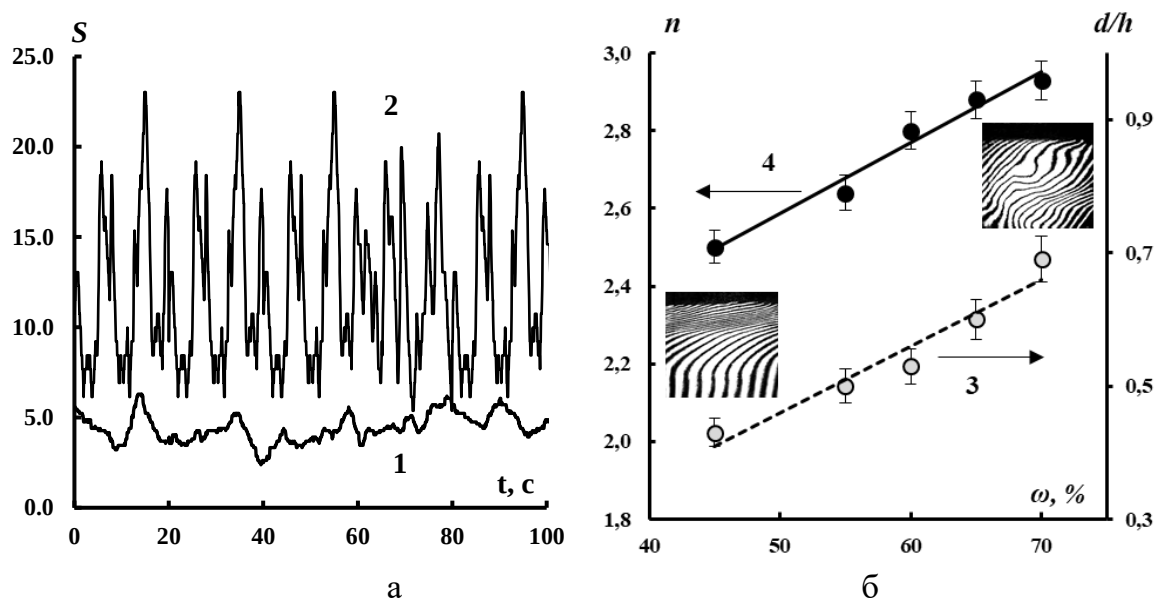


Рис. 1. Влияние массовой доли сульфокатионообменной смолы на кинетические зависимости флуктуаций интерференционных полос (а), величину параметра n спектра их мощности (4), толщину области конвективной неустойчивости (3) (б) у поверхности катионообменных мембран СМН при электродиализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина. Величина приведённого скачка потенциала $\Delta\phi' = 1.7$ В. Массовая доля смолы в мембране 45(1) и 70(2) %.

Действие второго фактора заключается в развитии электроконвективных течений в растворе на границе с мембраной при сверхпредельных токовых режимах

электродиализа. Прямым доказательством электроконвективного перемешивания раствора на границе с мембраной является нестационарный характер интерференционной картины (рис. 1а) и рост толщины области электроконвективной неустойчивости с увеличением плотности тока и содержания ионообменной смолы (рис. 1б, кривая 3). В рамках концепции фликкер-шумовой спектроскопии максимальное значение количественного параметра $n=3.0$ в спектре мощности шума (флуктуаций интерференционных полос) характеризует объемное турбулентное перемешивание раствора на межфазной границе мембраны с содержанием смолы 70% (рис. 1б, кривая 4).

Электроконвекция негативно влияет на процесс диссоциации воды и разрушает барьерное действие примембранных слоев раствора с высоким значением показателя pH [2]. При токах $i/i_{lim} > 2.0$ электроконвективная доставка к катионообменной мембране свежих порций раствора из объема секции и продуктов гетеролитической реакции диссоциации воды от границы с анионообменной мембраной приводит к замедлению скорости роста pH, увеличению переноса фенилаланина и нивелированию их зависимости от доли смолы в мембране. Турбулентный характер электроконвективных течений и закисление деминерализуемого раствора при токах $i/i_{lim} > 4.0$ вызывают возрастание доли аминокислоты, участвующей в переносе через мембрану.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Литература:

1. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. //J. Membrane Science. 1999. V. 161. P. 223.
2. Васильева В.И., Сауд А.М. Акберова Э.М. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2021, Т. 21, С.498–509.

МОДИФИКАЦИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН, ПОКРЫТЫХ ДИОКСИДОМ ТИТАНА, 3-МЕРКАПТОПРОПИЛ-3-МЕТОКСИСИЛАНОМ И 3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНОМ И НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

О.В. Криставчук¹, И.Н. Фадейкина^{1,2}, А.Н. Нечаев¹, П.Ю. Апель¹

¹*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна*

²*Государственный университет «Дубна», Дубна*

Создание композиционных наноструктурированных трековых мембран (ТМ) является актуальной задачей как с точки зрения получения нового бифункционального материала, так и с точки зрения расширения областей применения ТМ. Иммобилизацию наночастиц (НЧ) на поверхности или в объеме мембран часто применяют для придания им новых функциональных свойств [1-3]. Наночастицы, в том числе благородных металлов, получили широкое распространение во многих областях науки, медицины и техники благодаря уникальным физико-химическим и оптическим свойствам, а также большому выбору способов их получения [4-5]. Так в настоящее время синтезируют и изучают наночастицы серебра и золота для сенсоров, основанных на эффекте гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света.

Спектроскопия ГКР света является высокочувствительным экспрессным методом анализа. Ее применяют для обнаружения неорганических и органических молекул, вирусных и бактериальных частиц в объектах окружающей среды. В основе метода лежит явление плазмонного резонанса, при котором происходит усиление сигнала комбинационного рассеяния (КР) света, что обеспечивается наночастицами в растворе или наноструктурами металлов, консолидированными на подложках.

Перспективным подходом представляется комбинация пористой мембраны и оптически активного слоя. Созданный таким образом новый композитный материал может одновременно выполнять две функции - селективное мембранное разделение и концентрирование загрязняющего компонента на поверхности и его детектирование посредством усиления сигнала комбинационного рассеяния света.

Благодаря высокой однородности структуры ТМ являются удобной моделью при разработке подходов к модификации поверхности пористых тел для получения новых функциональных материалов. Гладкость поверхности ТМ обеспечивает способность к

формированию ансамбля наночастиц плазмонных металлов, отвечающих условиям возникновения эффекта ГКР света на поверхности.

В настоящей работе получены четырехслойные трековые мембраны из полиэтилентерефталата с диаметром пор 0.3 мкм. Композит включает в себя трековую мембрану, слой TiO_2 , линкер и слой наночастиц серебра. Диоксид титана нанесен с одной стороны методом реактивного магнетронного напыления толщиной ~ 40 нм для обеспечения ковалентного связывания с линкером. Для нанесения линкера использовали водные растворы 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) и 3-меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС). Использование водорастворимых силанов позволяет модифицировать поверхность TiO_2 наночастицами серебра за счет преимущественно ковалентного связывания с группой $-\text{SH}$ и преимущественно координационного связывания с группой $-\text{NH}_2$. Эти функциональные группы обладают высокой аффинностью к серебру, поэтому обеспечивают прочное закрепление наночастиц на поверхности.

Модификацию ТМ- TiO_2 проводили при 60°C в течение 2 часов в 2% растворах АПТЭС и МПТМС при pH близком к нейтральному (pH=8). Далее адсорбировали наночастицы серебра путем многократной фильтрации коллоидного раствора, полученного электроискровым методом [6].

Обнаружено, что адсорбция наночастиц на поверхности TiO_2 , модифицированной с помощью меркаптогрупп МПТМС, осуществляется эффективнее, чем на поверхности, модифицированной аминогруппами АПТЭС.

Полученные мембраны со слоем диоксида титана и адсорбированными НЧ Ag были исследованы на наличие эффекта ГКР света по отношению к тестовому соединению 4-аминотиофенолу (4-АТФ) в концентрациях 10^{-4} и 10^{-6} М (на рисунке 1 представлены полученные спектры). Обнаружено, что, несмотря на большее количество наночастиц серебра на поверхности ТМ- TiO_2 -МПТМС, диапазоны коэффициентов усиления сопоставимы с ТМ- TiO_2 -АПТЭС ($2 \cdot 10^5 \div 6 \cdot 10^5$ и $1 \cdot 10^5 \div 5 \cdot 10^5$ соответственно) для концентрации 4-АТФ 10^{-4} М. Однако образец ТМ- TiO_2 -МПТМС + НЧ Ag обладает ГКР-активностью по отношению к более низкой концентрации 4-АТФ (10^{-6} М), в отличие от ТМ- TiO_2 -АПТЭС + НЧ Ag. Коэффициент усиления составляет $\sim 2 \cdot 10^5$.

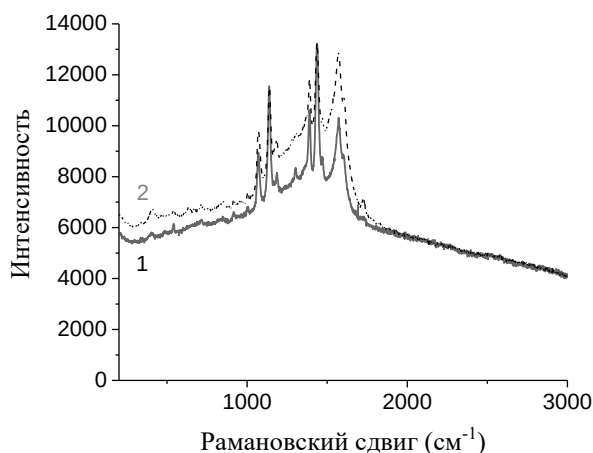


Рисунок 1 – Спектры ГКР света 4-АТФ в концентрации 10^{-4} М на поверхности: 1 – ТМ- TiO_2 -МПТМС + НЧ Ag, 2 – ТМ- TiO_2 -АПТЭС + НЧ Ag.

Таким образом, показано, что наночастицы серебра в составе композитов ТМ- TiO_2 -МПТМС + НЧ Ag и ТМ- TiO_2 -АПТЭС + НЧ Ag сохраняют свои оптические свойства, и при их взаимодействии с электромагнитным излучением наблюдается плазмонный резонанс. Таким образом, трековые мембраны могут стать платформой для получения сенсоров для экспрессного мониторинга объектов окружающей среды.

Литература

1. Kim J., Van Der Bruggen B. // *Environmental Pollution*. 2010. Vol. 158. № 7. P. 2335–2349.
2. Ulbricht M. // *Polymer*. 2006. Vol. 47. № 7. P. 2217–2262.
3. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. // *Успехи химии*. 2012. Т. 81. № 3. С. 191–220.
4. Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 3. С. 242–269.
5. Evanoff D.D., Chumanov G. // *ChemPhysChem*. 2005. Vol. 6. № 7. P. 1221–1231.
6. Остроухов Н.Н., Тянгинский А.Ю., Слепцов В.В., Церулев М.В. // *Физика и химия обработки материалов*. 2013. Т. 1. С. 77–82.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ЗАДАЧ ВЫДЕЛЕНИЯ АММИАКА

С.С. Крючков, А.А. Атласкин, К.А. Смородин, А.Н. Степакова, А.Н. Петухов, И.В.

Воротынцев

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

Аммиак является одним из наиболее важных продуктов химической промышленности и имеет широкий спектр применений. Производство азотных удобрений, таких как карбамид, азотная кислота и селитра, которые используются в производстве взрывчатых веществ, полностью базируются на аммиаке. Он используется в медицине, в холодильных установках в качестве хладагента. Россия входит в десятку лидеров-производителей и занимает второе место в мире по объему экспорта NH_3 . Мировые тенденции и прогнозы демонстрируют ежегодное повышение спроса на продукт. Однако, сама технология его получения не претерпела значительных изменений в последние десятилетия. Традиционный метод Габера-Боша имеет ряд недостатков, в частности, он не обеспечивает достаточной рекуперации аммиака, в следствии чего наблюдается снижение эффективности производства за счет смещения равновесия реакции.

В 2019 году впервые был предложен способ интенсификации процесса [1], путем включения в систему рециркуляции мембранно-абсорбционной ячейки. Метод мембранно-абсорбционного газоразделения и первый экспериментальный модуль были разработаны и исследованы на тройной газовой смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2$ с объемными концентрациями 15.5/62.8/21.7 об.% соответственно. Газоразделительная ячейка представляет собой (Рисунок 1) радиальный мембранный модуль с плоской непористой полимерной газоразделительной мембраной на поверхность которой помещается слой абсорбирующей жидкости. Подача газовой смеси осуществляется в надмембранное пространство под давлением в 5 бар. Аммиак сорбируется в жидкости и проходит через селективную мембрану, примеси водорода и азота удаляются из полости высокого давления в потоке ретентата. Таким образом, в одномодульной, одностадийной конфигурации системы удалось получить аммиак с концентрацией 98.7 об.%.

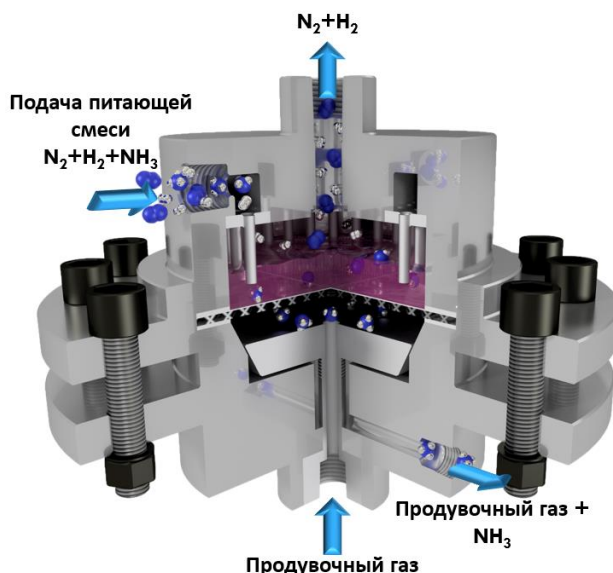


Рисунок 1. Трехмерное изображение мембранно-абсорбционного модуля для выделения аммиака.

Для повышения производительности аппарата, в 2021 году был разработан, создан и апробирован мембранно-абсорбционный модуль с полволоконной конфигурацией ячейки [2]. На рисунке 2 изображена принципиальная схема газоразделительной ячейки. Конструкция имеет вид «волокно в волокне». Газоразделительная полволоконная мембрана размещена внутри первапорационного волокна и используется для удаления непрерывно десорбируемой газовой фазы из жидкости. Первапорационное полимерное волокно служит для обеспечения контакта двух фаз (разделяемой газовой смеси и абсорбента).

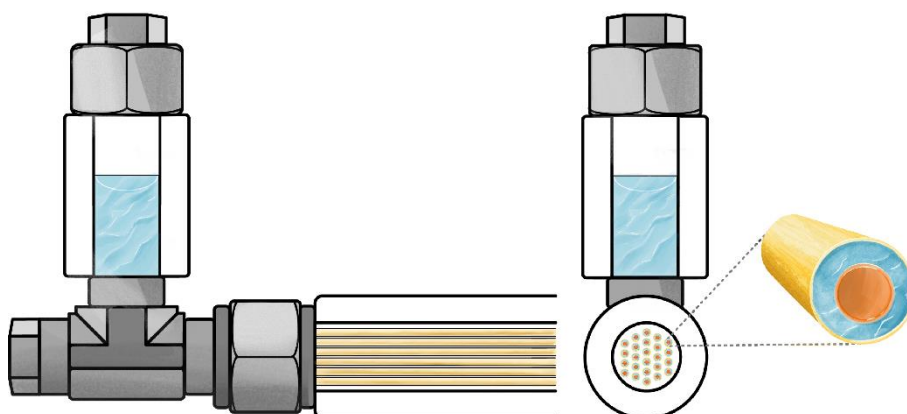


Рисунок 2. Принципиальная схема газоразделительного мембранно-абсорбционного модуля с полволоконной конфигурацией ячейки.

В соответствии с целью исследования – проведение оценки эффективности нового мембранно-абсорбционного модуля на стадии выделения аммиака из контура

рециркуляции технологической схемы процесса Габера-Боша, были приготовлены специальные газовые смеси в баллонах из нержавеющей стали. Первая, которая содержит аммиак, идентична по составу потоку, выходящему из сепаратора и возвращаемому в реактор. Он в основном состоит из водорода и азота с небольшой долей метана, аммиака и аргона: $H_2/N_2/CH_4/NH_3/Ar = 62.53/23.1/7.49/2.38/4.5$ мол.%. Вторая смесь содержит 75 мол. % водорода и 25 мол. % азота. Эта газовая смесь по составу практически идентична газовому потоку, движущемуся к сепаратору, за исключением небольшого содержания метана и аргона (1.03 и 0.27 мол. % соответственно).

В результате экспериментального исследования новой конфигурации мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки для улавливания аммиака было показано, что предельная достижимая концентрация NH_3 в пермеате составляет 97.5 мол. % (в случае режима продувки смесью H_2/N_2), в то время как продувка полости низкого давления гелием обеспечивает концентрирование аммиака до 96.12 мол. % в потоке пермеата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории «Лаборатория «умных» материалов и технологий» проект № FSSM-2021-0013

Литература:

[1] Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Zarubin D.M., Petukhova A.N., Atlaskina M.E., Nyuchev A.V., Vorotyntsev A.V., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotynstev V.M. // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 421. Part 2. № 127726.

[2] Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Smorodin K.A., Kryuchkov S.S., Zarubin D.M., Atlaskina M.E., Petukhova A.N., Stepakova A.N., Golovacheva A.A., Markov A.N., Stepanova E.A., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V. // Polymers. 2022. V. 14. № 2214.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ ФОТОКАТАЛИЗАТОРАМИ

А.И.Кузьмина^{1,2}, А.А.Золотарев^{1,2}, М.Е.Дмитренко^{1,2}, С.С.Ермаков¹, А.В.Пенькова^{1,2}

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

²*Университет «Сириус», пгт Сириус*

Мембранные методы являются хорошей альтернативой традиционным методам разделения и концентрирования компонентов. Первапорация — один из самых востребованных мембранных процессов для разделения низкомолекулярных компонентов (азеотропные смеси, смеси изомеров и термически неустойчивых веществ). Для отделения низкомолекулярных от высокомолекулярных компонентов, таких как белки, вирусы, бактерии, наиболее востребованным является процесс ультрафильтрации. Быстрое развитие мембранных методов требует поиска новых мембранных материалов с заданными свойствами. Одним из эффективных методов улучшения транспортных свойств полимерных мембран является разработка мембран со смешанной матрицей (МСМ) - модификации полимерной матрицы неорганическим/органическим наполнителем.

Немодифицированный диоксид титана (TiO_2), а также модифицированный МУНТ- TiO_2 , ГО- TiO_2 , Ag- TiO_2 являются перспективными модификаторами для первапорационных и ультрафильтрационных мембран из-за их химической и термической стабильности, возможности повторного использования и высокого выхода при разложении органических загрязнителей. В настоящей работе разработаны новые мембраны из поливинилиденфторида (ПВДФ), модифицированные наночастицами TiO_2 , МУНТ- TiO_2 , ГО- TiO_2 , Ag- TiO_2 . Разработанные мембраны полимер/наночастица были исследованы с помощью инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, термогравиметрического анализа, измерения углов смачивания и экспериментов по набуханию. Транспортные свойства разработанных мембран исследовали в процессах первапорации смеси вода/изопропанол и ультрафильтрации эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) в воде и раствора бычьего сывороточного альбумина (БСА). Введение TiO_2 , МУНТ- TiO_2 , ГО- TiO_2 , Ag- TiO_2 в полимерную матрицу привело к существенному

изменению свойств мембран из полифениленсульфона (ПФС) и поливинилиденфторида (ПВДФ).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, НТУ «Сириус», ОАО «РЖД» и Образовательного Фонда «Талант и успех» в рамках научного проекта № 20-38-51022. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Криогенный отдел, Геомодель, Магнитно-резонансные методы исследования, Инновационные технологии композитных наноматериалов, Рентгенодифракционные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННОЙ ФИЛЬТРАЦИИ С ЦЕЛЮ ЗНАЧИТЕЛЬНОГО ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ SERS- АПТАСЕНСОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВИРУСА ГРИППА А

Кукушкин В.И.¹, Завьялова Е.Г.², Жданов Г.А.², Криставчук О.В.³, Нечаев А.Н.³,

Зуев В.М.⁴

¹ *Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2*

² *МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3*

³ *Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6*

⁴ *Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, г. Москва, ул. Трубецкая, д.8, стр. 2*

Биосенсоры, сочетающие сверхвысокую чувствительность за счет поверхностно-усиленного Рамановского рассеяния (SERS - surface-enhanced Raman scattering) и специфичность за счет аптамеров на основе нуклеиновых кислот, в последнее время привлекает большое внимание при обнаружении респираторных вирусов. Наиболее чувствительные аптасенсоры на основе SERS позволяют определять до 10^4 вирусных частиц на мл (VP/mL), что в 100 раз ниже, чем в ИФА-тестах на основе антител, но в 10-100 раз выше, чем в методах ПЦР в реальном времени.

Мы предложили новую конструкцию аптасенсора на основе SERS с пределом обнаружения 10^3 VP/mL для вируса гриппа А, что близко к чувствительности количественного ПЦР. Аналитический SERS сигнал обеспечивается уникальным красителем, который конкурирует с вирусом за связывание с G-квадруплексным ядром аптамера. Аптасенсор функционирует в биологических жидкостях за счет отделения нецелевых молекул путем предварительной фильтрации через трековую мембрану (Рис. 1).

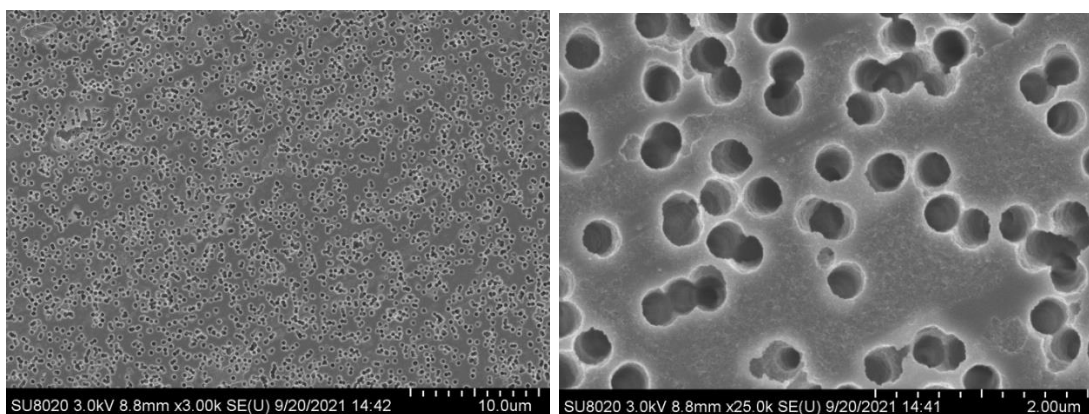


Рисунок 1. Результаты РЭМ для образца трековой мембраны со средним диаметром пор 320 нм при разных увеличениях.

Наночастицы функционализировали 20 нМ тиолированным аптамером RHA0385, затем инкубировали с 8 нМ раствором ВНQ-2-амина в течение 5 минут и агрегировали с фильтрованным через мембрану раствором вируса гриппа А или контрольным биологическим раствором (Рис. 2). Чтобы оценить вклад мембранной фильтрации, был проведен эксперимент без этого этапа.

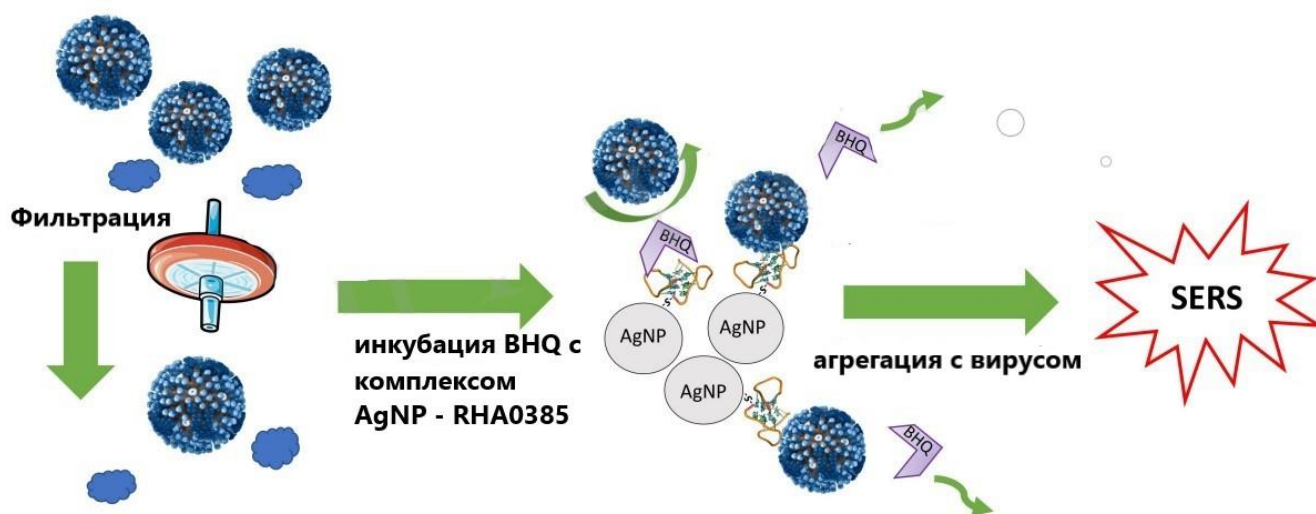


Рисунок 2. Схема опыта.

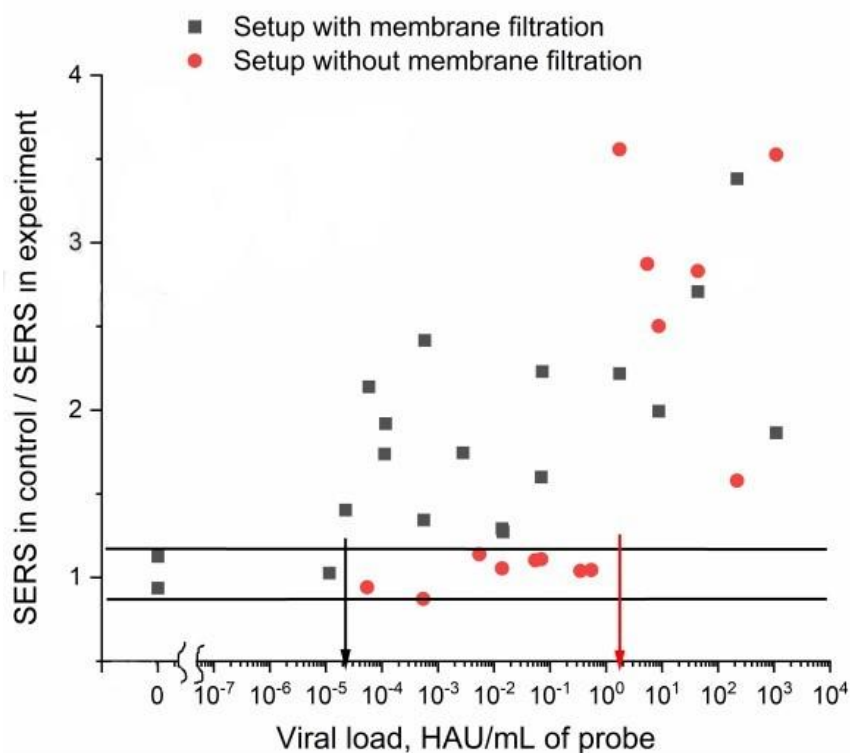


Рисунок 3. Концентрационные зависимости нормированного сигнала SERS в опыте с мембранной фильтрацией и без.

Были построены относительные сигналы SERS (отношение сигнала в опыте и контроле) по сравнению с вирусной нагрузкой перед мембранной фильтрацией. Мембранная фильтрация снизила предел обнаружения метода на пять порядков – с 1,7 HAU/mL до $2,2 \cdot 10^{-5}$ HAU/mL (Рис. 3).

Разработанный оптический сенсор, работающий на эффектах молекулярного узнавания и поверхностного усиления интенсивности Рамановского рассеяния света, позволяет проводить концентрирование аналита и увеличивает чувствительность SERS-сенсора для детектирования вируса гриппа А. Данный сенсор позволяет отфильтровать низкомолекулярные соединения, соли и белки, содержащиеся в биожидкостях, и появляется возможность создавать на их основе биосенсоры для определения различных биологических агентов.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ [№ 18-74-10019, <https://rscf.ru/project/18-74-10019/>].

РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА.

Куц Г.И., Бородулина Н.М., Амелина М.А., Дубяга В.П.

ЗАО НТЦ «Владипор» г.Владимир

ЗАО НТЦ «Владипор» провел поисковые работы по разработке отечественного комбинированного термостойкого материала для фильтрации горячего загрязненного воздуха на предприятиях производства технического углерода, кремния, ферросплавов.

Поскольку применяемый в настоящее время импортный материал серии КАУ-ТЕХ фирмы «Кайзер» (Германия) представлял собой мембранный материал на основе стеклоткани со слоем ПТФЭ, была опробована формовочная композиция на основе фторопласта 42-Л, используемая для получения мембран МФФК, которая наносилась на стеклоткань ТСФЕ-4П-СТФ (г.Судогда). Проведенные эксперименты показали, что фторопластовый слой равномерно покрывает стеклоткань, и полученные данные по воздухопроницаемости мембранного материала соответствуют показателям соответствующих марок мембраны МФФК. Однако, после выдержки материала при температуре 220 °С в течение 30 мин. фторопласт 42-Л расплавился, т.к. температура его плавления составляет 150-160°С, и, как следствие, воздухопроницаемость увеличилась в 20-30 раз для разных марок нанесенного слоя, что отразилось на качестве очищаемого воздуха. Таким образом, фторопласт Ф-42 не мог быть использован в качестве мембранного слоя для получения термостойкого материала, который должен работать при температуре 250 °С в течение длительного времени.

Был опробован кремнийорганический блоксополимерлестосил в качестве полимерного слоя, нанесенного на термостойкую основу для получения материала с требуемыми свойствами.

Проведены исследования по подбору состава формовочного раствора на основе кремнийорганического блоксополимералестосил. В качестве растворителя был выбран метилхлорид, осадитель – изо-пропиловый спирт, подобраны концентрации всех компонентов раствора. На установке «Диксон» методом пропитки получены укрупненные образцы термостойкого материала, которые сохраняли свои свойства при температуре выше 200°С в течение 5 ч и имели заданную воздухопроницаемость.

Испытания образцов, в том числе и в лаборатории ткачества НИИ технических тканей (г. Ярославль) показали, что свойства полученного материала соответствуют импортному аналогу и не изменяются после выдержки при температуре 250⁰С в течение 30 мин.

Результаты испытаний материала

Наименование показателей	Стеклоткань с кремнийорганическим полимерным слоем		Импортный аналог фирмы «Кайзер»
	исходный	после выдержки при 250 ⁰ С 30 мин	
Поверхностная плотность ткани, г/м ³	450	450	800
Толщина ткани, мм при давлении 50 г/см ²	0,48	0,47	0,79
Воздухопроницаемость ткани, дм ³ /м ² с при разрежении 10 мм 20 мм	200 255	210 275	190 250

Таким образом, разработанный материал по своим эксплуатационным свойствам соответствует импортному аналогу и сможет заменить его в горячих производствах для очистки технологического воздуха.

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ СПИРАЛЬНОГО ПЛАЗМОФИЛЬТРА

А.И. Саркисов¹, В.П. Дубяга², Г.И. Куц².

¹*Научно-производственное предприятие Биотех-М», Москва,*

²*Научно-технический центр Владипор», Владимир*

Ранее сконструированный однолепестковый модуль серийно выпускаемого спирального плазмодифильтра «Гемос-ПФС» улучшен путем сборки многолепесткового модуля при той же площади мембраны. Показано, что 3-х лепестковый модуль обеспечивает наибольший выход плазмы при объемных скоростях перфузии крови, часто используемых в клинической практике.

Однолепестковый спиральный модуль - наиболее простой в изготовлении, но имеет большое гидравлическое сопротивление протяженного дренажного канала плазмы, препятствующее ее оттоку. Выход плазмы можно было повысить на небольшую величину не рациональным методом: увеличивая давление крови на входе плазмодифильтра до 200 мм рт.ст. Большее давление приводило к проникновению эритроцитов через мембрану в отфильтрованную плазму. С целью сохранения параметров перфузии крови, используемых в клинической практике, и повышения выхода плазмы путем уменьшения гидравлического сопротивления дренажного канала плазмы, которое пропорционально квадрату его длины, исследовали 2, 3 и 4-х лепестковые модули (рис. 1).

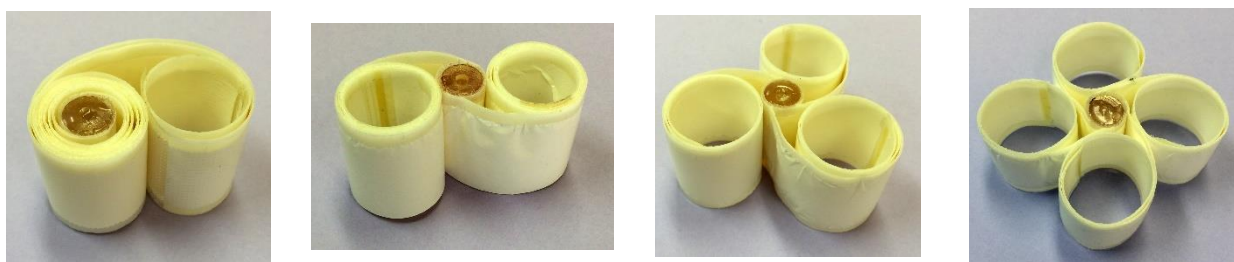


Рис.1. Модули спирального плазмодифильтра: 1, 2, 3 и 4-х лепестковые. L1/L2/L3/L4 – 86/43/29/22 см – длина одного лепестка соответственно модулей 1, 2, 3, 4.

Провели сравнение этих модулей с 1-лепестковым модулем. Площадь мембраны в модулях сохранялась одинаковой.

Дизайн экспериментов. Использовали однодневную бычью кровь с концентрацией общего белка 60 г/л, начальным гематокритом Ht_n – 32%, которую перфузировали при температуре 37 °С через плазмодифильтр роликовым насосом Н1 по

трубкам диаметром $\varnothing_{\text{вн}} - 3,0$ мм с объемной скоростью (расход) кровотока $Q_k - 50$ мл/мин. Катетер на выходе крови 18 G. Антикоагулянт 4% р-р NaCitr в соотношении с кровью 1:12. Объемную скорость (расход) плазмы Q_p измеряли трижды, собрав плазму в мерной пробирке в течение 1 мин. Вычисляли средние значения и средние квадратичные отклонения. Количество исследованных плазмофильтров $n - 12$, по три для каждого модуля. Мембрана в плазмофилт্রে, исполнение Н15 – МФФК-3Г производства НТЦ «Владипор» с рабочей площадью $S_p - 260$ см². Отклонения измеренных параметров от средних значений не превышали $\pm 10\%$. Результаты экспериментов представлены в таблице и на рис. 2.

Таблица. Геометрические и гидравлические параметры спирального модуля (1 – 4 лепестка), $S_p - 260$ см².

Параметр	Количество лепестков			
	1	2	3	4
L, см	86	43	29	22
ΔP , усл. ед.	1	1/4	1/9	1/16
Q_p , мл/мин	9,5	12,5	19,5	20
η , %	19	25	39	40
Ht _к , %	39,5	42,7	52,5	53,3

L – длина лепестка (пакета мембран), ΔP – перепад давления по длине дренажного канала плазмы лепестка в усл. ед., Q_p и Q_k – поток (расход) соответственно плазмы и крови, $\eta = Q_p/Q_k$ – гидравлический КПД, Ht_к – гематокрит крови после отбора плазмы.

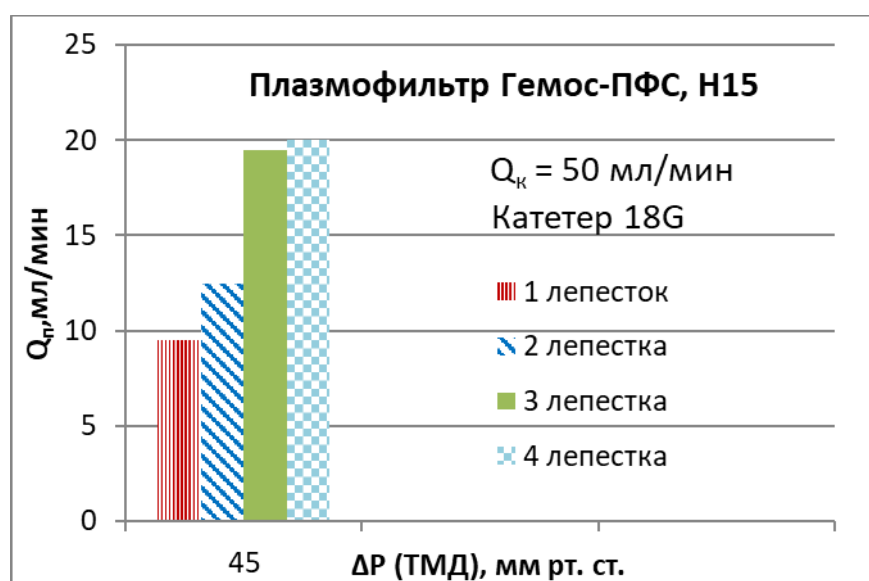


Рис. 2. Сравнение производительности фильтрации плазмы спиральным плазмофильтром с 1 – 4 лепестковыми модулями с одинаковой площадью мембраны.

Из таблицы и рис. 2. следует, что уменьшение длины дренажного канала плазмы в 4 раза (4-х лепестковый вариант модуля) больше чем на порядок уменьшает перепад давлений в нем и в 2,1 раза повышает выход плазмы по сравнению с 1-лепестковым спиральным модулем. Однако 4-х лепестковая конструкция модуля практически не имеет преимуществ перед 3-х лепестковой. Выход плазмы почти такой же, а технология сборки модуля с большим числом элементов значительно сложнее. При этом гидравлический КПД 3-х лепесткового модуля повышается до 39%, а гематокрит в пересчете на гематокрит крови человека после отделения плазмы не превышает 65%, что ниже предельно допустимого концентрирования крови, возвращаемой в организм.

На основании проведенных экспериментов внесены изменения в конструкцию и в настоящее время серийно выпускается высокопроизводительный спиральный плазмофильтр «Гемос-ПФС», исполнение Н15 с 3-х лепестковым модулем.

ТЕОРИЯ СВЕРХПРЕДЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ: РОЛЬ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАНЫ

В.И. Заболоцкий^а, К.А. Лебедев^а, Н.В. Шельдешов^а, В.И. Васильева^б,

^аКубанский, государственный университет, Краснодар

^бВоронежский, государственный университет, Воронеж

В статье приводится математическая модель переноса ионов через границу раздела фаз ионообменная мембрана/раствор. Граница рассматривается как протяжённая область, имеющая распределённую обменную ёмкость $Q(x)$, в которой возникает пространственный заряд и на поверхности которой протекает диссоциация молекул воды. Морфология поверхности промышленных мембран МК-40 исследовалась экспериментально методом растровой электронной и протяжённость границы экспериментально оценивается в пределах 10-300 нм. Для определения зависимости $Q(x)$ предлагается процедура оценки доли твёрдой фазы в общем объёме, которая определяется по микропрофилю поверхности мембраны. Непрерывное распределение получено путём интерполирования с помощью сплайнов 3 степени и полиномов 4 степени (рис. 1).

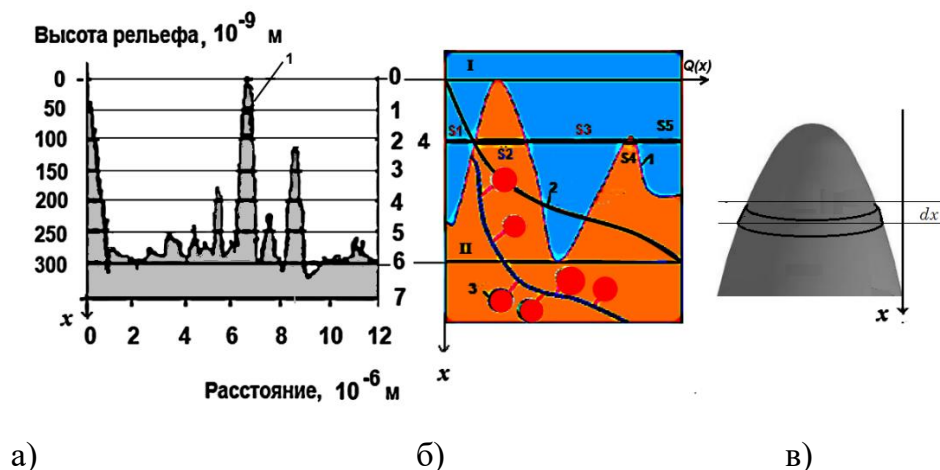


Рис. 1. Микропрофили мембран: а) реальный микропрофиль мембраны б) с сечениями, в которых рассчитывается объемная доля твёрдой фазы. Участок, на котором проведён расчёт имеет размеры $S_0 = 12 \times 12 \times 10^{-12}$, м². Масштаб по горизонтали в 1000 раз больше, чем по вертикали. б) схематический, рисунок микрослоя: I – фаза раствора; II – фаза мембраны; цифрами на рисунке обозначены: 1–микропрофиль поверхности; 2 – обменная ёмкость; 3 – ионогенные группы; 4–

пример сечения в котором определяется доля ионита $\frac{Q}{Q_0} \approx q(x) = \frac{S}{S_0} = \frac{S_2+S_4}{S_1+S_2+S_3+S_4+S_5}$.

в) –отдельно взятый участок микрорельефа с выделенным элементом объёма с характерной длиной dx . Зависимость $Q(x) = q(x)Q_0$, определяется автоматически с помощью цифровых технологий атомно-силовой микроскопии, позволяющих получать площади сечений твёрдой фазы $S(x)$ при разбиении микропрофиля на разных расстояниях по высоте рельефа. Пример нахождения $q(x)$ поясняется на рис. 1.

Модель описывает систему с ионообменной мембраной при плотностях тока выше предельного диффузионного, когда предельный ток превышает в 10-100 раз.

В статье впервые обоснована необходимость включить в модель градиент химического потенциала ионов. Мы вынуждены наделить среду стандартным химическим потенциалом для каждого иона зависящим от ёмкости мембраны и следовательно от координаты, так как стандартные химические потенциалы ионов в фазе раствора и фазе мембраны определяют такой фактор, как константы Доннана (k_D), (или константы Никольского). Например $k_D = \exp\left(\frac{\mu_+^0 - \bar{\mu}_+^0}{z_+ RT} - \frac{\mu_-^0 - \bar{\mu}_-^0}{z_- RT}\right)$, где величины с

чертой относятся к фазе мембраны. Константа Доннана зависит от разности стандартных химических потенциалов $\Delta\mu_+^0 = \mu_+^0 - \bar{\mu}_+^0$ и $\Delta\mu_-^0 = \mu_-^0 - \bar{\mu}_-^0$. Их учёт в данной модели вынужден, для достижения адекватности модели реальным явлениям имеющих место на границе фаз. В данной математической модели этот фактор будет проявлять себя как дополнительная движущая сила. Математическая модель состоит из 4 дифференциальных уравнений, Нернста – Планка с градиентом химического потенциала, формул для скорости реакции диссоциации молекул воды, уравнение Пуассона с ёмкостью, зависящей от координаты, дифференциального уравнения связи потенциала и напряжённости и 10 граничных условий Дирихле для концентраций и потенциала. Протекающий, ток i можно вычислить после решения краевой задачи, он равен алгебраической сумме потоков всех ионов. Пространственный заряд в переходной области распределяется между раствором и мембраной таким образом, что в целом система остаётся электронейтральной [1, 2]. В растворе слева от катионообменной мембраны формируется заряд отрицательного знака, а в мембране положительного, равных по модулю. В данной статье рассматривается левая часть и как было показано ещё во многих ранних работах, в том числе и в пионерской работе

И.Рубинштейна [3], [4, с. 315, 325], равенство модулей достигается приблизительно при $c_{Na}^I = c_{Na}^{II} = c_0$. Отметим, что справа краевые условия для Na и Cl , подобно, как и в широко известной работе взяты такими же как и слева, дальнейшее изменение концентраций происходит со стороны мембраны.

Численные расчёты для плотности заряда выполнены для толщин микрослоя в пределах от 1 до 300 нм. Прделанное сравнение плотности поверхностного заряда у поверхности мембраны по модели Рубинштейна и данной модели показало возможность сопоставимости по величине, хотя пространственные масштабы разных порядков. Показано, что изменение интегральной величины поверхностного заряда не является монотонным достигает максимума в районе 50 нм и стремится монотонно к нулю при увеличении толщины слоя.

Проведено сравнение поверхностного заряда и вольтамперных характеристик мембраны рассчитанной по модели Рубинштейна и ранее нами опубликованных результатов с предположной моделью, учитывающей наличие микропрофиля на поверхности мембраны. Зависимость $q(x)$ учитывает в среднем и рост боковой площади элемента dx , на которой сосредоточены ионизированные группы, на которых происходит диссоциация молекул воды. Модель позволяет вычислить величину потоков ионов через слой при различных перепадах потенциала и построить вольтамперные кривые, для заданных входных параметров модели.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Литература:

1. Заболоцкий, В.И., Лебедев, К.А., Ловцов, Е.Г. // Электрохимия, 2006, Т. 42, № 8, С. 931.
2. Заболоцкий, В.И., Лебедев, К.А., Ловцов, Е.Г. // Электрохимия, 2003, Т. 39, № 10, С. 1192.
3. Rubinstein, I., Shtilman, L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II., 1979, vol. 75, p. 231.
4. Заболоцкий, В.И., Никоненко, В.В. Перенос ионов. М. Наука. 1996, 392 с.

РОЛЬ ДОЛИ ИОНООБМЕННИКА В МЕМБРАНЕ НА СВОЙСТВА ЕЕ ПОВЕРХНОСТИ И РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ

В.И. Заболоцкий^а, К.А. Лебедев^а, Н.В. Шельдешов^а, В.И. Васильева^б,

^аКубанский, государственный университет, Краснодар

^бВоронежский, государственный университет, Воронеж

Целью работы явилась теоретическая оценка влияния изменения неоднородности поверхности ионообменных мембран с разной долей ионообменной смолы. Теоретические оценки осуществлялись на основе разработанной ранее математической модели электроконвекции на основе уравнения Навье-Стокса [1]. Распределение объёмной силы задано с учётом **реальных размеров** частиц ионообменника и расстояния между ними, определяющих электрическую неоднородность.

Таблица 1. Характеристики поверхности кондиционированных образцов гетерогенных сульфокатионообменных мембран в набухшем состоянии.

Доля ионообменника, масс. %	S, %	$\bar{R}$, мкм	P, %	$\bar{r}$, мкм	$\bar{l}$, мкм
45	21±1	2.2±0.1	1.9±0.1	1.9±0.1	4.9±0.4
55	25±2	2.1±0.1	2.2±0.3	1.9±0.2	4.0±0.3
70	38±2	2.30±0.04	3.2±0.4	1.9±0.1	2.5±0.1

S, % - доля ионообменника; $\bar{R}$, мкм – средневзвешенный радиус ионообменных участков; P, % - доля макропор; $\bar{r}$, мкм - средневзвешенный радиус пор; $\bar{l}$, мкм – средневзвешенное расстояние между проводящими участками.

В данной статье исследуются характеристики поверхности реальных мембран с различным содержанием ионообменника и соответственно с другими исходными параметрами 1) $2 \cdot R + l = 2 \cdot 2.2 + 4.9$ мкм, $4.4/4.9 = 0.89$; 2) $2 \cdot R + l = 2 \cdot 2.1 + 4$ мкм, $4.2/4 = 1.05$, $L = 6,2$; 3) $2 \cdot R + l = 2 \cdot 2.3 + 2.5$ мкм, $4.6/2.5 = 1.84$, $L = 7,1$ при ширине канала 2000 мкм.

Было выполнено две серии численных расчётов зависимостей диаметров вихрей от плотности тока для разных геометрических размеров проводящих и непроводящих участков $L_3 = \Delta u_i$, $L_2 = \Delta u_n$ ($L_2 + L_3 + L_2$): 4,4+4,9+4,4 мкм и 4,6+2,5+4,6 мкм. Предположим, что диаметр d вихря у элемента мембраны (рис. 1) зависит от величины

электрической силы действующей на объем раствора $F_{max} = k_F (i - i_{np}) \delta$, по нелинейному закону

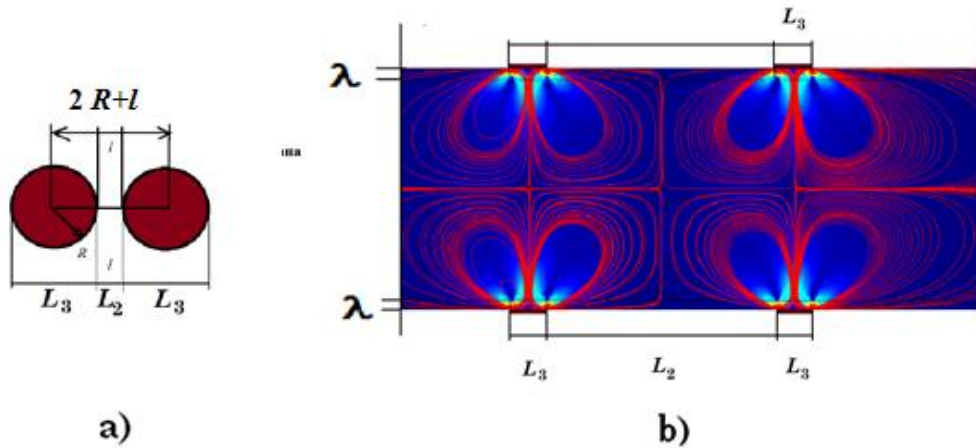


Рис.1. Схема возникновения электроконвективных вихрей у поверхности гетерогенной мембраны.

$$d(i) = \gamma_2 [F_{max}(i)]^\alpha + \gamma_1 F_{max}(i) + \gamma_0$$

где γ_i , α — априорные числовые коэффициенты: γ_2 , α — коэффициенты, учитывающие взаимодействие вихрей; γ_1 , — коэффициент линейного воздействия электроконвекции; γ_0 , — коэффициент, учитывающий иные другие силы, влияющие на возникновение вихрей, помимо электрической.

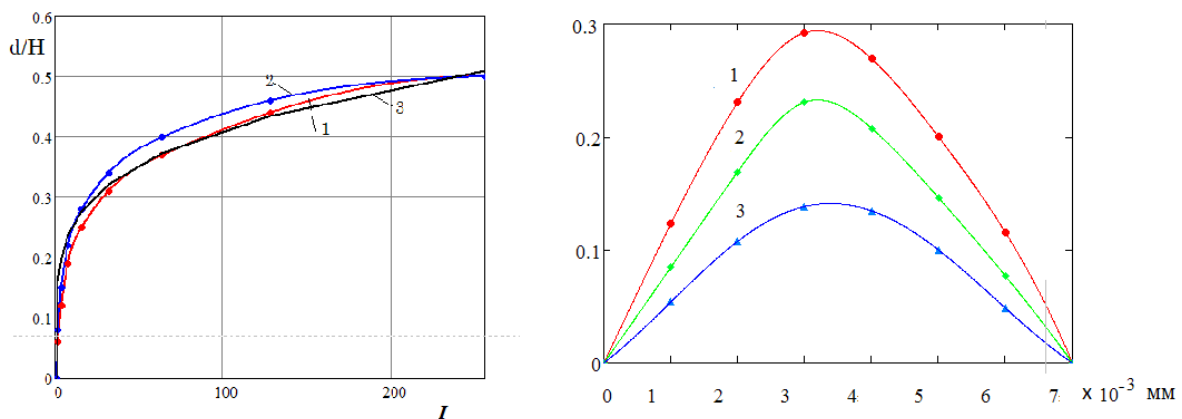


Рис. 2. а) Численные расчёты зависимости размера вихря d/H для двух случаев (1 — для (4,4+4,9+4,4 мкм), 2 — для — (4,6+2,5+4,6 мкм), $i_{np} = 0,01$ мА/см²) в электродиализной ячейке с мембранами типа МК-40 при исходных данных: $H = 2$ мм, $Re = 2$. 3 — размеры вихрей посчитанные по формуле (9) при $\bar{\gamma}_2 = 0,16$; $\bar{\gamma}_1 = 10^{-4}$; $\bar{\gamma}_0 = 0$; $\alpha = 0,2$. б) Зависимость безразмерных диаметров $d = D/H$ вихрей, отнесённых к ширине канала,

в зависимости от длины изолирующих участков L_3 при различных значениях объёмной силы, порождающей ротор $1-4 \cdot 10^9$, $2-2 \cdot 10^9$, $3-0.6 \cdot 10^9$ Н/м³.

Для моделирования явления зависимости d от соотношения размеров неоднородности обозначим через L_0 суммарную длину всех участков $L_0 = 2(L_2 + L_3) + 4L_1$. При заданной суммарной длине участка L_0 будем менять длину непроводящего участка L_3 и выражая L_2 через L_0 и L_3 , $L_2 = (L_0 - 2L_3 - 4L_1)/2$. За начальные значения $\bar{L}_2 = 0.0046$, $\bar{L}_3 = 0.0025$, $\bar{L}_1 = 0.0001$, $L_0 = 0.0075$ мм возьмём размеры участков из таблицы 1, тогда минимально возможное $L_{3\min} = (L_0 - 4L_1)/2$ и это соответствует случаю, когда весь участок $L_0 \approx L_3$ сплошной изоляции, когда проводящих участков нет $L_2 = 0$. Для моделирования другого крайнего случая с уменьшением L_3 уменьшаем линейно величину ротора объёмной силы по формуле

$$F = F_0 \cdot E_1(L_3), \text{ где } E_1(L_3) = \begin{cases} \frac{L_3}{\bar{L}_3}, & \text{если } L_3 \leq \bar{L}_3 \\ 1, & \text{если } L_3 \geq \bar{L}_3 \end{cases}.$$

На рис. 2 представлены зависимости безразмерных диаметров $d = d / H$ вихрей, отнесённых к ширине канала, от длины изолирующих участков L_3 при различных значениях объёмной силы (которая и определяет величину ротора силы).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Литература:

5. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Уртенев М.Х., Лебедев К.А., Бугаков В.В. // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 766.
6. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Уртенев М. Х., Никоненко В. В., Василенко П. А., Шапошник В. А., Васильева В. И. // Электрохимия, 2013. Т. 49. № 4. с. 416.
7. Rubinstein, I., Shtilman, L. //J. Chem. Soc. Faraday Trans. II., 1979, vol. 75, p. 231.
8. Заболоцкий, В.И., Никоненко, В.В. Перенос ионов. М. Наука. 1996, 392 с.

НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИАНИЛИНА И АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Н.В. Лоза, Н.А. Кононенко

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

Электромембранные технологии позволяют решать задачи разделения и концентрирования растворов различной природы. Эффективность этих процессов зависит от многих параметров, среди которых наиболее значимым являются свойства ионообменных мембран. Для успешной реализации процесса разделения одно- и многозарядных ионов мембранные материалы должны обладать специфической зарядовой селективностью, когда мембрана способна пропускать не просто ионы одного знака заряда, но и иметь селективность по величине заряда, пропуская, например, однозарядные и задерживая многозарядные ионы. Подобный эффект может быть достигнут за счет использования более сильного электростатического отталкивания многозарядных ионов одноименно заряженными фиксированными ионами. Для этого на поверхность ионообменной мембраны можно нанести слой модификатора, фиксированные ионы которого будут иметь знак заряда, противоположный тем группам, которые содержатся в мембране-подложке. Использование в качестве модификатора сульфированного полианилина, который обладает катионообменными свойствами благодаря наличию сульфогрупп, может быть весьма перспективным с точки зрения обеспечения специфической зарядовой селективности анионообменных мембран. Целью данной работы являлась оценка возможности получения композитов на основе анионообменных мембран и сульфированного полианилина методом окислительной полимеризации ортаниловой кислоты *in situ* и определение основных физико-химических и транспортных свойств полученных материалов.

Для получения композитов на основе промышленно выпускаемых анионообменных мембран МА-40 и МА-41 были использованы подходы, ранее разработанные для получения композитов на основе ионообменных мембран и полианилина методом окислительной полимеризации *in situ* [1]. Оказалось, что для получения композитов на основе сульфированного полианилина, также, как и для полианилина, оптимальным в случае анионообменных мембран является их

погружение в раствор персульфата аммония для перехода в форму персульфат-ионов, а затем уже в раствор мономера, который полимеризуется под действием окислителя. Существенным отличием между синтезом полианилина и его сульфированным производным является существенно более низкая скорость образования последнего.

Изучение свойств полученных композитов показало, что наблюдаются существенные изменения в величине удельной электропроводности композитных мембран по сравнению с исходными. Кроме того, существенно изменяются их вольтамперные характеристики по сравнению с исходными образцами. При этом оказалось, что появление в мембране сульфированного полианилина по-разному влияет на свойства высокоосновных анионообменных мембран (МА-41) и мембран смешанной основности (МА-40).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00938, <https://rscf.ru/project/22-29-00938>.

Литература:

1 Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Falina I.V., Khanukaeva D.Y. // J. Solid State Electrochem., 2015. V. 19. № 9. P. 2623-2631.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ ОБРАТНЫМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С ПРОФИЛИРОВАННЫМИ МЕМБРАНАМИ

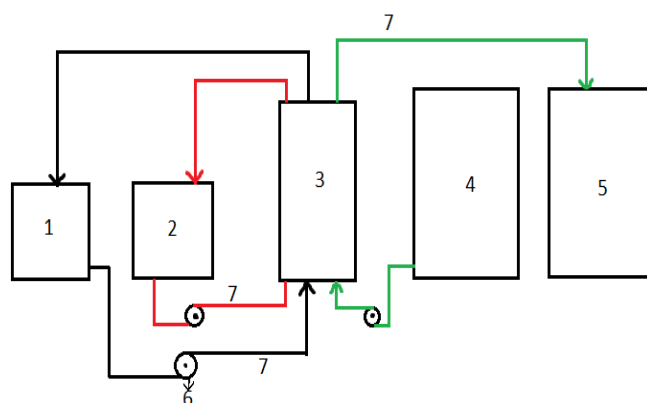
С.А. Лоза, Н.А. Романюк, Ю.С. Лоза, А.Н. Коржов

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

В последнее время непрерывно возрастает доля электроэнергии, полученная из альтернативных источников, что обусловлено необходимостью уменьшения использования ископаемого топлива. Перспективным является использование энергии градиента солености между соленой и пресной водой. При смешении стока всех рек мира с океанической водой теоретически можно получать 2400 ГВт электрической мощности, из которых технически может быть использовано до 1000 ГВт [1, 2]. Этот значительный потенциал может быть использован в прибрежных районах при смешении речной воды с морской.

Основными методами для получения энергии из градиента солености являются осмос с противодавлением (где происходит сначала переход энергии в механическую за счет осмотической работы, которая затем перерабатывается в электрическую) и обратный электродиализ, в котором энергия переходит непосредственно в электрическую. Перспективным методом является обратный электродиализ, однако его промышленное распространение сдерживает отсутствие недорогих мембран с необходимыми характеристиками [3]. Профилирование ионообменных мембран позволяет увеличить мощность, получаемую в обратном электродиализе [1, 4].

В качестве мембранных материалов в данной работе использованы гетерогенные ионообменные мембранные материалы российского производства МК-40 и МА-41 с относительно низкой стоимостью, а также полученные из них профилированные мембраны МК-40П и МА-41П. Обратный электродиализ проводили на ячейке с рабочим размером мембран $5 \times 20 \text{ см}^2$. Расстояние между мембранами составляло 1 мм, число парных камер в мембранном пакете – 5, электроды изготовлены из платинированного титана. Объемная скорость протока через каждый тракт составляла 8,57 л/ч (что соответствует линейной скорости 0,013 м/с через каждую камеру аппарата). Гидравлическая схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.



1 – насыщенный раствор NaCl; 2 – электродный раствор; 3 – ячейка для обратного электродиализа; 4 – емкость с «пресной» водой; 5 – отработанный раствор; 6 – многоканальный насос; 7 – шланги для жидкостей.

Рисунок 9 – Гидравлическая схема экспериментальной установки обратного электродиализа

В качестве модельного раствора соленой воды использовали насыщенный раствор хлорида натрия, в качестве пресной – раствор хлорида натрия с различным концентрациями. Экспериментальные данные представлены на рисунке 2.

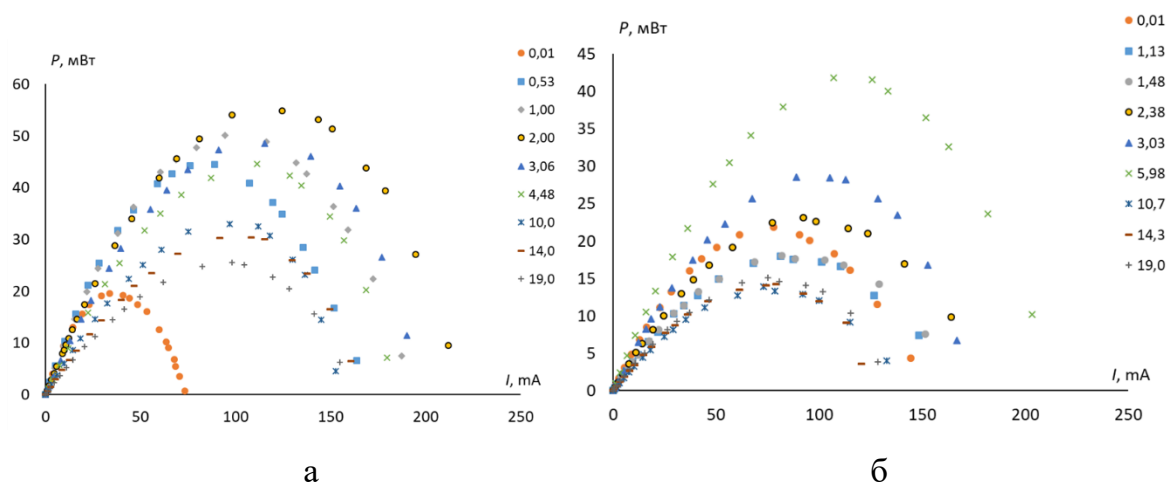


Рисунок 2 – Зависимость получаемой мощности от тока нагрузки для мембранной пары МК-40/МА-41 (а) и МК-40П/МА-41П (б). Цифры в легенде соответствуют концентрации хлорида натрия в камере с пресной водой (в г/л)

При низкой концентрации хлорида натрия в камере с пресной водой получаемая мощность невелика из-за высокого омического сопротивления раствора. При увеличении концентрации соли происходит увеличение мощности, при дальнейшем увеличении концентрации получаемая мощность снижается за счет уменьшения градиента концентрации по разные стороны мембран. Максимальная мощность для

мембран МК-40 и МА-41 получена при концентрации хлорида натрия в камере с пресной водой 2 г/л, а для мембран МК-40П и МА-41П – 6 г/л.

Анализ рисунка 2 показывает, что мощность, получаемая на пакете с профилированными мембранами, существенно ниже получаемой с использованием гладких мембран, что связано с нарушением транспортно-канальной структуры мембраны в процессе горячего прессования набухших мембран, что приводит к снижению их селективности. По-видимому, необходимо оптимизировать процедуру прессования для увеличения селективности профилированных мембран.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-48-230047

Литература:

1. Vermaas D., Saakes M., Nijmeijer K. // J. Membr. Sci. – 2011. – V. 385. – P. 234–242.
2. Kuleszo J., Kroeze C., Post J., Fekete B.M. // J. Integr. Environ. Sci. – 2010. V. 7(1). P. 89-96.
3. Hailong T., Wang Y., Pei Y. Crittenden J.C. // Appl. Energy. – 2020 – V. 262. – P. 1-24.
4. Yaroslavtsev, A.B., Stenina, I.A. // Mendeleev Commun. T. 31(4). С. 423-432

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОКИСЛИТЕЛЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АНИЛИНА В ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАНАХ

Ю.С. Лоза, Н.В. Лоза

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

Композиты на основе гомогенной перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК и полианилина являются перспективными материалами для использования в различных электрохимических системах и процессах. В настоящее время разработаны подходы к получению таких материалов методом окислительной полимеризации анилина *in situ*. Определены условия для получения композитов с объемным и поверхностным распределением полианилина. Показано, что использование в качестве окислителя коионов приводит к получению материалов с поверхностным распределением модификатора. В то время как использование в качестве окислителей противоионов позволяет получать мембраны с объемным распределением полианилина [1-2]. Однако кинетика полимеризации анилина в мембране в зависимости от концентрации окислителей различного типа детально не изучалась. В связи с этим целью данной работы было изучение кинетики полимеризации анилина в матрице гомогенной перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК в зависимости от природы и концентрации окислителя. В задачи работы входило изучение влияния концентрации персульфата аммония и хлорида железа (III) на скорость полимеризации анилина в мембране МФ-4СК.

Синтез полианилина осуществлялся в две стадии: мембрана помещалась в раствор мономера, переходя в форму катионов фениламмония, затем — в кювету спектрофотометра с раствором окислителя нужной концентрации. Спектры поглощения в видимой области измерялись непосредственно в ходе реакции полимеризации анилина.

В процессе получения композитов были измерены спектры поглощения при концентрациях хлорида железа в диапазоне концентраций от 0.001 М до 0.01 М, а также концентрациях персульфата аммония в диапазоне концентраций от 0.005 М до 0.05 М. На всех спектрах имеются характерные для полианилина полосы поглощения при длинах волн около 800 и 400 нм. Уже в начальный момент времени для всех концентраций окислителя наблюдается образование полимера. Увеличение интенсивности поглощения во времени указывает на возрастание содержания

полианилина в образцах. Для каждого спектра были определены оптические плотности в максимумах поглощения, использованные для построения кинетических зависимостей. На основании полученных данных были определены относительные скорости реакции. Увеличение концентрации окислителя приводит к увеличению скорости реакции во всех опытах. Характер зависимостей относительной скорости реакции от времени для двух типов окислителя принципиально отличается: для персульфата аммония — монотонно возрастающий, для хлорида железа (III) — экстремальный, что может указывать на изменение лимитирующей стадии процесса.

Таким образом, выполненное изучение влияния природы и концентрации окислителя на полимеризацию анилина в мембране позволило установить, что скорость реакции полимеризации анилина в матрице перфторированной катионообменной мембраны в присутствии окислителя коиона всегда ниже по сравнению с окислителем противоионом.

Литература:

- 1 Tan S., Laforgue A., Be' langer D. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 744.
- 2 Loza N.V., Falina I.V., Kononenko N.A., Kudashova D.S. // *Synthetic Metals*. 2020. V. 261. 116292.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА БИСЛОЙНЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Н.А. Кутенко, Ю.С. Лоза, Н.В. Лоза

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

Важным вопросом, имеющим практическое значение, является изучение поляризационного поведения мембран, на поверхность которых нанесен слой модификатора, содержащего фиксированные ионы со знаком заряда, противоположным фиксированным группам основного материала мембраны. Особый интерес представляют анионообменные мембраны со слоем гомогенной пленки МФ-4СК на одной из поверхностей. Такие мембраны позволяют решить проблему осаждения на поверхности анионообменной мембраны белка в ходе электродиализа молочной сыворотки, кроме того, известно, что гомогенизация поверхности мембран приводит к усилению транспорта ионов из-за относительно более гидрофобной и менее электрически неоднородной поверхности по сравнению с исходной мембраной [1, 2].

Для определения влияния слоя перфторсульфополимера на вольтамперные характеристики были исследованы мембраны МА-40, МА-41 и Ralex АМН со слоем пленки МФ-4СК на одной из поверхностей (таблица 1). Нанесение слоя перфторсульфополимера осуществлялось на гладкую или предварительно обработанную наждачной бумагой шероховатую поверхность базовых мембран.

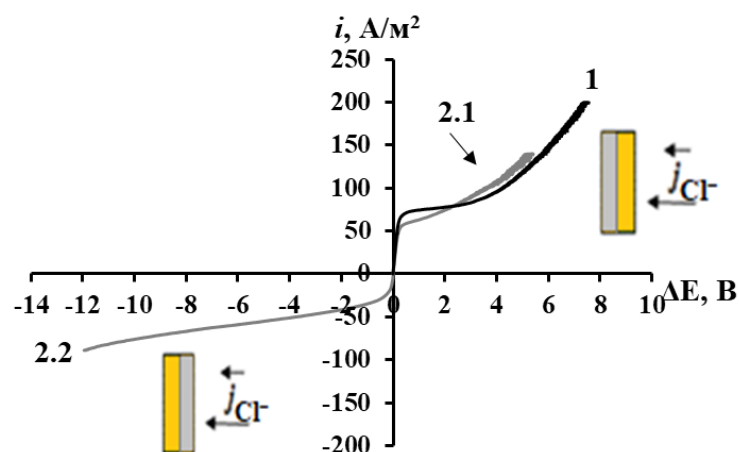
Таблица 1 – Гетерогенные анионообменные мембраны со слоем МФ-4СК на поверхности

№ образца	Обозначение	Способ модифицирования
1	МА-40/МФ-4СК	Нанесение пленки МФ-4СК на базовые мембраны с гладкой поверхностью
2	МА-41/МФ-4СК	
3	Ralex АМН/МФ-4СК	
4	МА-40ш/МФ-4СК	Нанесение пленки МФ-4СК на базовые мембраны с шероховатой поверхностью
5	МА-41ш/МФ-4СК	
6	Ralex АМНш/МФ-4СК	

Вольтамперные кривые ионообменных мембран измерялись в гальванодинاميческом режиме в четырехкамерной ячейке, по методике, подробно описанной в [3]. Перед измерением мембраны приводились в равновесие с рабочим раствором, в качестве которых использовались хлориды натрия и магния, а также соляная кислота одинаковой эквивалентной концентрации 0.05 моль-экв/л. Поскольку

слой модификатора был нанесен только на одну поверхность мембраны, формируя тем самым бислойную асимметричную структуру мембран, измерения вольтамперных кривых проводились при двух ориентациях: слоем МФ-4СК или исходной поверхностью к потоку противоионов.

Для бислойных анионообменных мембран была обнаружена асимметрия в величине плотности предельного тока: во всех случаях наблюдается более низкое значение плотности предельного тока (i_{lim}) при ориентации слоем МФ-4СК к потоку противоионов (рисунок 1). В тоже время величина плотности предельного тока при обратной ориентации мембран, то есть исходной поверхностью к потоку противоионов, ожидаемо находится на уровне исходной мембраны.



1 – исходная МА-41; 2.1 – МА-41/МФ-4СК (модифицированная сторона);

2.2 – МА-41/МФ-4СК (немодифицированная сторона);

Рисунок 1 – Вольтамперные кривые мембран МА-41 в растворе 0,05 моль-экв/л NaCl

Так для мембран МА-40/МФ-4СК, МА-40ш/МФ-4СК и МА-41/МФ-4СК обнаружено, что при ориентации мембраны слоем МФ-4СК к потоку противоионов наблюдается уменьшение i_{lim} по сравнению с исходной мембраной в 1,5-2 раза, при обратной ориентации плотность предельного тока практически не изменяется по сравнению с исходной мембраной в растворах хлорида натрия и соляной кислоты. При этом эффект снижения i_{lim} более выражен для образцов, на поверхности которых была создана шероховатость перед нанесением слоя перфторсульфополимера.

Таким образом, для бислойных анионообменных мембран наблюдается асимметрия ВАХ во всех исследованных растворах, что связано с формированием биполярной границы между слоем катионо- и анионообменной мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края (проект № 19-48-230040 р_а).

Литература:

1. Andreeva M. A., Gil V. V., Pismenskaya N. D., Nikonenko V.V., Dammak L., Grande D., Kononenko N.A. // J. Membrane Science. 2017. V. 540. P.183–191.
2. M. Persico, L. Bazinet // J. Membrane Science. 2018. V. 549. P. 486-494.
3. Лоза Н.В., Долгополов С.В., Кононенко Н.А., Андреева М.А., Коршикова Ю.С. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 615.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА, ПРИГОТОВЛЕННЫХ В ДВЕ СТАДИИ

О.М.Лопатина^{1,2}, И.М.Колганов³, П.Г.Царин³, А.А.Егорушкина⁴

¹ *НИЯУ МИФИ, Москва*

² *ООО «Экспресс-Эко-Фильтр», Обнинск*

³ *ООО «НПП Эко-Фильтр», Обнинск*

⁴ *ИАТЭ НИЯУ МИФИ, Обнинск*

За счет своих уникальных свойств фторсодержащие полимеры выдвинули себя в число ведущих полимерных материалов. Производство и потребление изделий на их основе постоянно расширяется. Одной из областей использования таких полимеров является мембранная технология.

В настоящее время наиболее популярным и доступным фторсодержащим полимерным материалом для производства мембран стал поливинилиденфторид (ПВДФ), применяющийся для получения мембран методом фазовой инверсии.

Высокая энергия связи $C - F$ приводит к целому комплексу положительных свойств: высокой химической и термической стойкости, низкому коэффициенту трения, огнестойкости и гидрофобности изделий на их основе.

Известно, что одним из основных способов регулирования размеров пор, формируемых методами фазового разделения из растворов ПВДФ, является варьирование температуры приготовления раствора [1,2]. Известен способ регулирования степени нуклеации раствора ПВДФ путем смешения в различных пропорциях двух растворов одного состава, приготовленных при различных температурах.

Авторами был предложен другой способ приготовления раствора, включающий две стадии: растворение полимера в растворителе с добавкой слабого осадителя при повышенной температуре, добавление к получившемуся раствору смеси осадителя и растворителя при комнатной температуре.

В ходе работы использовался ПВДФ производства KYNAR марки MG-15, диметилацетамид (ДМА) в качестве растворителя, а так же бутилацетат (БА), как добавка в раствор.

Конечный состав раствора содержал 16% ПВДФ, 54% ДМА, 30% БА. Количество смеси ДМА и БА, вносимое на второй стадии приготовления раствора, рассчитывалось в соответствии с уравнениями материального баланса.

Показано, что введение в растворы более 33 масс. % бутилацетата вызывает гелеобразование раствора при комнатной температуре.

С точки зрения общей скорости приготовления растворов выбрано оптимальное соотношение БА:ПВДФ на первой стадии растворения, которое находилось в диапазоне 1:1 – 1,7:1.

Формирование мембран осуществляли методом «сухо-мокрого формования», в котором инициирование фазового разделения происходило за счет испарения растворителя и внесения воды из газовой фазы.

Сформированные методом фазового разделения плоские мембраны имели толщину 100-150 мкм. Измерялись максимальный размер пор (методом давления «точки пузырька») и удельная производительность по изопропанолу полученных мембран. Методом газо-жидкостной потоковой порометрии изучены распределения пор по размерам.

Исследовано влияние состава смеси БА-ДМФА, вносимой на 2-й стадии, на свойства мембран, формируемых из приготовленных растворов. Изменение состава смеси не оказывало влияние на вязкость растворов. В то же время уменьшение концентрации БА в смеси со 100 до 50% снижало максимальный размер пор с 1,0 до 0,6 мкм, средний размер пор с 0,43 до 0,27 мкм, при этом удельная производительность снижалась в 3 раза. При этом отмечено незначительное увеличение общей пористости с 72 до 75%. Предположительно, данный эффект объясняется тем, что на первой стадии формируются центры нуклеации, а на второй стадии происходит разбавление раствора. Уменьшение концентрации вносимого на 2-й стадии БА в соответствии с уравнениями материального баланса сопряжено с более высокой концентрацией ПВДФ в начальном растворе, что приводит к более высокой степени нуклеации раствора.

Литература:

1. Бильдюкевич, А.В. Получение пористых проницаемых структур из фторполимеров / А.В. Бильдюкевич, Т.М. Ермолинская, Л.А. Фенько. // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. тр. – Минск: НАН Беларуси, 2008. – Вып. 2. – С. 51 – 105.

2. *Lin D.-J., Beltsios K., Young T.-H., Jeng Yi-S., Cheng L.-P.* // J. Membrane Science. 20066. V. 274. P. 64.

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Е.С. Любимова, А.В. Бильдюкевич, Т.А. Глевицкая

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск,
220072, Республика Беларусь*

Одним из перспективных подходов к получению эффективных газоразделительных мембран является формирование тонкопленочных композитных мембран (ТКМ). Наиболее простым способом получения как полуволоконных, так и плоских ТКМ на полимерной основе является нанесение селективного слоя путем погружения. Для модификации полимерной матрицы широко используется полидиметилсилоксан (ПДМС), поли [1- (триметилсилил) -1-пропин] (ПТМСП) или термопластичный эластомер РЕВАХ (*poly(ether block amide)* [1]. Для повышения эффективности разделения газов описано использование многослойных тонкопленочных композитных мембран. В этом случае в качестве мембраны подложки используют ТКМ, полученную методом межфазной поликонденсации, в том числе, как неиспользованные, так и бывшие в употреблении тонкопленочные композиционные обратноосмотические мембраны (TFC-RO) [2-3].

Целью данной работы являлась модификация ультрафильтрационных полуволоконных мембран из полисульфона с типом фильтрации «изнутри-наружу» методом межфазной поликонденсации с последующим нанесением слоя ПДМС для увеличения селективности.

В качестве исходной мембраны-подложки использовали полуволоконные мембраны ПСФ-ПВ-100 (ТУ ВУ 100185198.091–2008) производства ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси». Для проведения межфазной поликонденсации использовали 0,15–1,0% водные растворы триэтилентетрамина (ТЭТА) и 0,15–0,6% растворы тримезоилхлорида (ТМХ) в гексане. На втором этапе модифицированную мембрану обрабатывали 1% раствором ПДМС марки Sylgard-184 в гексане. ПДМС наносили двукратно, после каждого нанесения мембрану сушили при 80°C на протяжении двух часов.

Характеристики мембран, полученных с использованием межфазной поликонденсации, приведены в таблице.

Таблица. Транспортные характеристики тонкопленочных мембран в зависимости от концентрации реагентов

Концентрация реагентов, масс%		Удельная производительность по воде*, л/(м ² ×ч)	R*, %	Краевой угол смачивания, град
ТЭТА	ТМХ			
0,15	0,15	61	65	47
0,2	0,15	58	71	50
0,3	0,15	32	87	53
0,4	0,15	28	90	54
0,5	0,15	24	94	56
0,6	0,15	12	-	51
0,8	0,15	1	-	43
1	0,15	1	-	41
0,15	0,2	83	62	45
0,15	0,3	76	68	48
0,15	0,4	54	86	46
0,15	0,5	50	88	51
0,15	0,6	43	88	45

*Условия испытаний: рабочее давление 0,1 МПа, температура – 20°C.

Калибрانت – 0,3% раствор поливинилпирролидона К-15, $M_N = 10000$ г/моль.

Из данных таблицы следует, что варьирование концентрации реагентов позволяет в широких пределах изменять транспортные свойства получаемых ТКМ и снизить краевой угол смачивания с 65 до 41-56°. При увеличении концентрации ТЭТА и постоянной концентрации ТМХ наблюдается уменьшение удельной производительности мембран по воде и увеличение коэффициента задерживания. Аналогичные результаты получены при увеличении концентрации ТМХ и постоянной концентрации ТЭТА, хотя эффект выражен в меньшей степени.

Установлено, что после формирования селективного слоя методом межфазной полимеризации независимо от концентрации реагентов полученные тонкопленочные мембраны обладали высокой газопроницаемостью ($GPU \geq 1000$) и не обладали селективностью при разделении смеси O₂/N₂ (фактор разделения α составлял около 1).

Двухкратное нанесение раствора ПДМС приводит к уменьшению газопроницаемости получаемых мембран и увеличению фактора разделения (рисунок).

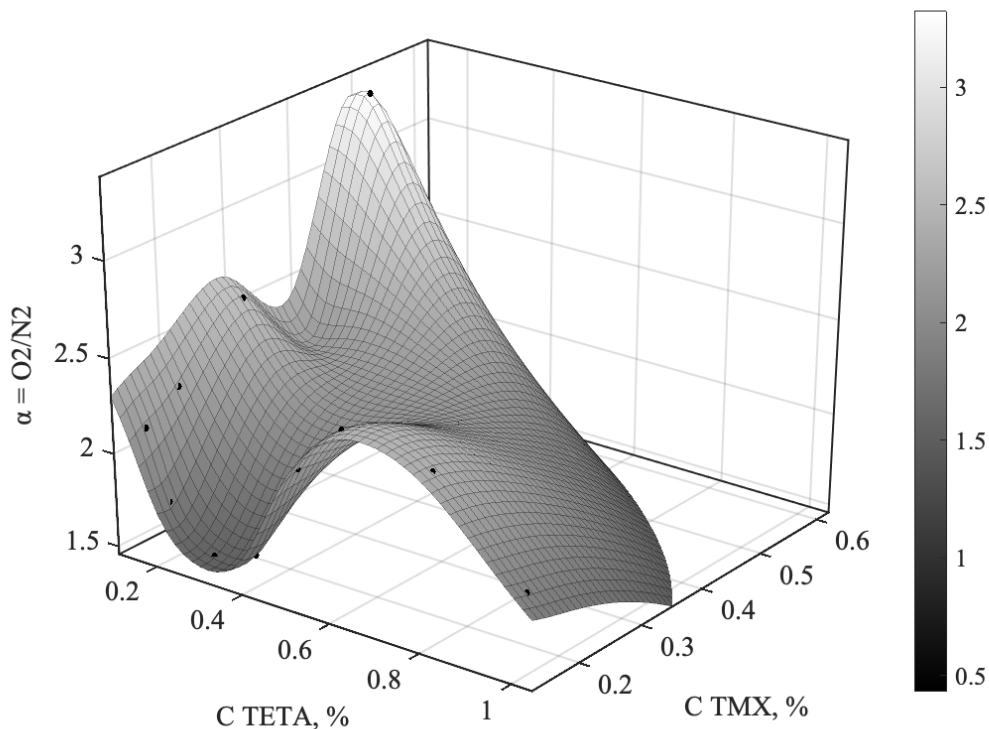


Рисунок. Зависимость фактора разделения O_2/N_2 от концентрации реагентов.

Как видно, половолоконные мембраны, модифицированные методом межфазной поликонденсации, с последующим нанесением ПДМС, полученные в данной работе, в области максимума селективности по смеси O_2/N_2 ($\alpha=3,33$) характеризуются более высокой газопроницаемостью ($GPU\ O_2 = 100$) по сравнению с большинством ранее проведенных исследований.

Литература:

1. Prajapati P. K., Kansara A. M., Singh P. S. // RSC advances, 2016, Т. 6, №. 92, P. 88943–88953.
2. Moradi M.R., Chenar M. P., Noie S.H. // Polymer Testing, 2016, V. 56, P. 287–298
3. Moradi M.R.; Chenar M.P.; Noie S.H.; Hesampour M.; Mänttäre M. // Polymer Testing, 2017, V. 63, P. 101–109

РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ПОЛИФЕНИЛЕН ОКСИД-БЛОК- ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН/ОКСИД ГРАФЕНА

В.П. Лямин, А.Д. Чепелева, А.В. Пенькова, М.Е. Дмитренко

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Для разделения жидких смесей низкомолекулярных веществ активно применяют такой мембранный метод как первапорация. Данный мембранный процесс нашел активное применение для дегидратации (обезвоживания) различных органических растворителей (спиртов, кислот, эфиров и др). Быстрое развитие первапорации требует разработки новых полимерных материалов и более эффективных мембран на их основе. Существует множество направлений для разработки новых мембранных материалов, среди которых особое место занимает синтез блок-сополимеров [1], а также модификация мембранных полимерных материалов различными наночастицами [2].

В данной работе был разработан блок-сополимер на основе поли(2,6-диметил-1,4-фенилен оксида) (ПФО) и полидиметилсилоксана (ПДМС), а также проведена его объемная модификация посредством введения наночастиц оксида графена с целью получения высокоэффективных первапорационных мембран для дегидратации этанола. Были подобраны: оптимальное соотношение компонентов в ПФО-б-ПДМС сополимере, способ введения и концентрация наночастиц оксида графена, а также условия приготовления первапорационных мембран. Структурные характеристики разработанных мембран на основе ПФО-б-ПДМС сополимера были изучены методами ИК и ЯМР спектроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Транспортные характеристики мембран были изучены при первапорационном разделении смеси этанол/вода в широком концентрационном диапазоне (5-70 масс. % воды в исходной смеси). Было показано, что разработка мембран на основе композита ПФО-б-ПДМС сополимер/оксид графена привела к существенному увеличению удельной производительности при дегидратации этанола в сравнении с мембраной на основе ПФО за счет изменений в структуре и физико-химических характеристиках модифицированных мембран.

Благодарности:

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-73-00043). Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Рентгенодифракционные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Литература:

1. Shin Ch., Baer Z.C., Chen X.Ch., Ozcam A.E., Clark D.S., Balsara N.P. // J. Membrane Science. 2015. V. 484. P. 57-63
2. Wang M., Cheng X., Jiang G., Xie J., Cai W., Li J., Wang Y. // J. Membrane Science. 2022. V. 653. 120535

ОПРЕСНЕНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА ВЬЕТНАМА: МЕМБРАННАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ

С.В. Макаев¹, Г.С. Голубев¹, Д.О. Калмыков¹, И.С. Еремеев¹, Т.Л. Хоанг², Ч.З. Нгуен²,
А.В. Волков¹

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

²*Совместный российско-вьетнамский тропический научно-исследовательский и
технологический центр, Хошимин, Вьетнам*

Рост населения Земли и повышение качества жизни приводит к увеличению потребления воды. Пандемия коронавируса COVID-19 привела к повешенным требованиям к гигиене и качеству воды, которые не выполняются во многих регионах; возросшие требования к воде усугубляют ее нехватку в большинстве мировых регионов. Традиционные подходы, полагающиеся на дождевые осадки и сток рек, более не достаточны для удовлетворения основных требований, поэтому ожидается, что нетрадиционные водные ресурсы, такие как опресненная вода, будут играть ключевую роль уменьшении разницы между спросом и предложением на воду. В мире насчитывается около 16000 заводов по опреснению воды, производящих около 95 млн. м³/день воды, пригодной для использования человеком, из которых 48% производится на Ближнем Востоке и в Северной Африке [1]. Серьезной проблемой, связанной с опреснительными технологиями, является производство соляного концентрата («рассола»), требующего утилизации, которая является и дорогостоящей, и негативно влияющей на окружающую среду [2]. Производство рассола составляет до 142 млн. м³/день [1]. Во Вьетнаме жаркий тропический климат и высокая влажность долгое время позволяли процветать агропромышленному сектору, но последние несколько десятилетий агропромышленный сектор испытывает трудности с безопасной для использования пресной водой. Согласно данным [3], большое число домашних хозяйств во Вьетнаме имеет трудности с доступом к пресной воде. Эти факторы говорят о необходимости серьезных мер по обеспечению населения страны доступом к чистой пресной воде.

Традиционные подходы включают в себя два направления – дистилляция, где движущей силой процесса является температура, и баромембранные методы, где движущей силой является давление (например, обратный осмос). Несмотря на огромную популярность обратного осмоса, он не лишен недостатков, основным из

которых является использование высокого давления, что требует соответствующих насосов, труб и запорной арматуры. Сравнительно недавно был предложен комбинированный метод мембранной дистилляции, который совмещает в себе ряд преимуществ обоих подходов. Ранее нами [4] была показана возможность и эффективность солнечной радиации как дополнительного возобновляемого источника тепловой энергии в процессе мембранной дистилляции. В продолжение данной темы нами были проведены работы по исследованию метода ПДМК с использованием солнечной энергии на примере тропического климата Вьетнама путем моделирования процесса в программе Simulink/MATLAB и тестирование ряда конструкционных материалов на базе Российско-вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра (Тропцентра).

Использование установки во влажном тропическом климате требует работ по изучению стабильности материалов к агрессивной флоре и фауне Вьетнама. Один из способов по уменьшению биообрастания поверхности (негативно влияющих на продолжительность работы установки) – это использование биоцидных добавок. В ИНХС РАН имеется опыт создания полимерных материалов различного типа, модифицированных полиэлектролитами с биоцидными свойствами, включая полигуанидин.

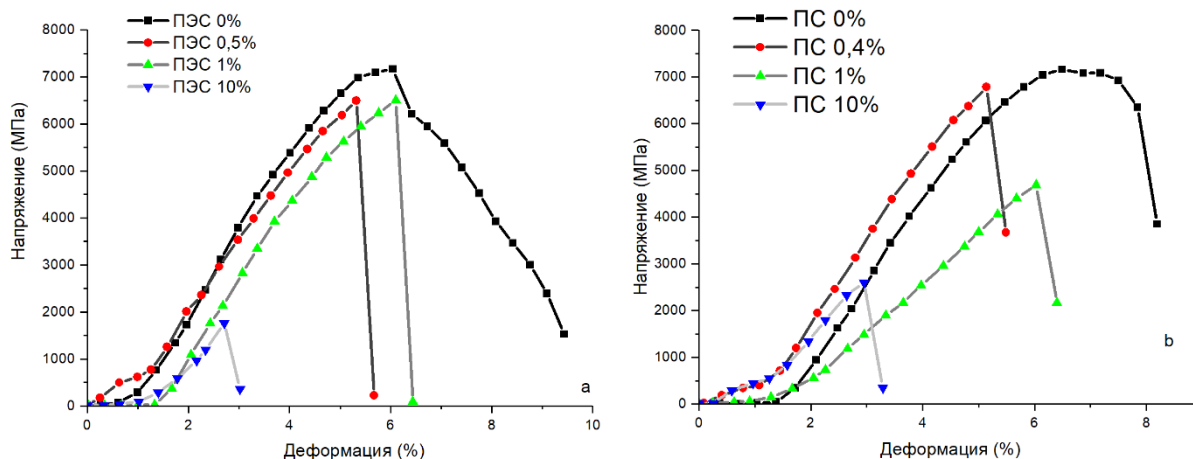


Рис. 1. Прочность полимерных образцов, импрегнированных биоцидными добавками. а – полиэфисульфон; б – полисульфон.

Были синтезированы образцы полимеров на основе полисульфона с биоцидными добавками полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, сшитого с неорганической слоистой глиной. Было показано (рис. 1) упрочнение полисульфона при добавках биоцида до 0.4-0.5 мас. %. В то же время, добавки биоцида в матрицу из

полиэфирсульфона приводят к ухудшению прочностных характеристик. Полученные образцы отправлены на экспонирование на климатические испытательные станции Тропцентра.

Кроме того, была построена компьютерная модель установки пленочной дистилляции с использованием солнечной энергии в качестве единственного источника тепла. Показано, что с точки зрения производительности наиболее выгодно увеличение площади солнечных коллекторов, но это негативно сказывается на стоимости системы. С экономической точки зрения увеличение площади испарения позволяет добиться того же срока окупаемости при меньших начальных затратах и уменьшенных удельных потоках.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН и совместной Программы НИР Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра по теме Т-1.10 «Разработка комплектующих материалов и термоградиентного способа для опреснения морской воды в условиях тропического климата».

Литература:

1. *Jones E., Qadir M., van Vliet M. T., Smakhtin V., Kang S. M.* // Science of the Total Environment. 2019. V. 657. P. 1343-1356.
2. *Tularam G. A., Ilahee M.* // Journal of Environmental monitoring. 2007. V. 9(8). P. 805-813.
3. *Hung D.C., Nguyen N.C.* // Vietnam Journal of Chemistry. 2017. V. 55. № 5. P. 12.
4. *Калмыков Д.О., Макаев С.В., Голубев Г.С., Хоанг Т.Л., Нгуен Ч.З., Волков А.В.* // Мембраны и мембранные технологии, 2020, Т. 10, № 6, С. 436–446.

ОЧИСТКА ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА:

МОДЕЛИРОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ASPEN ONE

С.В. Макаев, М.Г. Шалыгин, И.В. Петрова, С.Д. Баженов, А.В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

В наши дни из-за увеличения численности населения и потребления энергии во всем мире все больше внимания уделяется эффективному использованию энергетических ресурсов для удовлетворения растущих потребностей экономики. Несмотря на успешные проекты возобновляемой и альтернативной энергетики, доля углеводородных ископаемых в мировом производстве энергии составляют, по разным оценкам 75-80 %, т.е. подавляющее большинство предприятий работает на энергии, полученной при сжигании углеводородов. Это приводит к увеличению содержания диоксида углерода в атмосфере, с чем, в свою очередь, связывают глобальное изменение климата. Декарбонизация (удаление диоксида углерода) является одним из приоритетных направлений современной науки. Один из подходов является удаление диоксида углерода из дымовых газов (post-combustion CO₂ capture).

В настоящее время существует ряд технологий по очистке дымовых газов от диоксида углерода, самыми распространёнными из которых являются аминная очистка и криогенные технологии. Аминная очистка достаточно широко применяется в настоящее время, но данный процесс чрезвычайно энергозатратен - затраты на удаление CO₂ составляют до 20-30 % от производимой мощности. Недостатки криогенных технологий также заключаются в энергозатратности и высокой стоимости охлаждения смеси газов. Разработка новых технологий для улавливания углерода с целью минимизации энергетических потерь и повышения экономической эффективности является необходимой, но довольно сложной задачей. Одним из возможных перспективных подходов является технология короткоциклового адсорбции (КЦА), которая хорошо зарекомендовала себя, и, благодаря высокой эффективности и сравнительно низкой стоимости обслуживания, активно применяется для выделения чистого азота из воздуха и в процессе отделения водорода после процесса парового риформинга углеводородов. В данной работе представлены результаты по очистке дымовых газов с помощью различных методов, включая коротко-цикловую адсорбцию и мембранное разделение.

В классической КЦА продуктовым газом является слабо-сорбирующий газ (N_2 в случае воздуха, H_2 в производстве водорода), при этом в сбросной поток в процессе десорбции уходит часть продуктового газа. Состав дымовых газов сильно зависит от области промышленности, но, как правило, его основными компонентами являются пары воды, N_2 , CO_2 , O_2 . Сложность использования КЦА состоит в том, что диоксид углерода хорошо сорбируется на всех имеющихся коммерческих сорбентах; соответственно, CO_2 выходит вместе со сбросным потоком, а в продуктивном газе остается практически чистый азот.

Идея работы состояла в использовании КЦА для очистки дымовых газов с одновременным обогащением сбросного потока по CO_2 и последующей обработкой полученной смеси на мембранном модуле с селективным выделением CO_2 . На примере модельного дымового газа были проведены расчеты по эффективности процесса короткоциклового адсорбции отдельно и в связке с мембранным разделением. С использованием программного комплекса Aspen One была построена модель совмещенного модуля обработки дымовых газов.

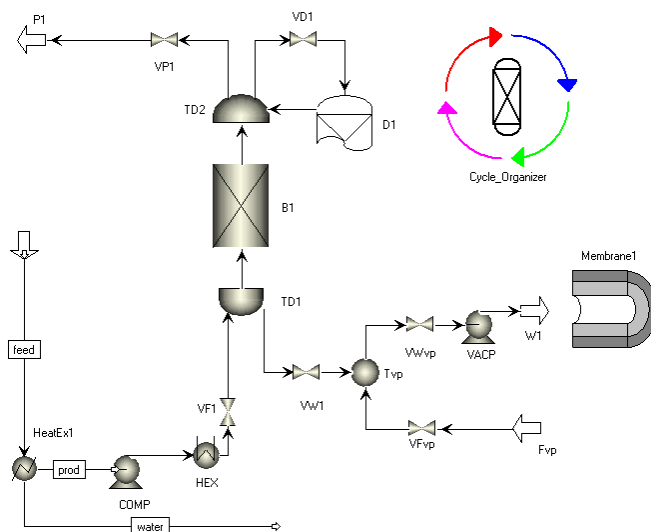


Рис. 1. Модель совмещенного модуля обработки дымовых газов в программе Aspen One. feed – поток дымового газа; water – поток воды, конденсирующейся при охлаждении дымового газа; B1 – адсорбционная колонна; P1 – поток продуктового газа (азот); W1 – поток сбросного газа, обогащенного по CO_2 ; Membrane1 – мембранный модуль.

Было показано, что использование КЦА позволяет повысить содержание CO_2 в потоке в 3-8 раз (с 4 до 20 об.%) с одновременной генерацией чистого азота (до 99.9%). Использование мембранного модуля позволяет выделить CO_2 для последующей

утилизации (в пласты, подземные резервуары, отработанные нефтяные скважины, цемент и т.д.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИНХС РАН.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И
ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК
ПОЛИ(1- ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) С ДОБАВЛЕНИЕМ
АНТИОКСИДАНТОВ**

В.П.Макрушин, А.А.Коссов, И.С.Левин, С.М.Матсон

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва

Мембраны на основе полимеров находят применение в различных разделительных процессах. Разработка мембранных материалов с улучшенными свойствами расширит возможности применения мембранных технологий в уже существующих областях применения или в разработке принципиально новых мембранных технологий.

Стеклообразные полимеры 1,2-дизамещенных ацетиленов привлекают огромный интерес исследователей в силу рекордно высоких параметров газо-/паро-проницаемости этих полимеров. Уникальные транспортные характеристики 1,2-дизамещенных полиацетиленов являются следствием особенности их надмолекулярной организации, обеспечивающей нанопористую структуру, для которой характерно присутствие взаимосвязанных пор различного размера. Жесткая структура пространственно-затруднённых макромолекул, содержащих чередующиеся двойные связи и объемные заместители, препятствует плотной упаковке макромолекул, что приводит к экстремально высоким значениям свободного объема полимера (до 30%) и высоким значениям поверхностной площади (1000 м²/г и выше). Наиболее ярким представителем этой группы полимеров является поли(1-триметилсилил-1-пропин) [ПТМСП], который демонстрирует исключительно высокие параметры газо- и паро-переноса.

Для ПТМСП, как и для других полимеров, характеризующихся высоким свободным объемом, наблюдается физическое старение, вызванное релаксацией макроцепей с течением времени, приводящее к заметному снижению подвижности цепи и свободного объема в полимере, которое, в свою очередь, приводит к падению проницаемости. Ускоренное физическое старение при повышенных температурах может привести не только к повышению селективности, но и к обратной селективности. Использование управляемой термически активированной релаксации стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом, таких как ПТМСП, может

позволить повысить селективные характеристики полимерного мембранного материала.

ПТМСП характеризуется высокой термической стабильностью, обусловленной экранированием объемными заместителями основной цепи, находящейся в спиральной конформации. Тем не менее при нагревании на воздухе ПТМСП подвержен деградации вследствие окисления. В настоящей работе было изучено влияние термического отжига на газотранспортные свойства и структуру изотропных пленок, приготовленных из растворов ПТМСП с добавлением фенольных антиоксидантов. Пленки ПТМСП с антиоксидантом имеют значительно более высокую устойчивость к термическому разложению по сравнению с чистым полимером. Выявлена стабильность газопроницаемых свойств в течение минимум

500 ч общего времени нагрева при 140°C после небольшого снижения (20-30%) значений проницаемости в первые 48 ч. Данные РСА подтверждают уменьшение межцепочечных расстояний при термообработке изотропных пленок и свидетельствуют об увеличении плотности упаковки макромолекул при термоактивации. Полученные результаты показывают, что введение стабилизатора-антиоксиданта позволяет значительно повысить окислительную стабильность ПТМСП и проводить отжиг при высоких температурах. Использование термического отжига пленок может помочь найти способы создания мембранных материалов на основе полимеров с большим свободным объемом для мембран с предсказуемыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-13-00334-П.

ДОПИРОВАНИЕ ФОСФАТОМ ЦЕРИЯ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ К ОДНОЗАРЯДНЫМ ИОНАМ

А.Д. Манин^{1,2}, Д.В. Голубенко¹, А.Б. Ярославцев^{1,2}

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

²*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Москва*

Ионообменные мембраны активно используются в различных промышленных процессах, например, в приложениях электродиализа, который составляет основу технологий водоочистки и разделения многокомпонентных смесей [1-3]. В данной области перспективным направлением является поиск способов увеличения селективности переноса ионов определенного знака заряда [4,5]. Одним из существующих подходов к решению этой задачи является модификация ионообменных материалов наночастицами различной природы, в качестве которых могут выступать неорганические соединения, обладающие стабильностью в поре мембраны и ионообменной емкостью [6,7]. Среди последних выделяются фосфаты металлов, в частности фосфаты циркония [8] и церия [9], которые имеют высокую ионообменную ёмкость и химическую инертность в кислой и нейтральной среде [10].

В работе был изучен характер изменения коэффициента селективности к однозарядным анионам в процессах обессоливания с участием гибридных мембран с частицами фосфата церия. Показано, что модификация путем синтеза допанта *in situ* в системе пор и каналов коммерческой анионообменной мембраны приводит к увеличению селективности транспорта хлорид анионов в паре сульфат-хлорид.

Путем варьирования числа циклов модификации и времени обработки прекурсорами была получена серия гибридных мембран и измерены их физико-химические и электротранспортные свойства, такие как влагосодержание, ионообменная ёмкость, содержание неорганического допанта, ионная проводимость в формах одно- и двухзарядных противоионов и вольтамперные характеристики. Морфология полученных композиционных мембран была исследована с помощью ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом, что под

По аналогичной методике фосфат церия был получен вне матрицы мембраны, для которого соотношение Се:Р составило 1:1.5, что соответствует кислому фосфату церия $H_xCe_2(PO_3)_3$. Присутствие в структуре HPO_4^{2-} групп было подтверждено изучением ^{31}P ЯМР-спектра и потенциометрическим титрованием. Результаты работы опубликованы в статье [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (21-73-20229).

Литература:

- [1] Havelka J., Fárová H., Jiríček T., Kotala T., Kroupa J. // Water Sci. Technol. 2019. V. 79. P. 1580–1586.
- [2] Koseoglu-Imer D.Y., Karagunduz A. // Environ. Technol. Rev. 2018. V. 7. P. 199–219.
- [3] Apel P.Y., Bobreshova O. V., Volkov A. V., Volkov V. V., Nikonenko V. V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Y.P., Yaroslavl'tsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 45–63.
- [4] Luo T., Abdu S., Wessling M. // J. Memb. Sci. 2018. V. 555. P. 429–454.
- [5] Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavl'tsev A. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 5517.
- [6] Alabi A., AlHajaj A., Cseri L., Szekely G., Budd P., Zou L. // Npj Clean Water. 2018. V. 1. P. 10.
- [7] Golubenko D.V., Shaydullin R.R., Yaroslavl'tsev A.B. // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 741–748.
- [8] Golubenko D.V., Karavanova Y.A., Melnikov S.S., Achoh A.R., Pourcelly G., Yaroslavl'tsev A.B. // J. Memb. Sci. 2018. V. 563. P. 777–784.
- [9] Golubenko D.V., Manin A.D., Wang Y., Xu T., Yaroslavl'tsev A.B. // Desalination 2022. V. 531.
- [10] Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Ivanova O.S., Skogareva L.S., Simonenko N.P., Karavanova Y.A., Lebedev V.A., Borilo L.P., Ivanov V.K. // J. Non. Cryst. Solids. 2016. V. 447. P. 183–189.

**РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ БУТАН/ИЗОБУТАН
ГОМОГЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1**

С.Ю.Маркова, М.Г.Шалыгин, В.В.Тепляков

ИНХС РАН, Москва

Проблема разделения углеводородных газовых смесей различного состава возникает при добыче и переработке природного и попутного нефтяного газа, а также в процессах нефтепереработки, нефтехимии, газовой и угольной топливной химии. Одним из важнейших этапов на пути превращения углеводородного сырья в продукты нефтехимии является газофракционирование – разделение широкой фракции легких углеводородов (УВ) или аналогичных смесей на составляющие компоненты – индивидуальные УВ, используемые в качестве сырья для производства различных продуктов, таких как синтетические каучуки, смолы, моющие средства, топливо, полимеры. Отдельной задачей является разделение изомеров, в частности бутана, поскольку изобутан высоко востребован на рынке УВ в качестве хладагента в холодильной промышленности, при производстве вспененных материалов, полиэтиленов, полипропиленов, полистиролов, изопрена и бутилкаучука. Кроме того, изобутан применяется в качестве высокооктанового компонента товарных бензинов. Разделение газов на существующих газофракционирующих установках основано на принципах различия их температур кипения и характеризуется высокой энергоёмкостью. Мембранные процессы рассматриваются как наиболее перспективные для разделения C_4 УВ за счёт невысоких капитальных вложений и энергопотребления ввиду отсутствия фазовых переходов, модульной структуре и гибкости процесса благодаря возможности изменения параметров в широких диапазонах. Значительная часть работ по исследованию мембранного разделения смесей бутан/изобутан посвящена мембранам на основе цеолитов вследствие их высокой селективности. Однако из-за сложности получения мембран на их основе и высокой стоимости более предпочтительным может оказаться применение полимерных мембран и мембран со смешанной матрицей, также широко представленных в литературе. Одной из сложностей применения полимерных мембран может являться их неустойчивость в среде УВ, поэтому особое внимание заслуживают полимеры, способные выдерживать условия процесса. Одним из таких полимеров

является промышленно выпускаемый частично-кристаллический поли-4-метилпентен-1 (ПМП), на основе которого могут быть получены мембраны по расплавной технологии (в том числе полуволоконные [1]), обладающие хорошей устойчивостью к воздействию органических компонентов и перспективами применения для разделения смесей УВ.

В настоящей работе исследованы особенности разделения газовых смесей бутан/изобутан различного состава гомогенными мембранами на основе ПМП в диапазоне температур от 10 до 80°C при атмосферном давлении. Существенная нелинейность температурных зависимостей проницаемости индивидуальных компонентов в координатах Аррениуса, по-видимому, связана с пластификацией и набуханием аморфной фазы ПМП из-за увеличения активности компонентов при снижении температуры [2,3]. При этом влияние бутана на полимер оказывается сильнее за счёт большей активности при данной температуре по сравнению с изобутаном. При разделении смесей бутан/изобутан обнаружено, что присутствие бутана оказывает заметное влияние на перенос изобутана в области пониженных температур (при повышении активности), приводя к возрастанию проницаемости последнего. В результате селективность мембраны при разделении смеси в области пониженных температур снижается в несколько раз по сравнению с идеальной селективностью. Полученные данные показывают необходимость дополнительно учитывать зависимости характеристик переноса компонентов от состава смеси и температуры для поиска оптимальных параметров процесса разделения смеси бутан/изобутан мембранами на основе ПМП.

Литература:

1. *Pelzer M., Vad Th., Becker A., Gries Th., Markova S., Teplyakov V.* // J. Applied Polymer Science. 2020. V. 138. No. e49630.
2. *Tsuji T., Hiaki T., Hongo M., Itoh N.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2004. V. 43. P. 4428–4433.
3. *Маркова С.Ю., Пелзер М., Шалыгин М.Г.* // Мембраны и мембранные технологии, 2021, Т 11, С. 477–484.

НОВЫЙ НЕРАЗРУШАЮЩИЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ ДЕФЕКТОВ У ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН

Матвеев Д.Н., Борисов И.Л., Кутузов К.А., Василевский В.П.

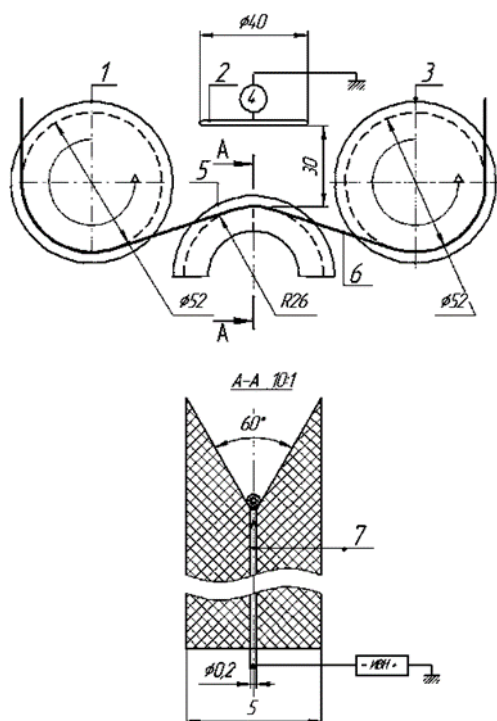
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН), Россия, Москва*

Современные методы характеристики мембран (микроскопия (СЭМ, ПЭМ, АСМ и др.), физические методы определения размера пор мембраны и распределения пор по размерам и методы, основанные на анализе значений проницаемости и задерживания растворов эталонных молекул или частиц [1] и др.) относятся к разрушающим образец методам исследования. Поэтому актуальной задачей мембранной науки и технологии является создание нового экспресс-метода неразрушающего контроля пористой структуры мембран половолоконной геометрии. В работе [2] была показана принципиальная возможность использования неоднородного электрического поля высокой напряженности для неразрушающего контроля однородности пористой структуры плоских и половолоконных полимерных мембран с геометрической локализацией обнаруживаемых дефектов. Однако важной практической и фундаментальной проблемой при создании половолоконных мембран является исследование пористой структуры и обнаружение «дефектов» или крупных пор по всей длине мембраны. Известные методы порометрии не могут решить эту проблему.

Предлагаемый новый экспресс-метод обнаружения дефектов был реализован на асимметричных половолоконных мембранах из полисульфона (ПСФ). Образцы половолоконных мембран из ПСФ получали методом инверсии фаз в варианте формования полого волокна с подачей внутреннего осадителя внутрь жидкого капилляра полимерного раствора, при этом сформованное полое волокно, пройдя по приемным роликам через осадительные ванны с водой, наматывалось на приемный барабан [3]. На Рисунке 1 показана измерительная часть установки, позволяющей непрерывно исследовать протяженные участки половолоконной мембраны. Основу измерительной части составляет система из двух подвижных роликов 1 и 3, обеспечивающих плотное огибание исследуемой мембраной конического ручья неподвижного полу ролика 5 с имеющимся в его верхней части тонким каналом с коронирующим электродом. Ток в цепи измерительного электрода контролируется микроамперметром. Кинематически устройство заблокировано с блоком намотки

установки получения полволоконных мембран [3], обеспечивающим управляемую смотку сухой мембраны с катушки хранения на сухой приемный барабан установки.

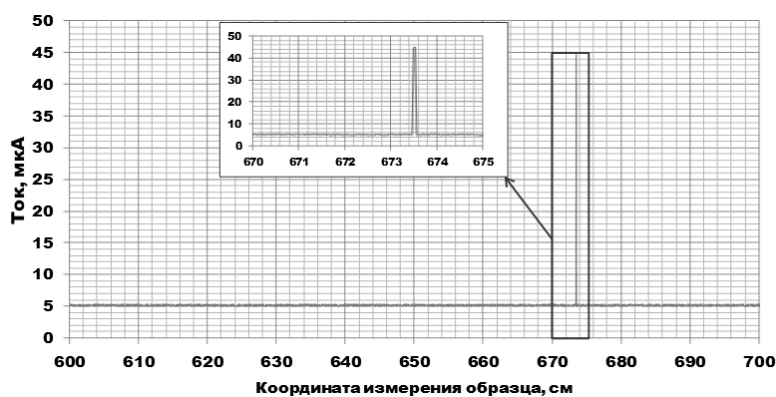
Рисунок 1. Измерительная часть установки для непрерывного сканирования по



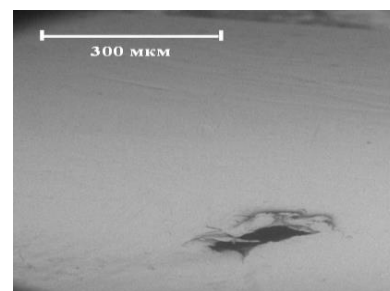
длине образца полволоконной мембраны. 1,3 - вращающиеся ролики; 2- дисковый измерительный электрод; 4 - микроамперметр; 5 - неподвижный полу ролик с коронирующим электродом; 6 - полволоконная мембрана; 7 - коронирующий электрод; ИВН - источник высокого напряжения стабилизированный.

Полученные полволоконные мембраны из ПСФ были исследованы на наличие дефектов при непрерывном сканировании по длине образца полволоконной мембраны при

высоком напряжении 15 кВ. Длина исследуемого образца полволоконной мембраны из ПСФ составляла 100 метров. На Рисунке 2а приведен фрагмент результатов непрерывного измерения тока коронного разряда в зависимости от координаты измерения по длине полволоконной мембраны (седьмой метр от момента начала формирования полого волокна). У полученных полволоконных мембран из ПСФ предложенным методом электропорометрии были обнаружены дефекты, природа которых затем исследовалась с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На Рисунке 2б приведен пример одиночного крупного дефекта, величина которого составляет 180 мкм. Данный дефект соответствует пику тока коронного разряда, зависимость от координаты измерения полволоконной мембраны которого приведена на Рисунке 2а.



а)



б)

Рисунок 2. а) Обнаружение дефекта на полуволоконной мембране из ПСФ с помощью лабораторной электропорометрической установки; б) СЭМ снимок обнаруженного дефекта.

Важно отметить, что наблюдается связь размера обнаруживаемого дефекта с уровнем величины сигнала тока коронного разряда: чем больше дефект, тем больше абсолютное значение тока. Таким образом, результаты, полученные предложенным в работе методом электропорометрии, коррелируют с данными, которые получены с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран. Поэтому предложенный метод может эффективно использоваться в качестве экспресс-метода для исследования однородности пористой структуры полуволоконных мембран на протяженных участках с геометрической локализацией возможных дефектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00814.

Литература:

1. Nakao S. // J. Membrane Science. 1994. V. 96. № 1-2. P. 131–165.
2. Matveev D.N., Borisov I.L., Vasilevsky V.P. // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 456-462.
3. Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П. // Мембраны и Мембранные Технологии, 2020, Т. 10, № 6, С. 373-379.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ОСАДИТЕЛЕЙ НА МОРФОЛОГИЮ АССИМЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА

Матвеев Д.Н., Анохина Т.С., Василевский В.П.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН), Россия, Москва*

Понимание процессов, происходящих при формировании мембран, требует рассмотрения влияния ряда факторов, от которых зависит структура и свойства получаемых мембран. Структура асимметричных мембран, получаемых методом инверсии фаз, в основном определяется термодинамическими и кинетическими факторами [1]. Термодинамические аспекты инверсии фаз во многом определяются конкретной системой полимер/растворитель/осадитель, для исследования которой требуется построение тройных фазовых диаграмм. На основании этих диаграмм выбирается состав формовочного раствора и осадителя. В то же время, кинетика фазового разделения определяет скоростью протекания процесса фазового распада [2]. Следовательно, кинетика напрямую влияет на выбор параметров процесса получения мембраны. Все это, в свою очередь, обеспечивает реализацию термодинамически предпочтительных фазовых переходов с получением желаемой морфологии мембраны. В данной работе показана зависимость получаемой структуры асимметричных мембран от кинетики осаждения формовочного раствора, которая определялась типом выбранного осадителя.

Исследование кинетики осаждения было проведено на формовочном растворе полисульфон (ПСФ)/N-метилпирролидон (МП) с концентрацией полимера 26 масс.%. В качестве осадителей использовались вода, этанол, изопропанол, изопропанол/вода (50/50). Кинетика осаждения была исследована по методике измерения скорости осаждения в «ограниченном» слое раствора полимера [3]. Данная методика позволяет моделировать формирование плоской полимерной мембраны заданной толщины и визуализировать структурообразование в асимметричной мембране. Суть методики состоит в следующем: путем склеивания двух покровных стекол двусторонним скотчем между данными стеклами образовывался прямоугольный канал глубиной 300–400 мкм, открытый на атмосферу с одной стороны. Толщина прямоугольного канала равнялась толщине двустороннего скотча - 100–105 мкм. После этого данный канал заполняли раствором ПСФ/МП и всю конструкцию фиксировали на предметном столе

микроскопа. Процесс фазового разделения раствора ПСФ наблюдали нормально к покровному стеклу с помощью оптического микроскопа Micromed R-1 и регистрировали на цифровой камере. Осадитель добавляли по каплям с помощью пипетки Пастера со стороны атмосферы так, чтобы он стекал в зазор между стеклами и контактировал с раствором полимера. Кинетику осаждения полимера оценивали по скорости осаждения слоя полимерного раствора заданной толщины. Она рассчитывалась как отношение общей толщины полимерного слоя (мкм) ко времени его осаждения (с).

На рисунке 1 продемонстрированы изображения, получаемые при измерении кинетики осаждения по указанной выше методике. Данные фотографии позволяют визуализировать структуру мембран, получаемых при осаждении различными осадителями. Так, в случае использования воды в качестве осадителя, образуется ассиметричная мембрана с крупными пустотами в поддерживающем слое. В случае использования более слабого осадителя, например, водного раствора изопропанола (50/50) наблюдается тенденция в сторону уменьшения размеров и количества макропустот в поддерживающем слое ассиметричной мембраны. Также нетрудно заметить, что данные пустоты практически не наблюдаются в случае использования слабых осадителей этанола и изопропанола (образуется губчатая структура).

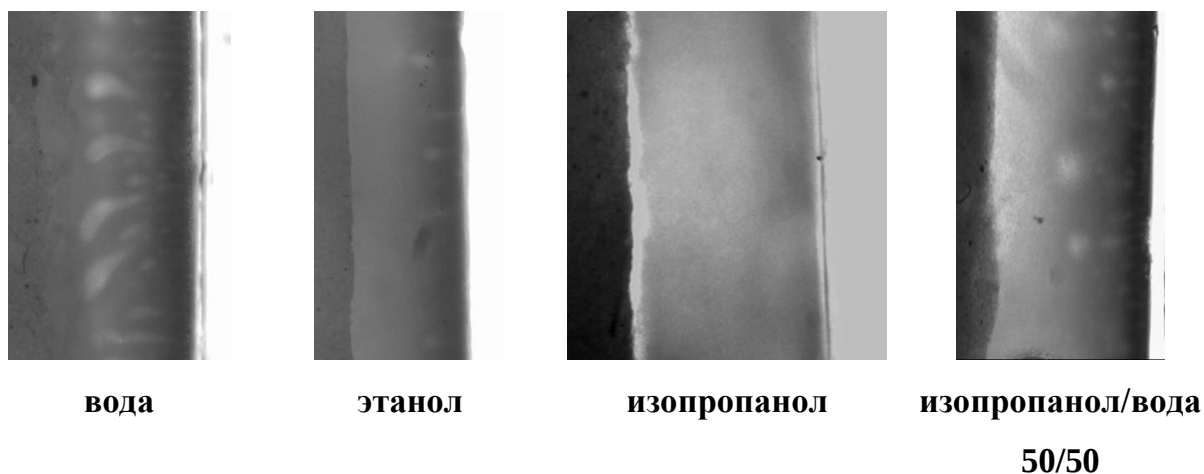


Рисунок 1. Кинетика осаждения 26 мас.% раствора ПСФ в МП при контакте с различными осадителями; толщина слоя полимерного раствора составляла 300 мкм.

В таблице 1 представлены данные по зависимости скорости осаждения от выбранного осадителя. Скорость движения фронта осаждения для воды составляет 18 мкм/с, что практически в 2 раза быстрее, чем для водного раствора изопропанола (50/50), в 4 раза быстрее, чем для этанола и в 6 раз – чем для изопропанола. По данным

из таблицы 1 можно сделать вывод, что чем меньше скорость движения фронта осаждения, тем меньше образуется пальцевидных макропустот, структура поддерживающего слоя ассиметричной мембраны становится более губчатой.

Таблица 1. Скорость осаждения раствора ПСФ/МП при разных досадителях.

Осадитель	Скорость осаждения, мкм/с
Вода	18
Этанол	5
Изопропанол	3
Изопропанол-вода (50:50)	10

Результаты исследования скорости осаждения позволяют определить время осаждения мембран определенной/заданной толщины. Данный параметр имеет большое значение, например, в процессе получения полволоконных мембран, где необходимо знать время, которое понадобится для полного осаждения стенки полого волокна. В зависимости от этого времени возможно подобрать необходимую длину пути осаждения полволоконной мембраны в осадительной ванне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90236.

Литература:

1. Бильдюкевич А.В., Плиско Т.В., Усоский В.В. // Мембраны и Мембранные Технологии, 2016, Т. 6, № 2, С. 113–137.
2. Van de Witte, P., Dijkstra, P. J., van den Berg, J. W. A., Feijen, J. // J. Membrane Science. 1996. V. 117. № 1-2. P. 1–31.
3. Anokhina T., Borisov I., Yushkin A., Vaganov G., Didenko A., Volkov, A. // Polymers. 2020. V. 12. № 12. P. 2785.

ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Д.А. Бондарев, В.И. Заболоцкий, А.В. Беспалов, С.С. Мельников, А.Р. Ачох

ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет", г. Краснодар

Эксплуатация коммерческих анионообменных мембран (МА-41, АМН и др.) в сильнощелочных растворах и при плотностях электрического тока, существенно превышающих предельный, приводит к деструкции ионообменного, бензилтриметиламмониевого фрагмента (рисунок 1), что существенно ухудшает электрохимические характеристик анионообменных мембран [1].

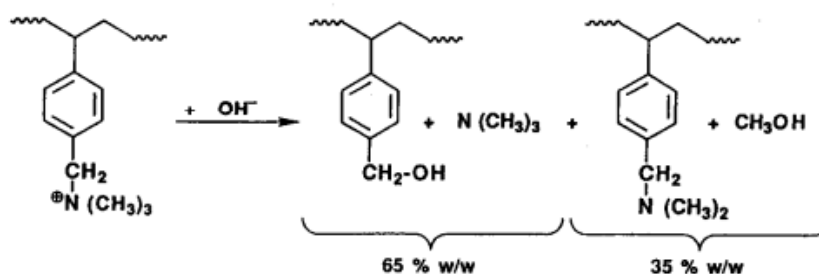


Рис. 1. Схема деструкции бензилтриметиламмониевого ионообменного фрагмента в сильнощелочной среде [2]

Появление каталитически активных третичных аммионов [2] (рис. 1) в поверхностном слое мембраны приводит к ускорению процесса диссоциации воды на границе мембрана/раствор, а выделение триметиламина — к загрязнению перерабатываемых растворов. По этой причине повышение химической стабильности анионообменных мембран является актуальной темой исследований [3].

На данный момент известно большое количество стабильных анионообменных полимеров с различной химической структурой, среди которых гетероциклические аммониевые основания обладают наибольшей стабильностью. При этом гетероциклы на основе диаллильных производных диметиламина привлекательны еще и с экономической точки зрения, так как соответствующие мономеры производятся в промышленных масштабах. В данной работе представлены результаты исследования химической структуры нового сополимера на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) и этилметакриалата методом ИК-спектроскопии, рисунок 2.

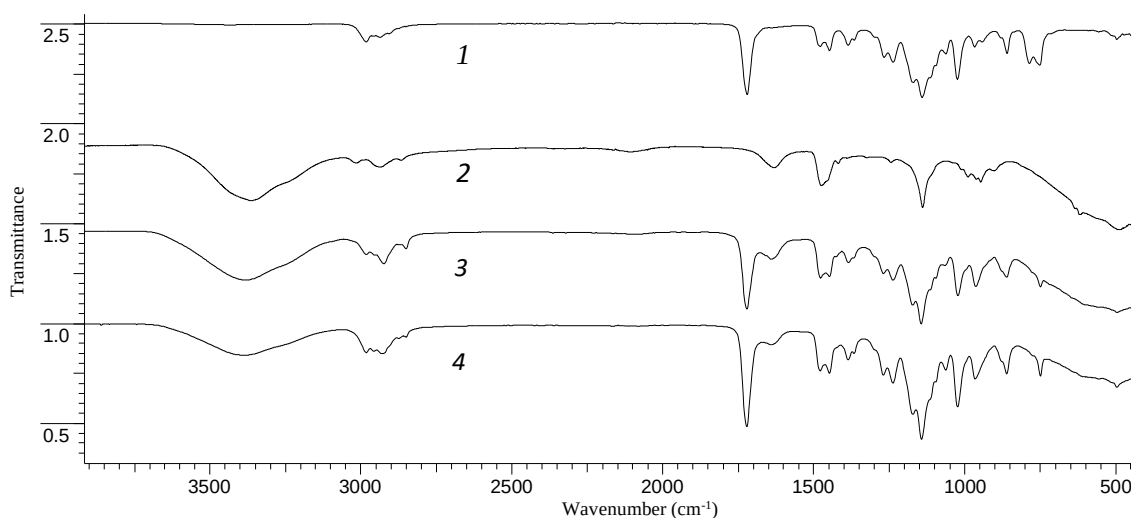


Рис. 2. ИК-спектры поверхности синтезированных сополимеров: 1 — полиэтилметакрилат; 2 — поли-ДМДААХ; 3 — сополимер ДМДААХ и этилметакрилата полученный в соотношении мономеров 1:1; 4 — сополимер ДМДААХ и этилметакрилата полученный в соотношении мономеров 2:1

Из представленных данных следует, что для поли-ДМДААХ и сополимеров на его основе характерно наличие широкой полосы поглощения в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ которая соответствует колебаниям воды вблизи четвертичных аммониевых групп. При этом, для сополимеров ДМДААХ также характерно наличие полосы валентных колебаний карбонильной группы сложноэфирного фрагмента при 1722 см^{-1} , что свидетельствует об успешном протекании процесса сополимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-12-00439.

Литература:

1. Zabolotskiy V. I., But A. Y., Vasil'Eva V. I., Akberova E. M., & Melnikov S. S. // Journal of Membrane Science. 2017. Vol. 526. P. 60–72.
2. Bauer B., Strathmann H., Effenberger F. // Desalination. 1990. Vol. 79. №. 2–3. P. 125–144.
3. Ran J., Wu, L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Xu T. // Journal of Membrane Science. 2017. Vol. 522. P. 267–291.

ПРОВОДЯЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ

Е.Е. Мещерякова¹, В.И. Васильева², И.В.Фалина¹

¹ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

В настоящее время задачи очистки и переработки промышленных стоков, а также получения сверхчистой воды решаются с использованием электродиализа. Известно, что путем варьирования объемного соотношения смола/инертное связующее можно достичь компромисса между электрохимическими и механическими свойствами для получения гетерогенной мембраны с улучшенными свойствами. Ранее в работе [1] было установлено, что с увеличением содержания ионообменной смолы в катионообменных мембранах Ralex от 45 до 70 % наблюдается снижение потенциала наступления сверхпредельного состояния и уменьшение длины плато предельного тока на вольтамперной кривой. В то же время влияние содержания ионообменной смолы на проводящие характеристики гетерогенных катионообменных мембран не до конца изучено.

В качестве объектов исследования выступали серии экспериментальных гетерогенных сульфокатионитовых мембран на полистирольной матрице Ralex CM Res (производство фирмы MEGA a.s., Чехия) и МК-40 (производство ОАО «Щекиноазот», Россия) с различным содержанием ионообменной смолы. Были получены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворах хлорида натрия ртутно-контактным методом.

На рисунке 1 представлены зависимости проводимости мембран в 0.5 М растворе NaCl от содержания в них ионообменника. Видно, что проводимость как мембран Ralex, так и МК-40 увеличивается с ростом содержания ионообменной смолы в них. Необходимо отметить, что для обеих серий образцов содержание ионообменника 65 % является пороговым, выше которого зависимость «проводимость – доля смолы» практически выходит на плато, однако мембраны МК-40 имеют несколько более высокую электропроводность.

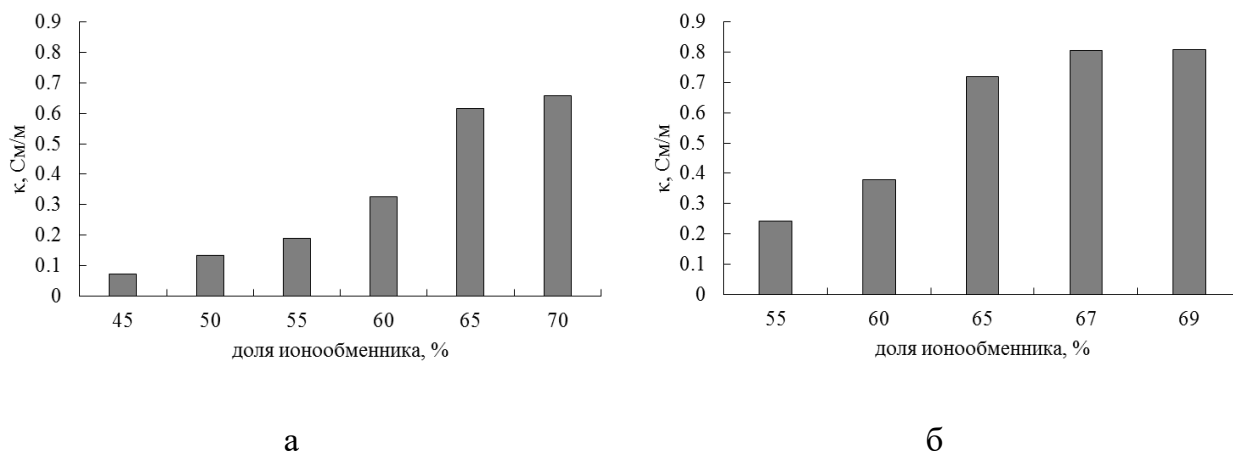


Рисунок 1 – Зависимости значений удельной электропроводности от доли ионообменника в 0.5 М растворе NaCl мембран Ralex CM Pes (а) и МК-40 (б).

На основе концентрационных зависимостей удельной электропроводности был произведен расчет параметров расширенной трехпроводной модели [2]. Результаты оценки параметров модели показали, что с увеличением доли ионообменника в мембране закономерно возрастает проводимость геля, однако при этом происходит уменьшение его объемной доли. Этот факт указывает на то, что увеличение доли ионита приводит к увеличению набухания мембраны, при чем свободный раствор находится как в структурных дефектах на стыке ионообменной смолы и инертного связующего, так и в зернах смолы. В то же время анализ концентрационных зависимостей чисел переноса противоионов в мембранах, рассчитанных с использованием модельных параметров показал, что селективность мембран возрастает с увеличением доли ионообменной смолы в них. Указанные эффекты наблюдаются для обеих серий образцов, что указывает на ключевое влияние природы полимерной матрицы на характеристики мембран.

Исследования выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-19-00397.

Литература:

1. Akberova E.M., Vasil'eva V.I. // *Electrochemistry Communications*. 2020. V. 111. P. 1-6.
2. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. // *Мембраны и мембранные технологии*, 2014, Т. 4, № 2, С.83–94.

ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ/АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ИЗОПРОПАНОЛ/ВОДА

Д. Д. Мызников, А. С. Корняк, М. Е. Дмитренко, А. И. Кузьмина, А. А. Золотарев, А.
В. Пенькова

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург

В последнее время мембранные процессы набирают популярность, промышленность нуждается в эффективных мембранных материалах на основе биополимеров для разделения различных смесей, используемых во многих отраслях, кроме того, влияние промышленности на окружающую среду контролируется с каждым годом всё сильнее. Это приводит к тому, что промышленность совершенствует методы производства, используя инновационные, эффективные и экологически чистые процессы. Для разделения азеотропных смесей, смесей изомеров и смесей с низкомолекулярными компонентами одним из самых передовых и быстро развивающихся мембранных процессов является первапорация, поскольку она обладает такими свойствами, как: низкое энергопотребление, безопасность для окружающей среды, а оборудование для неё компактно и модульно.

В представленной работе биополимеры гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ) и альгинат натрия (АН) были выбраны для разработки новых смешанных мембран для разделения смеси изопропанол/вода с использованием объёмной и поверхностной модификации. В качестве модификатора был выбран растворимый в воде фуллеренол ($C_{60}(OH)_{22-24}$). В качестве сшивающих агентов для полимеров были выбраны лимонная и фосфорная кислоты, а также хлорид кальция. Для нанесения на поверхность полиэлектролитов методом ионного наплавления (Layer-by-layer) в качестве полианиона был выбран поли(натрия 4-стиролсульфонат) (ПСС), а поликатионов - поли(аллиламина гидрохлорид) (ПАГ) и АН. Было получено, что мембрана ГЭЦ/АН (30/70) обладает оптимальными транспортными свойствами при дегидратации изопропанола (12 масс% воды). Модификация ГЭЦ/АН фуллеренолом привела к увеличению потока на 17% при сохранении высокой селективности к воде (99,99 масс% в пермеате) при дегидратации изопропанола (12 масс% воды). Мембрана на основе композита ГЭЦ/АН/фуллеренол(5 %), сшитого $CaCl_2$ (ГЭЦ/АН-5 ^{CaCl_2}) продемонстрировала наибольший поток и постоянное 99,99 масс% содержание воды в пермеате при дегидратации изопропанола

в широком диапазоне концентраций (12–100 масс% воды). Также, была разработана мембрана с тонким селективным слоем, нанесённым на подложку из полиакронитрила (ПАН) (ГЭЦ/АН-5/ПАН^{CaCl₂}), что позволило увеличить поток в два раза при незначительном снижении селективности. Таким образом, для промышленной дегидратации изопропанола, в зависимости от требований, могут быть предложены два решения: более селективная ГЭЦ/АН-5/ПАН^{CaCl₂} мембрана или более проницаемая ГЭЦ/АН-5/ПАН^{CaCl₂}—Ль^{ПСС,ПАГ}. Физико-химические свойства разработанных мембран было изучены методами сканирующей электронной микроскопии, атомной силовой спектроскопии, ядерно-магнитного резонанса, термогравиметрическим анализом, инфракрасной спектроскопией, а также были изучены углы смачивания и краевые углы. Было показано, что поверхностная и объёмная модификации приводят к заметному улучшению транспортных свойств вследствие значительных изменений внутренней и поверхностной структуры модифицированных мембран.

Благодарности:

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда [грант № 20-79-10064]. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Криогенный отдел, Геомодель, Магнитно-резонансные методы исследования, Инновационные технологии композитных наноматериалов, Рентгенодифракционные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.

NOVEL MEMBRANES BASED ON POLYPHENYLENESULFONE MODIFIED BY TITANIUM DIOXIDE FOR PROCESSES OF PERVAPORATION AND ULTRAFILTRATION

D. D. Myznikov¹, M. E. Dmitrenko^{1,2}, A. I. Kuzminova^{1,2}, A. A. Zolotarev^{1,2}, A. V. Penkova^{1,2},

¹*St. Petersburg State University, St. Petersburg*

²*Sirius University, township Sirius*

Pervaporation (PV) is one of the most popular separation processes that is used for division of low molecular weight compounds, containing azeotropic, isomer and thermally unstable mixtures. Ultrafiltration (UF) is alternative filtration process that is often used for refining macromolecular fluids in chemical, food, textile, pharmaceutical and many other industries. To improve the transport properties of membrane material the mixed matrix membranes (MMMs) are being developed. The process consists in modifying of the polymer matrix by introduction of inorganic/organic compound.

In present research the two types of membranes were developed: dense (non-porous) membrane for PV and porous membrane for UF. Polyphenylenesulfone (PPSU) was chosen as the polymer material due to its chemical and thermal resistance and high tensile strength. Titanium dioxide was chosen as modifier due to its chemical stability, high reusability and low cost. Chemical and physical properties of developed PPSU/TiO₂ MMMs were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy, atomic force microscopy, nuclear magnetic resonance thermogravimetric analysis, swelling experiments and contact angle. The transport properties of PV membranes were studied by separation of several industrially significant mixtures such as isopropanol/water and ethyl acetate/water mixtures. The transport properties of UF membranes were studied by filtration of the bovine serum albumin and cutting fluid. It was obtained that introduction of titanium dioxide leads to significant improvements of transport properties of membranes based on polyphenylenesulfone.

Acknowledgments:

This work is supported by RFBR, Sirius University, JSC Russian Railways and Educational Fund “Talent and success”, project number 20-38-51022. The experimental work of this study was facilitated by the equipment from the Resource Centre of Geomodel, Chemical Analysis and Materials Research Centre, Centre for X-ray Diffraction Methods, Magnetic Resonance Research Centre, Centre for Innovative Technologies of Composite

Nanomaterials, Nanophotonics Centre, Cryogenic department, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre and the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology at the St. Petersburg State University.

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

**Р.Ю. Никифоров¹, И.И. Пономарев², Ю.А. Волкова², Д.Ю. Разоренов², К.М. Скупов²,
Ив.И. Пономарев², С.В. Чирков¹, Н.А. Белов¹, А.Ю. Алентьев¹**

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

Частично-лестничные полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ, рис.1) обладают предельно высокой для полимеров термостойкостью (сохранение высоких механических характеристик до 400°C), огнестойкостью (КИ: 50 – 95), высокой химической, гидролитической и радиационной стабильностью, а также хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами [1, 2]. В 70-х годах XX века жаропрочное волокно «Лола», изготовленное в СССР из ПНБИ с R= –O– было использовано в программе Союз-Аполлон в качестве комплексной нити в скафандрах, а затем и в проекте «Буран» для теплоизоляции корпуса корабля. Несмотря на уникальные свойства ПНБИ, их применение было крайне ограничено из-за высокой стоимости синтеза из раствора в полифосфорной кислоте, а данные по газоразделительным характеристикам полностью циклизированных ПНБИ в литературе практически отсутствуют.

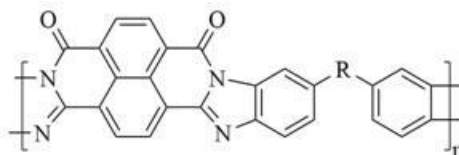


Рисунок 1. Структура частично-лестничных ПНБИ. R= – (σ-связь), –O–, –CH₂–, –C(CF₃)₂–, –SO₂–, –C=O–

В последние годы в ИНЭОС РАН был освоен новый более экономичный метод синтеза полностью циклизированных ПНБИ из растворов преполимеров в N-метилпирролидоне [3]. В ИНХС РАН впервые были исследованы газотранспортные параметры пленок ПНБИ, представленных на рис. 1. Все эти полимеры продемонстрировали перспективные газоразделительные характеристики (табл. 1, рис. 2), превышающие таковые для большинства полимерных материалов, используемых на сегодняшний день для газоразделительных мембран [4]. На диаграммах Робсона для пар газов O₂/N₂, H₂/N₂, H₂/CH₄ данные для исследованных ПНБИ располагаются на верхней границе 1991 г. Наиболее проницаемый фторсодержащий ПНБИ (R= –

$\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ по своим физико-химическим свойствам близок к полимерам с внутренней микропористостью (РІМ), а его газоразделительные данные на диаграмме Робсона для пары газов CO_2/CH_4 близки к верхней границе 2008 г. [4].

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости газов в полимерах ПНБИ

Полимер	R	P (Баррер)					
		He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
1	–	21	30	2.0	0.25	10	0.2
2	–O–	13	15	0.67	0.075	3.2	0.045
3	–CH ₂ –	15	18	0.83	0.10	4.0	0.061
4	–C(CF ₃) ₂ –	510	880	220	63	1070	61
5	–SO ₂ –	22	26	1.4	0.18	7.7	0.11
6	–C(=O)–	8.4	8.4	0.35	0.042	1.8	-

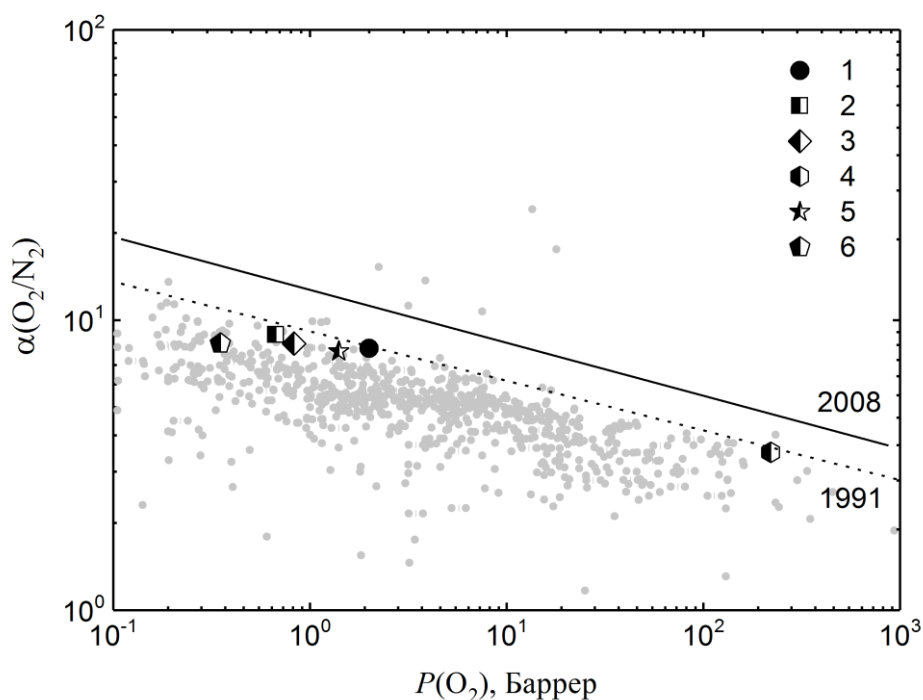


Рисунок 2. Диаграмма Робсона для пары газов O_2/N_2 для полимеров ПНБИ (1 – ПНБИ, 2 – ПНБИ-О, 3 – ПНБИ-CH₂, 4 – ПНБИ-C(CF₃)₂, 5 – ПНБИ-SO₂, 6 – ПНБИ-CO)

Преимуществом ПНБИ перед другими мембранными материалами является возможность их использования для разделения агрессивных высокотемпературных газовых потоков нефтехимических производств, например, при получении водорода паровой конверсией метана.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХХС РАН и в рамках Государственного задания №075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Литература:

1. Rusanov A.L., Serkov B.B., Bulycheva E.G., Kolosova T.N., Lekaе T.V. // *Macromolecular Symposia*. 1993. V. 74. P. 189-192.
2. Rusanov A.L., Komarova L.G. High-Performance Heterocyclic Polymers. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Matyjaszewski K., Möller M. Eds. V.5. Polycondensation. Ch. 5. Chemistry and Technology of Polycondensates. Elsevier. 2012. P. 537.
3. Пономарев И.И., Волкова Ю.А., Разоренов Д.Ю., Скупов К.М., Пономарев Ив.И., Алентьев А.Ю., Никифоров Р.Ю., Чирков С.В., Белов Н.А. // Заявка на патент РФ. 05.08.2021. Рег. № 2021123395.
4. Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Ponomarev Iv.I., Razorenov D.Y., Skupov K.M., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Alentiev A.Yu. // *Polymer*. 2022. V. 238. 124396.

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ И ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

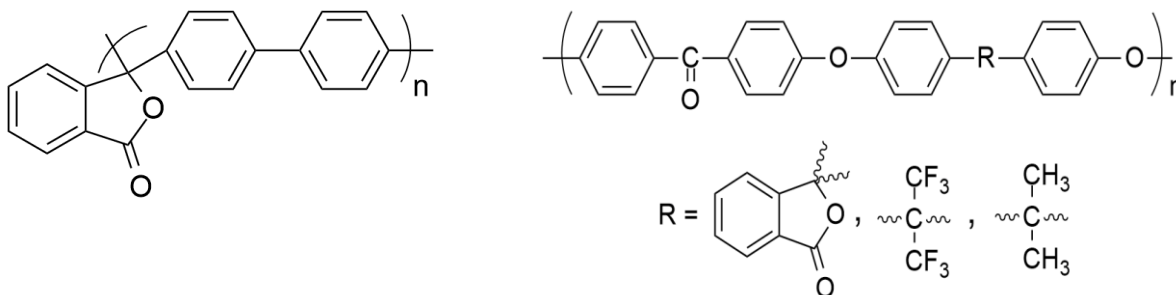
**Р.Ю. Никифоров¹, С.Н. Салазкин², В.В. Шапошникова², М.И. Бузин², С.В. Чирков¹,
Н.А. Белов¹, А.Ю. Алентьев¹**

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

За последние двадцать лет разделение газовых смесей стало одним из самых бурно развивающихся и наукоемких направлений мембранных технологий [1]. В большинстве процессов мембранного газоразделения применяются асимметричные или композиционные полимерные мембраны с тонким селективным слоем [1, 2]. Для разделения смесей неконденсируемых газов в качестве материалов селективного слоя, как правило, используют стеклообразные аморфные полимеры [1, 2]. В последние годы основным элементом дизайна химической структуры перспективных полимерных мембранных материалов является введение в структуру полимера фрагментов с жесткими изломами цепи [3 – 5], или объемных фрагментов, не позволяющих основной цепи принять плоскостную ориентацию, например, гексафторизопропилиденовые группы $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ [4, 5], что приводит к увеличению доли свободного объема и газопроницаемости. Эти элементы дизайна были исследованы в настоящей работе [6] на примере ряда полиэфиркетонов и фталидсодержащих полимеров (рис. 1). Введение фталидной группы в основную цепь полимера должно приводить к жесткому излому макроцепи, что рассмотрено на примере поли(дифениленфталида) – ПДФ (рис. 1а) и фталид-содержащего полиарилениэфиркетона – ПАЭК-1 (рис. 1б). Для сравнения исследованы свойства полиарилениэфиркетона с гексафторизопропилиденовой развязкой – ПАЭК-2 (рис. 1в) и с изопропилиденовой развязкой – ПАЭК-3 (рис. 1г).

В таблицах 1 и 2 приведены температура стеклования, свободный объем и газоразделительные характеристики пленок полимеров, полученных из хлороформа.



а)

б)

в)

г)

Рисунок 1. Химическая структура элементарного звена изученных полимеров: поли(дифениленфталид) – ПДФ (а); поли(ариленэфиркетон)ы – ПАЭК-1 (б), ПАЭК-2 (в), ПАЭК-3 (г)

Таблица 1. Физико-химические свойства и коэффициенты проницаемости газов для пленок поли(дифениленфталид)а и поли(ариленэфиркетон)ов.

Полимер	T_g , °C	FFV, %	P (Баррер)					
			He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПДФ	>440	13.3	32	52	10	2.2	83	2.8
ПАЭК-1	229	11.6	8.9	9.7	0.86	0.12	5.0	0.11
ПАЭК-2	163	11.9	14	11	1.3	0.21	6.7	0.22
ПАЭК-3	155	10.4	6.8	7.0	0.53	0.068	2.7	0.065

Как видно из табл. 1, значения P возрастают с увеличением доли свободного объема (FFV) полимера в ряду ПАЭК-3 < ПАЭК-1 < ПАЭК-2 < ПДФ. При этом ПДФ с жестким изломом цепи обладает наивысшими значениями температуры стеклования, свободного объема и коэффициентов проницаемости газов и его можно отнести к группе среднепроницаемых полимеров. Для ряда ПАЭК введение фталидной и гексафторизопропилиденовой группы в основную цепь не приводит к значительным эффектам увеличения свободного объема и газопроницаемости.

Таблица 2. Идеальные селективности некоторых пар газов для пленок поли(дифениленфталид)а и поли(ариленэфиркетон)ов

Полимер	α^P			
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
ПДФ	4.5	38	30	19
ПАЭК-1	7.2	42	45	88

ПАЭК-2	6.2	32	30	50
ПАЭК-3	7.9	40	42	110

Для всех изученных полимеров характерны высокие значения идеальной селективности для пары газов CO₂/N₂. При этом наиболее проницаемый ПДФ обладает и наиболее выгодным для этой пары газов сочетанием проницаемость – селективность.

Исследования методом ДСК проводили в рамках Государственного задания №075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Работа выполнена в рамках Госзадания ИХХС РАН.

Литература:

1. *Baker R.W., Low B.T.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 6999
2. *Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B.* *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*; Wiley, Chichester. 2006.
3. *Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A.* // *Chemical Reviews*. 2018. V. 118. № 12. P. 5871.
4. *Sanaeepur H., Amooghin A.E., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B.* // *Progress in Polymer Science*. 2019. V. 91. P. 80
5. *Алентьев А.Ю., Рыжик В.Е., Белов Н.А.* // *Высокомогл. Соед. Серия С*. 2020. Т.62. № 2. С. 245
6. *Alentiev A., Chirkov S., Nikiforov R., Buzin M., Miloserdov O., Ryzhikh V., Belov N., Shaposhnikova V., Salazkin S.* // *Membranes*. 2021. V.11. P. 677.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРА-СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В ЭНЕРГЕТИКЕ

В.В. Никоненко¹, А.Д. Горобченко¹, С.А. Мареев¹, Д.А. Иванов²

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар*

²*Московский государственный университет, Москва*

Ионообменные мембраны (ИОМ) широко используются в различных отраслях промышленности, включая химическую, фармацевтическую, пищевую и др. Относительно недавно эти мембраны начали применяться для производства энергии. Наибольшее развитие получили такие источники энергии, как топливные элементы и обратный электродиализ. В данной работе рассматриваются различные подходы к моделированию соотношений структура ИОМ-свойства, причем акцент делается на свойства, важные в процессах производства энергии. Знание таких соотношений необходимо для усовершенствования мембран и повышения эффективности работы устройств в данной области.

Структура искусственных ИОМ аналогична структуре биологических мембран. Оба типа мембран основаны на самособирающихся наноструктурированных материалах, построенных из макромолекул. Взаимодействие частей макромолекул приводит к фазовому разделению и возникновению микронеоднородностей в объеме мембраны. В объеме мембраны формируется гидрофильная канально-кластерная структура, доступная для переноса ионов и растворителя. В общем случае такая структура ограничена относительно гидрофобными фрагментами матрицы, обеспечивающими механическую прочность мембраны. Неоднородность объема и поверхности мембран существенно влияет на транспорт ионов в ионообменных мембранах и электромембранных системах.

В этой работе мы определяем те свойства ИОМ, которые в наибольшей степени важны для систем производства электроэнергии. Представлены экспериментальные методы определения этих свойств и дается их определение в рамках термодинамики необратимых процессов. Сравнение систем уравнений Онзагера и Кедема-Качальского позволяет установить связь между проводимостью мембраны, диффузионной проницаемостью и числами ионного транспорта. Уравнение Скачарда дает возможность оценить числа переноса воды (растворителя) из результатов измерения потенциометрических («кажущихся») и «истинных» чисел переноса ионов. Такой

термодинамический подход дает важные связи между параметрами, однако его ограничением является то, что он не учитывает влияние структуры мембраны.

Существует два общих подхода, которые приводят к установлению связи между структурой и свойствами:

1) (капиллярные) модели пространственного заряда, в которых рассматривается одиночная пора с заряженными стенками;

2) модели эффективной среды, когда мембрана рассматривается как квазигомогенная дисперсная многофазная система, каждая фаза которой характеризуется своими параметрами.

Эти подходы, в частности модели пространственного заряда типа «растворение-диффузия» (“solution-diffusion”) и «пора-поток» (“pore-flow”), а также модели многофазной эффективной среды рассматриваются как инструменты для описания транспорта ионов и воды в мембранах. Рассмотрены микрогетерогенная двухфазная модель, одномерные и двумерные модели с конвективным переносом. Приведены некоторые примеры описания влияния модификации мембраны путем нанесения тонкого поверхностного слоя; показано, что специально созданная геометрическая неоднородность поверхности мембраны может привести к увеличению ионного транспорта и улучшению работы электромембранной системы.

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку данной работы в рамках государственного контракта 075-15-2022-1117 от 30 июня 2022 г.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ БИСЛОЙНОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ КАК ФУНКЦИИ ПЛОТНОСТИ ТОКА

А. Д. Горобченко, С. А. Мареев, В. В. Никоненко

Кубанский государственный университет, Краснодар

Модификация ионообменной мембраны тонким слоем, заряд которого противоположен заряду мембраны-подложки, оказалась эффективным подходом к получению композитных мембран с селективной проницаемостью по отношению к одновалентным ионам [1,2]. Однако механизм проницаемости по-прежнему остается недостаточно ясным.

Нами разработана новая четырехслойная модель (обедненный диффузионный слой (ДС)/модифицирующий слой/мембрана-подложка/обогащенный ДС) в которой с использованием системы одномерных уравнений Нернста-Планка, Пуассона и уравнения материального баланса описывается стационарный перенос ионов тернарного электролита (Na^+ , Ca^{2+} и Cl^-). Модель учитывает селективную сорбцию отдельных сортов ионов мембраной-подложкой путем введения коэффициентов активности в уравнении Нернста-Планка. Коэффициент избирательной проницаемости, характеризующий относительную способность мембраны селективно пропускать одновалентные ионы (1) по сравнению с двухвалентными ионами (2), определяется через отношение их потоков J_i (или парциальных плотностей тока j_i), деленного на отношение соответствующих концентраций [3]:

$$P_{1/2} = \frac{J_1 C_2^0}{J_2 C_1^0} = \frac{j_1 C_2^0}{j_2 C_1^0}, \quad (1)$$

где C_i^0 и $C_i^0 = |z_i| C_i^0$ – молярная и эквивалентная концентрации иона i в объеме раствора, соответственно.

Величина коэффициента избирательной проницаемости зависит от того, какой слой мембранной системы контролирует потоки противоионов. Рисунок 1 иллюстрирует эту взаимосвязь.

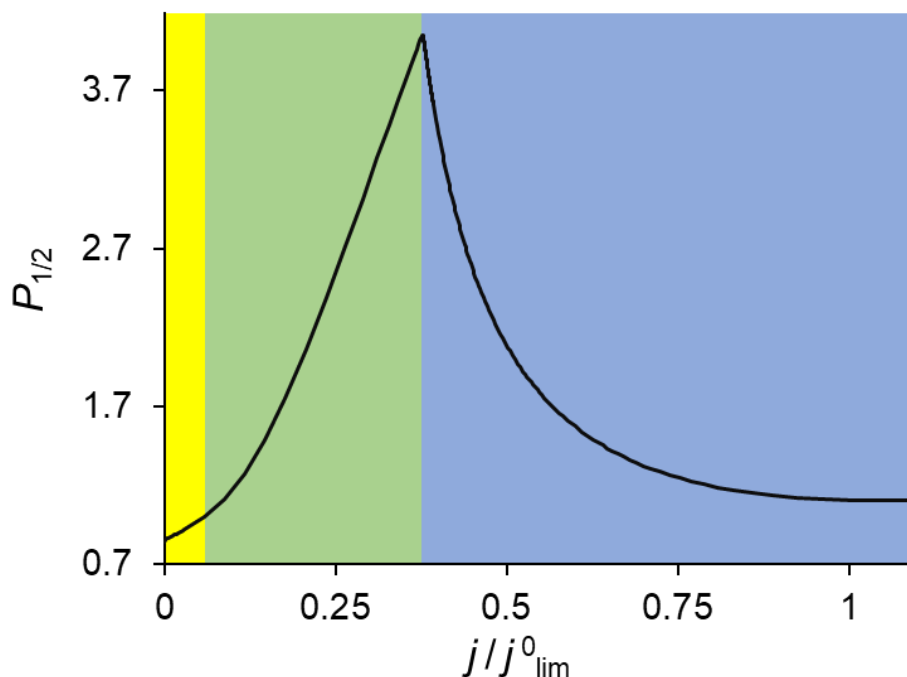


Рис. 1. Коэффициент избирательной проницаемости бислойной ионообменной мембраны, в зависимости от отношения плотности тока, j , к предельному значению, j^0_{lim} ; моделирование для толщины и концентрации фиксированных групп модифицирующего слоя 30 нм и 2 М соответственно. Цветом показан диапазон плотности тока, в котором один из слоев контролирует перенос конкурирующих катионов: желтый цвет – контроль мембраной-подложкой; зеленый – модифицирующим слоем; синий – обедненным ДС.

Мембрана-подложка (для определенности катионообменная) контролирует потоки при низких плотностях тока, так как при таких токах ее сопротивление самое высокое (двухвалентный катион переносится более предпочтительно и $P_{1/2} < 1$). Когда концентрация катионов в модифицирующем анионообменном слое становится близкой к нулю, сопротивление этого слоя возрастает и управление кинетикой переходит к нему. В результате $P_{1/2}$ становится больше 1 и быстро увеличивается с увеличением плотности тока. Однако при дальнейшем росте тока происходит уменьшение концентрации ионов в ДС и соответственно увеличивается его сопротивление. Управление кинетикой переходит к обеднённой слою раствора, и как результат – специфическая селективность теряется при достаточно большом напряжении.

Авторы выражают благодарность РФФИ (грант № 19-48-230023) за финансовую поддержку данного исследования.

Литература:

1. *Luo T., Abdu S., Wessling M.* // Journal of Membrane Science. 2018. V. 555. P. 429–454.
2. *Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A.* // International J. Molecular Sci.. 2020. V. 21, No. 15. P. 1–33.
3. *Sata T.* // Journal of Membrane Science. 2000. V. 167, No. 1. P. 1–31.

СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С S/C КАТОДАМИ

С.А. Новикова¹, Д.Ю. Воропаева¹, С.А. Ли², Т.Л. Кулова², А.Б. Ярославцев¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

Российской Академии Наук, Москва, Россия

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,*

Российской Академии Наук, Москва, Россия

В качестве перспективных “пост-литий-ионных” накопителей энергии рассматриваются литий-серные аккумуляторы из-за высокой плотности энергии (теоретическая удельная емкость лития и серы составляет 3860 и 1672 мАч/г соответственно), невысокой стоимости серосодержащих катодов. Одной из основных проблем является необходимость устранения миграции продуктов катодных процессов в сторону анода [1]. Предполагается, что создание электролитов с высокой скоростью переноса катионов щелочного металла и низкой проницаемостью полисульфидов через них резко ограничит такую миграцию. Данная работа посвящена сравнительному исследованию электрохимических свойств композитов состава S/C с различными углеродными матрицами в качестве катодных материалов для литий-серных аккумуляторов. В качестве электролита и сепаратора использовали жидкий электролит с полипропиленовой пленкой или катионообменные мембраны типа Нафийон, интеркалированные полярными апротонными растворителями.

Получение электролитов на основе мембраны Нафийон (DuPont) в Li^+ - форме осуществлялось по методикам, описанным в работе [2]. В качестве органических растворителей для заполнения пор мембран использовали смеси диоксолан-диметоксиэтан (ДО-ДМЭ) и этиленкарбонат-пропиленкарбонат (ЭК-ПК) (1:1). Выбор растворителей осуществлялся с учетом интервала температур стабильности жидкого состояния, диэлектрической проницаемости, динамической вязкости и успешности применения в качестве компонентов жидкого электролита Li-S аккумуляторов. С помощью импедансной спектроскопии измерены значения ионной проводимости полученных электролитов.

Получение катодных материалов состава S/C осуществляли при длительном выдерживании смеси углеродного материала и серы (1:1 по массе) выше температуры плавления серы (melt-infiltration). В работе были использованы различные углеродные

материалы: нанотрубки (УНТ) Таунит-МД, мезопористый углерод (МУ) (ООО «НаноТехЦентр», Тамбов, Россия) и углеродные наночешуйки, допированные азотом (УНЧ) [3]. Полученные образцы обозначали как S/УНТ, S/МУ и S/УНЧ. Полученные композиты состава S/C аттестованы с помощью РФА, СЭМ, КР-спектроскопии, БЭТ метода и протестированы в режиме работы литий-серного аккумулятора.

Циклические вольтамперометрические (CV) измерения проводили с использованием трёхэлектродной ячейки (S/C-Li-Li) со скоростью 0.1 мВ/с. Электролитом служил 1 М раствор имида лития в ДО-ДМЭ в сочетании с нетканым полипропиленовым сепаратором (НПО «Уфим») или полученный электролит на основе мембраны Нафион. Значения емкости рассчитаны на содержание серы.

Мембраны Нафион- Li^+ с интеркалированной в поры смесью ДО-ДМЭ, которая является наиболее широко используемой основой для жидких электролитов для Li-S аккумуляторов, характеризуется низкой степенью сольватации $n=1,9$ (число молекул растворителя, приходящихся на одну сульфогруппу мембраны). Полученный результат объясняется низкими значениями дипольного момента ДО и ДМЭ (1,2 и 1,1 Д для ДО и ДМЭ, соответственно). Полученные электролиты характеризуются низкой ионной проводимостью ($\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре) из-за низкой степени сольватации и низких значений диэлектрической проницаемости ДО и ДМЭ (7,3 и 7,2 для ДО и ДМЭ, соответственно).

Степень сольватации мембраны более полярными молекулами при интеркаляции смеси ЭК-ПК составила 3,2 (дипольные моменты ЭК и ПК 4,5 и 5,0 Д, соответственно). Кроме того, ЭК и ПК характеризуются большей диэлектрической проницаемостью (90 и 65 для ЭК и ПК, соответственно). Проводимость электролита Нафион- Li^+ -ЭК-ПК составила $6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Степень сольватации и проводимость мембран может быть существенной увеличена, если проводить их насыщение органическими растворителями после сольвотермальной обработки мембраны метанолом. Так проводимость мембран Нафион- Li^+ -ЭК-ПК после сольвотермальной обработки метанолом равна $6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($n=26$). Однако с ростом степени сольватации понижается их селективность.

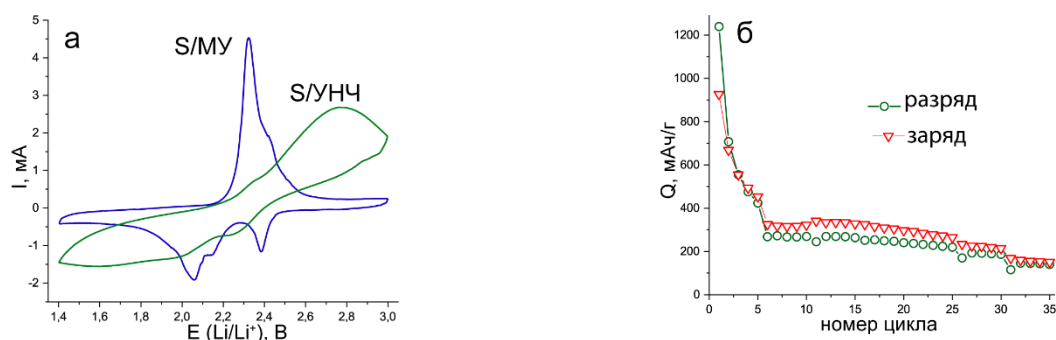


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для композитов S/MY и S/УНЧ (а) изменение зарядной и разрядной емкости при циклировании для S/MY (б).

На циклических вольтамперограммах Li-S ячеек с S/MY и S/УНТ катодами и жидким электролитом присутствуют основной анодный пик и два катодных пика, обусловленные электрохимической конверсией элементарной серы и Li-полисульфидов. CV-кривые S/УНЧ отличаются от S/MY, пики восстановления и окисления S/УНЧ ниже и возникают при более низком и более высоком пиковом напряжении, соответственно, чем у S/MY, что указывает на более медленное протекание электрохимической реакции в Li-S аккумуляторе. Разрядная емкость S/MY и S/УНТ на первом цикле составляет 1247 и 585 $\text{mAh} \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно. Однако при циклировании значения разрядной емкости быстро уменьшались. Разрядная емкость составила 270 и 237 на 10-м цикле для S/MY и S/УНТ соответственно. Показана принципиальная возможность работы Li-S аккумулятора на основе мембранного электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-69-00160).

Литература:

- [1] Manthiram A., Fu Y.Z., Chung S.H., Zu C.X., Su Y.S. // Chem. Rev., 2014, V. 114, P. 11751-11787
- [2] Voropaeva D. Yu., Novikova S. A., Kulova T. L., Yaroslavl'tsev A.B. // Ionics. 2018, V. 24 (6) pp 1685–1692.
- [3] Stenina I.A., Shaydullin R.R., Desyatov A.V., Kulova T.L., Yaroslavl'tsev A.B. // Electrochim. Acta, 2020, V. 364, 137330.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕДЛЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

Носова Е. Н., Романюк Н. А., Мельников С. С., Заболоцкий В. И.

Кубанский государственный университет, Краснодар

На установке с вращающимся мембранным диском изучено влияние слабого электролита (уксусной кислоты, борной кислоты) или анионов слабого электролита (ацетат-ион или тетрагидроксидборат-ион) на величину и характер предельного тока в электромембранной системе. Обнаружено, что в системе с ацетат-ионами происходит смещение равновесия диссоциации уксусной кислоты на границе мембрана/раствор, однако кинетический ток при этом не регистрируется. В системе содержащей тетрагидроксидборат-ион при $\text{pH} > 9$ возникает кинетический предельный ток, который может быть соотнесён с реакцией депротонирования борной кислоты по механизму реакции псевдопервого порядка.

Изучение процесса разделения электролитов в электромембранной системе методом вращающегося мембранного диска позволяет определить условия, при которых процессы электромембранного разделения ионов электролитов осложняются протеканием замедленной химической реакцией.

Поиск и исследование электромембранных систем «раствор слабодиссоциирующей кислоты/ионообменная мембрана» с замедленным протеканием химических реакций, показывает, что при концентрации слабых кислот менее 10 моль/л кинетический режим, вызванный замедленностью протекания реакции диссоциации молекул слабой кислоты в электромембранной системе, может наблюдаться только при значениях констант скорости диссоциации слабых электролитов менее 10^4 с^{-1} [1].

Однако константы скорости диссоциации большинства органических кислот этому условию не удовлетворяют, их константы скорости диссоциации k_d на один и более порядков больше, чем 10^4 с^{-1} . Исследование мембранной системы, содержащей уксусную кислоту ($\lg k_d = 5,94$) в качестве примера одной из таких кислот, показывает, что в ней не обнаруживается предельный кинетический ток по уксусной кислоте (рис. а – в) – все прямые, относящиеся к системам, в которых присутствует уксусная кислота, экстраполируются в начало координат. Такой же вывод следует и для малоновой кислоты и для борной кислоты при pH раствора равном 5,5.

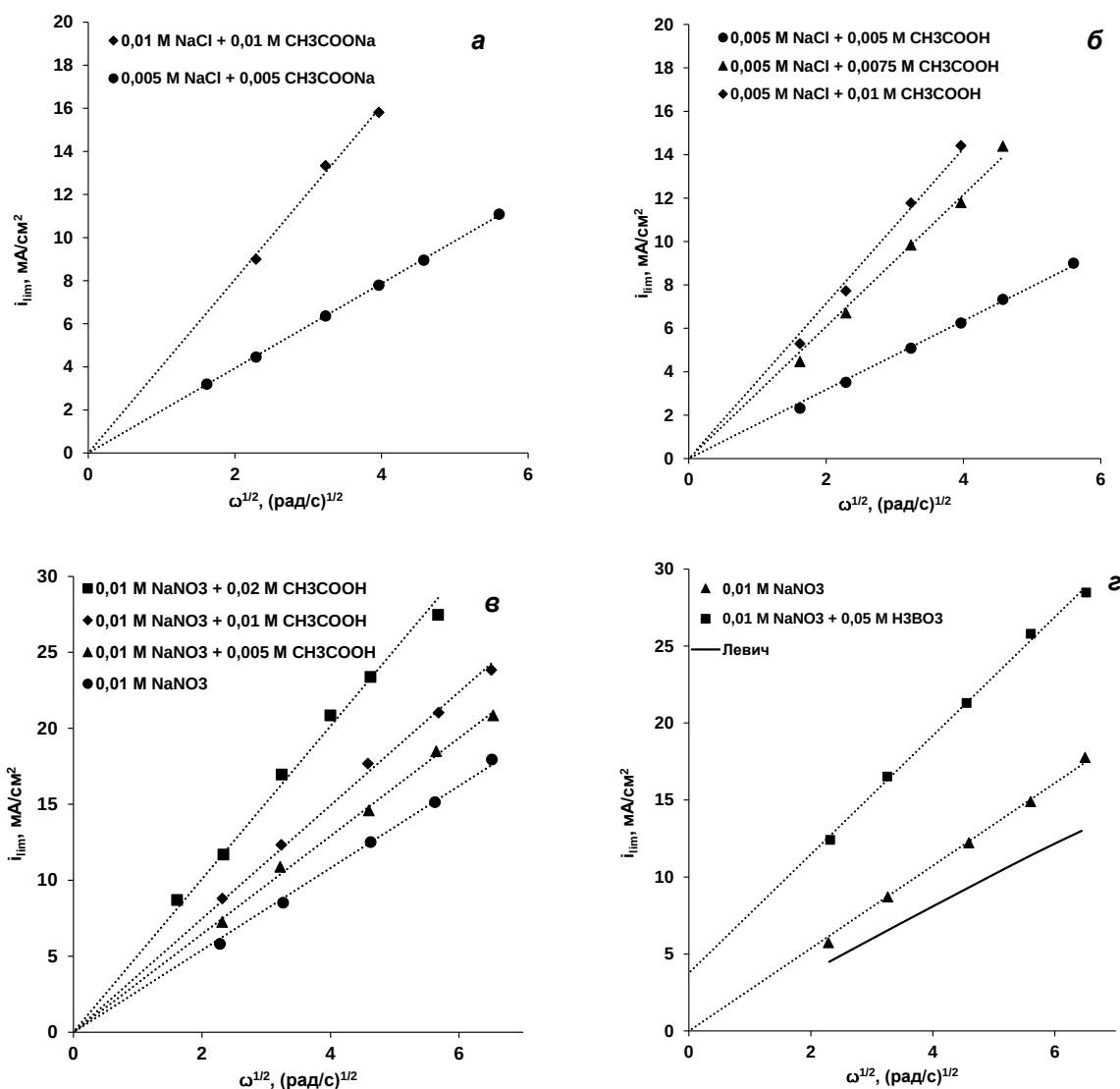


Рисунок – Зависимость предельного тока для мембран Ralex CM (а, б) и Ralex АНМ (в, г) от корня из угловой скорости вращения мембранного диска для различных изученных систем: а – NaCl + CH₃COONa; б – NaCl+CH₃COOH; в – NaNO₃+CH₃COOH; г – NaNO₃+H₃BO₃ (pH=9,5)

В системе с борной кислотой при pH 9,5 (рис. г) обнаружено протекание замедленной химической реакции. Доказательством замедленности этой реакции является увеличение предельного тока на величину кинетического предельного тока по сравнению с предельным током, связанным с нитратом натрия, присутствующим в растворе, и та особенность, что прямая экстраполируется не в начало координат, а отсекает отрезок на оси ординат.

В результате протекания замедленной химической реакции в системе появляются новые переносчиков заряда, что может приводить к конкурентному переносу нескольких ионов через мембрану или вызывать протекание других

химических реакций, например, протонирования/депротонирования с участием частиц, которые отсутствовали в исходном растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке «Российского научного фонда», проект №22-23-00357.

Литература:

1. Хеммис Г. (ред), Методы исследования быстрых реакций, М.: Мир. 1977.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОТ МОРФОЛОГИИ И ФОРМООБРАЗОВАНИЯ

Ю.С. Глазкова¹, Т.И. Мальков¹, П.Д. Пушанкина¹, Г.А. Андреев¹, М.А. Муханов,
М.Г. Барышев^{1,2,3}, И.С. Петриев^{1,2}

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар*

²*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону*

³*Кубанский государственный технологический университет, Краснодар*

Наноматериалы на основе недорогих неплатиновых металлов привлекают особое внимание из-за их потенциала в качестве альтернативы дорогостоящим катализаторам на основе благородных металлов, используемым во многих коммерческих процессах [1]. В этом контексте медные наночастицы особенно привлекательны из-за широкого распространения меди в природе и низкой стоимости, а также из-за практичных и простых способов получения наноматериалов на основе данного металла [2-3]. В связи с этим актуальной научной задачей являлся синтез нанокатализаторов на основе меди и исследование зависимости их электрокаталитической активности от морфологии и формообразования наночастиц.

Синтез катализаторов, состоящих из наночастиц меди, осуществляли методом электролитического осаждения из раствора меднения ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) на поверхности медных пленок. Для варьирования формы и структуры частиц в рабочий раствор добавляли бромид калия (KBr) в концентрации от 0 до 2.0 г/л, а также менялась плотность тока при осаждении в диапазоне от 3 до 15 А/м².

В ходе работы было получено четыре типа катализаторов, обладающих различной морфологией поверхности. Образцы первой серии – классический медный слой – были получены по классической методике и не обладали особой геометрией поверхности. Образцы второй серии обладали большим количеством крупных частиц пирамидальной формы. В образцах третьей серии наблюдались наночастицы, обладающие пластинчатой треугольной формой и дисклинационными дефектами. Нанокатализаторы четвертой серии состояли из частиц правильной кубической формы. Микрофотографии синтезированных катализаторов представлены на рисунке 1. Полученные образцы использовались в качестве рабочих электродов в последующих каталитических исследованиях.

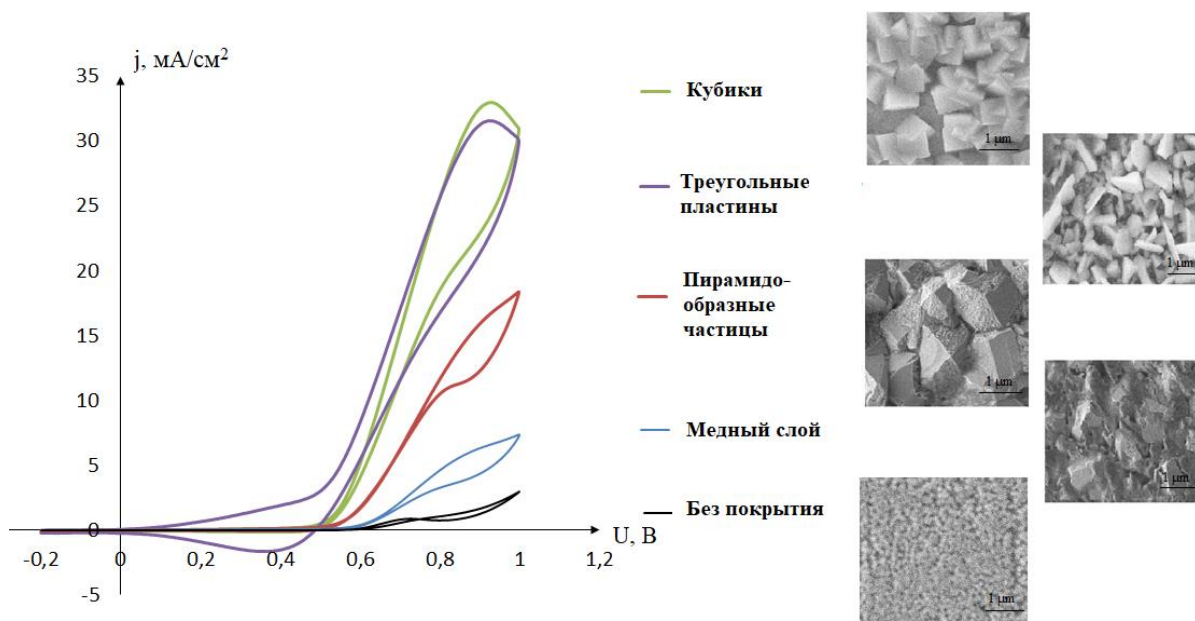


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы и микрофотографии медных электродов с четырьмя типами катализаторов и гладкого немодифицированного электрода.

Электрокаталитические характеристики разработанных медных нанокатализаторов были исследованы методом циклической вольтамперометрии в реакции щелочного окисления спиртов с использованием трехэлектродной ячейки. В качестве рабочих электродов использовали образцы медных пленок с осажденными наночастицами меди различной формы. В качестве эталонного применялся Ag/AgCl электрод. В качестве противоэлектрода во всех измерениях используется медный электрод. Циклические вольтамперограммы снимались в рабочем диапазоне потенциалов от -0.2 В до +1 В на скорости сканирования 10-15 мВ/с в щелочном растворе этанола.

Согласно полученным данным, представленным на рисунке 1, максимальное пиковое значение плотности тока продемонстрировал катализатор с правильной кубической формой частиц – 33.01 mA/cm^2 , что свидетельствует о его наивысшей каталитической активности, по сравнению с остальными образцами. Близкой, но чуть менее высокой активностью обладал катализатор, состоящий из наночастиц пластинчатой треугольной формы и дисклинационными дефектами, где пиковая плотность тока составила 31.59 mA/cm^2 . Значительно меньшей активностью и пиковой плотностью тока обладал катализатор с частицами пирамидальной формы – 18.39 mA/cm^2 . Пиковая плотность тока, в сравнении с кубическими частицами,

оказалась ниже практически 2 раза. Наиболее низкой активностью обладал классический медный слой – 7.08 мА/см². Относительно немодифицированной гладкой медной пленки увеличение активности синтезированных катализаторов подчинялось следующей зависимости: до 8 раз для кубических частиц > до 7.5 раз для частиц с пластинчатой треугольной формой > до 4.5 раз для частиц пирамидальной формы > до 2 раз для классического медного слоя.

В результате работы была установлена зависимость каталитической активности от формообразования медных наночастиц, в ряду которых наивысшей активностью обладали образцы с кубической морфологией поверхности. Выявленные закономерности позволят грамотно варьировать условия синтеза для получения высокоэффективных нанокатализаторов на основе меди с заданными характеристиками. Их использование позволит многократно снизить себестоимость, в сравнении с платиновыми катализаторами, тем самым удешевив многие промышленные процессы.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Кубанского государственного университета № FZEN-2020-0022 и Кубанского научного фонда в рамках гранта № НИП-20.1/13.

Литература:

1. Dr. M. B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma // *Chemical Reviews*. 2016. V. 116. P. 3722-3811.
2. C. Xu, Z. Yan, J. Yu, X. Wang, H. Ban, Y. Wang, C. Li // *Applied Catalysis A: General*. 2021. V. 623. № 118299. P. 1-8.
3. C.-J. Jiang, Y. Hou, H. Liu, L.-T. Wang, G.-R. Zhang, J.-X. Lu, H. Wang // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2022. V. 915. № 116353. P. 1-5.

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН
ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРИМИДОВ С РАЗЛИЧНОЙ
СТРУКТУРОЙ ДИАМИНА**

**А.Е. Солдатова¹, Т. В. Плиско², Е. С. Бурть², А.М. Орлова¹, А.А. Кузнецов¹,
А. В. Бильдюкевич²**

*¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова,
Москва, Россия;*

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Полиэфиримиды (ПИ) являются перспективными мембранными материалами для улавливания диоксида углерода, концентрации и извлечение спиртов из биомассы для получения биотоплива, удаления летучих органических соединений из сточных вод и разделения алифатических и ароматических изомеров, что важно для получения сырья для химической промышленности.

Целью работы являлось изучение влияния химического строения диамина на транспортные свойства мембран на основе ПИ при разделении смеси 88 мас.% изопропанола-12 мас.% воды методом вакуумной первапорации.

Были синтезированы и изучены линейные ароматические ПИ на основе 2,2-пропилидендифенилоксидифталевого диангидрида (диангидрида А) и диаминов различного строения (3,5-диаминобензойная кислота, m-толидин, и 3,4-оксидианилин) [1]. Свойства синтезированных ПИ сравнивали с ПИ марки Ultem 1000® промышленного производства. Данные диамины были выбраны с целью получения ПИ, растворимых в низкокипящих растворителях, что необходимо для получения мембран методом инверсии фаз способом сухого формования.

Серия ПИ была синтезирована оригинальным методом высокотемпературной каталитической поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты (рис.1) [1]. Химическая структура полученных ПИ была доказана методами ИК и ¹Н ЯМР-спектроскопии. Молекулярно-массовые характеристики изучены методом гель-проникающей хроматографии.

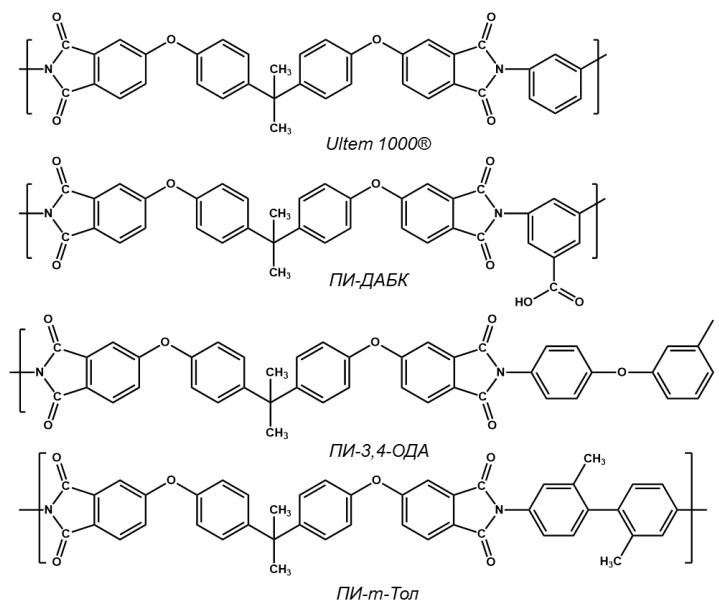


Рис. 1 – Структуры Ultem 1000™ и синтезированных полиимидов ПИ-ДАБК, ПИ-3,4-ОДА, ПИ-m-Тол

Температуры стеклования определены методом ДСК (табл. 1). Наибольшей температурой стеклования характеризуется ПИ-ДАБК, очевидно, за счет образования водородных связей карбоксильными группами. Наименьшей температурой стеклования характеризуется ПИ-3,4-ОДА, в связи с наибольшим количеством шарнирных фрагментов в основной цепи.

Установлено, что мембрана на основе ПИ из 3,4-оксидианилина характеризуется самой высокой нормализованной удельной производительностью (J_N), содержанием воды в пермеате (Y_w) и нормализованным индексом эффективности первапорации (PSI_N) (Табл.1). Мембраны на основе ПИ с другими исследованными диаминами демонстрируют близкие значения J_N , практически в 2 раза более низкие по сравнению с мембраной на основе ПИ из 3,4-оксидианилина.

Выявлено, что наличие гидрофильных фрагментов в диамине (карбоксильных групп или атома кислорода простой эфирной группы) приводит к повышению селективности процесса разделения за счет преимущественного транспорта воды через мембрану.

Таблица 1. Термические и транспортные свойства мембран при первапарации смеси
88 мас.% изопропанола-12 мас.% воды

Полиэфиримиды	T _g , °C	J _N , кг м ⁻² ч ⁻¹	Y _w , wt. %	PSI _N , кг м ⁻² ч ⁻¹
Ultem 1000	215	1,15	74	23,0
ПИ-ДАБК	273	1,36	95	190,6
ПИ-3,4-ОДА	195	2,76	97	725,8
ПИ-м-Тол	230	1,04	68	15,2

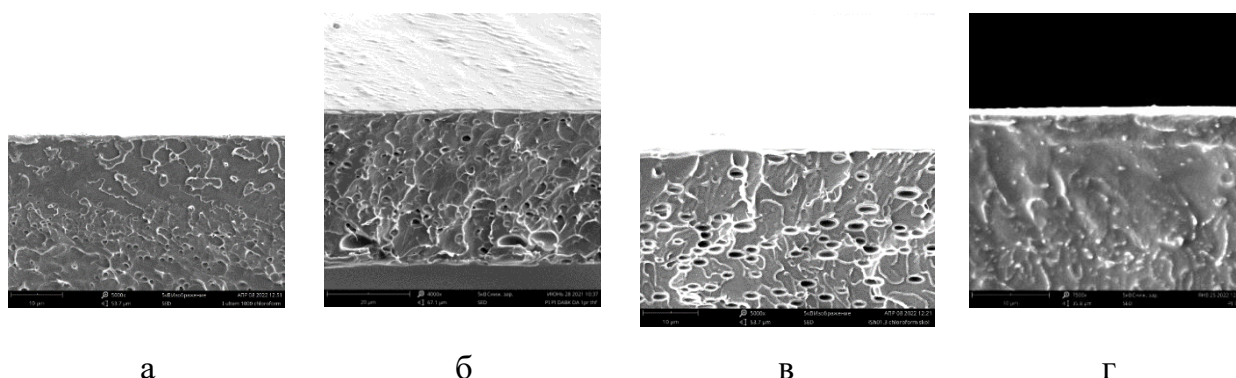


Рисунок 2. СЭМ-микрофотографии скола поперечного сечения мембран на основе различных ПИ: а - Ultem 1000™; б - ПИ-ДАБК, в - ПИ-3,4-ОДА, г -ПИ-м-Тол

Установлено, что структура мембран на основе Ultem 1000, ПИ-ДАБК и ПИ-3,4-ОДА характеризуются наличием несквозных пор (Рис.2). Наибольший размер пор наблюдается для мембраны на основе ПИ-3,4-ОДА, что коррелирует с самой высокой нормализованной удельной производительностью данной мембраны.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-53-04022) и БРФФИ (№X21PM-058).

Литература:

1. Kuznetsov A. A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium //High Performance Polymers. – 2000. – Т. 12. – №. 3. – С. 445.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПЕРЕНОСА ЧАСТИЦ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ

А. Д. Горобченко, С. А. Мареев, О. А. Рыбалкина,

К.В. Солонченко, Н. Д. Письменская

Кубанский государственный университет, Краснодар

Присутствие амфолитов в растворе, подвергаемом электродиализному обессоливанию, оказывает большое влияние на массоперенос и свойства ионообменных мембран [1]. В отличие от сильных электролитов, которые полностью диссоциируют на соответствующие ионы, для амфолитов характерно образование частиц с различной валентностью, подвижностью и даже знаком электрического заряда в зависимости от pH, ионной силы раствора или молярной концентрации.

Нами разработана новая трехслойная модель, рассматривающая анионообменную мембрану и прилегающие к ней обогащенный и обедненный диффузионные пограничные слои (рис.1) в условиях протекания электрического тока. С помощью системы одномерных уравнений Нерста-Планка-Пуассона и уравнения материального баланса модель описывает нестационарный перенос 0.02 М раствора KH_2PO_4 через анионообменную мембрану AMX (Astom, Япония). Путем введения коэффициентов активности в уравнении Нернста-Планка модель учитывает протекание химических реакций протонирования-депротонирования фосфатов в каждом из слоев, а также селективную сорбцию отдельных сортов ионов мембраной.

Параметры модели, используемые в расчетах, взяты из литературы и/или из вспомогательных экспериментов. В частности, коэффициенты диффузии ионов в мембране найдены из экспериментальных концентрационных зависимостей удельной электропроводности AMX с использованием микрогетерогенной модели [2]. Экспериментальные вольтамперные характеристики (ВАХ) исследуемой мембраны получены на установке, описанной в работе [3].

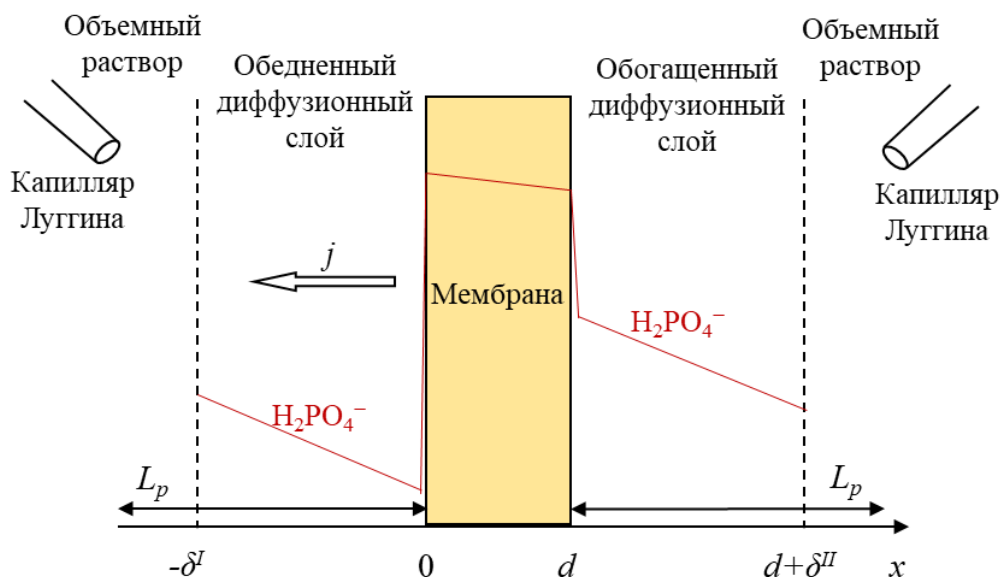


Рис.1. Рассматриваемая моделью система.

На рис. 2 представлены теоретические и экспериментальные ВАХ исследуемой системы, полученные при разных скоростях развертки тока.

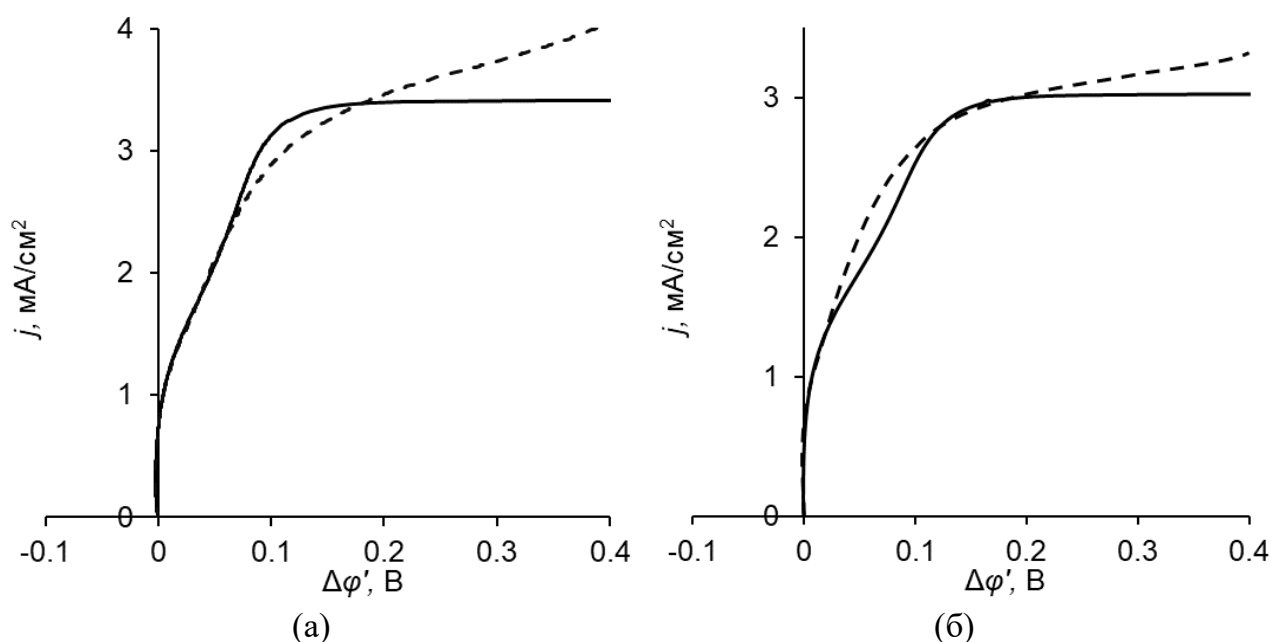


Рис. 2. Теоретические (сплошные линии) и экспериментальные (прерывистые линии) ВАХ исследуемой системы, полученные при скоростях развертки тока 0.01 мА/с (а) и 0.002 мА/с (б).

Начальные участки экспериментальных кривых находятся в хорошем количественном согласии с результатами расчетов по предложенной модели. При высоких плотностях тока расхождение между экспериментальными и теоретическими ВАХ увеличивается, что особенно заметно для случая с более низкой скоростью развертки тока (рис. 2б). Причиной такого расхождения могут быть явления

электроконвекции и генерация H^+/OH^- ионов по механизму «water splitting», которые могут протекать в экспериментальной системе, но не учитываются в рамках разработанной модели. Тем не менее, модель может стать действенным инструментом для изучения влияния толщины мембран, обменной емкости, скорости потока раствора и др. на развитие концентрационной поляризации в системах с ионообменными мембранами при обессоливании растворов, содержащих вещества, способные вступать в реакции протонирования-депротонирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 21-19-00087.

Литература:

1. *Pismenskaya N., Tsygurina K., Nikonenko V.* // Membranes. 2022. V. 12, No. 497.
2. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V.* // Journal of Membrane Science. 1993. V. 79, No. 2–3. P. 181–198.
3. *Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Sistat Ph., Pourcelly G., Larshe K.* // Russian Journal of Electrochemistry. 2007. V. 43, No. 3. P. 307–327.

**«КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В НАНОКАНАЛАХ: ВЛИЯНИЕ
ТЕПЛООБМЕНА И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ»**

Подголин С.К.^{*}, Лоймер Т.^{***}, Петухов Д.И.^{**}, Елисеев А.А.^{*}

****Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: s.podgolin@gmail.com***

***** Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия,***

****** Институт механики жидкости и теплопередачи, Венский технический
университет, 1060 Вена, Австрия***

Эффекты, связанные с испарением и конденсацией паров в порах нанометрового размера, играют важную роль, как в природе (например, при терморегуляции тела млекопитающих), так и в различных технологических применениях, таких как катализ, газоразделение, охлаждение различных устройств и функционирование топливных элементов. При этом, эффекты капиллярной конденсации могут играть как положительную роль – одновременное увеличение селективности и проницаемости мембраны по конденсирующемуся компоненту, так и отрицательную – конденсация воды в газодиффузионных слоях топливных элементов, приводящая к резкому падению их мощности. В настоящее время возрастает интерес к применению эффектов капиллярной конденсации и испарения в каналах нанометрового размера для реализации различных задач мембранного разделения веществ, которые не решаются или могут быть лишь ограниченно решены с использованием обычных полимерных мембран. При этом переход в режим капиллярной конденсации требует соблюдения ряда внешних условий, поэтому для эффективного использования мембран, работающих в этом режиме, необходимо изучить особенности транспорта конденсата или эффекты капиллярной конденсации в каналах нанометрового размера.

Таким образом, основной целью данной работы было экспериментальное и теоретическое изучение процесса капиллярной конденсации в наноструктурированных мембранах анодного оксида алюминия с различным диаметром пор при различных внешних условиях.

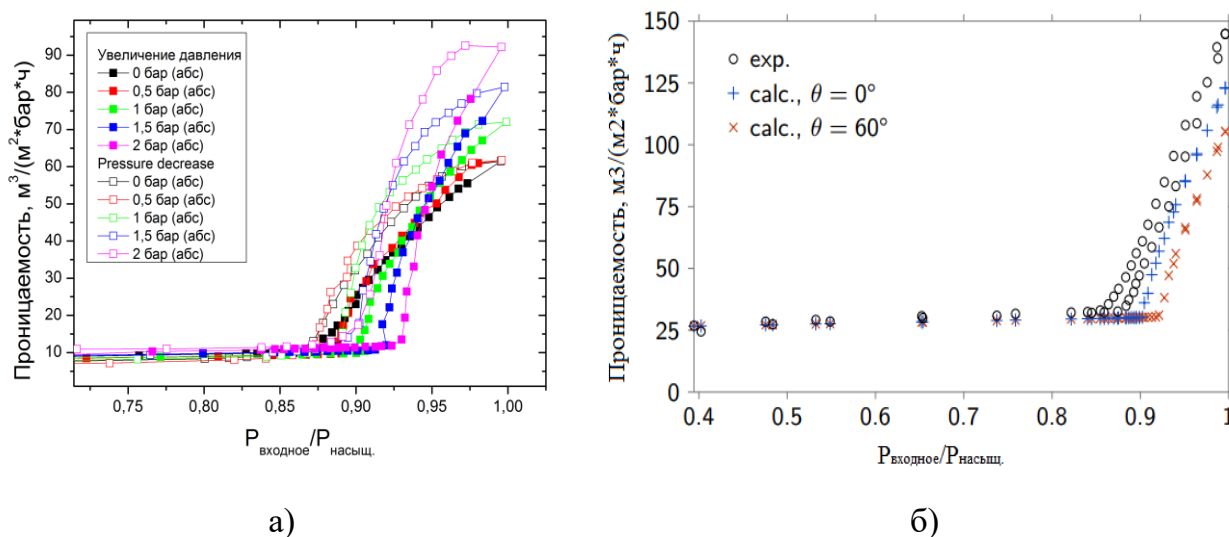


Рисунок 1 – Зависимость проницаемости от давления насыщенных паров (а) и результаты теоретических вычислений (б) для мембраны анодного оксида алюминия со средним диаметром пор 40 нм

В ходе работы было проведено экспериментальное исследование процесса капиллярной конденсации в наноструктурированных мембранах анодного оксида алюминия со средним диаметром пор 25, 40, 80 и 120 нм с использованием конденсирующихся газов – изобутана и 1,1-дифтор-1-хлорэтана при различных давлениях после мембраны, а так же теоретическое моделирование процесса капиллярной конденсации при различных контактных углах и величине теплопередачи. Давление начала конденсации зависит от давления под мембраной и увеличивается при более высоких его значениях. Выявлено увеличение проницаемости мембран при переходе в режим капиллярной конденсации по используемым конденсирующимся газам от 4 до 10 раз при достижении давления насыщенных паров. Течение процесса капиллярной конденсации сопровождается снижением температуры мембраны, что хорошо описывается эффектом Джоуля-Томсона. Полученные экспериментально данные хорошо согласуются с проведенными теоретическими вычислениями при учете теплообмена на переднем фронте мембраны и эффективного краевого угла, большего статического краевого угла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-58-14003.

**ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА)
В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ
ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ CO₂
ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

В.Г. Полевая, А.М. Воробей, С.М. Матсон, О.О. Паренаго

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук, Москва, Россия

Актуальность создания мембранных материалов для эффективного выделения CO₂ определяется необходимостью поиска новых альтернативных экологически безопасных технологий с более низкими эксплуатационными затратами по сравнению с распространенными в промышленности методами улавливания CO₂. Однако, доступные в настоящее время полимерные мембраны не имеют оптимального сочетания высокой проницаемости и CO₂-селективности для обработки промышленных газовых смесей (CO₂/N₂ и CO₂/CH₄).

Работа посвящена созданию селективных в отношении CO₂ высокопроницаемых мембранных материалов за счет введения различных функциональных групп в макромолекулы 1,2-дизамещенного полиацетилена – поли(4-метил-2-пентина) [ПМП] – и изучена взаимосвязь химического строения таких групп и их количественного содержания в полимерной матрице с физико-химическими характеристиками, в том числе параметрами селективного газопереноса полученных мембранных материалов.

Введение функциональных групп в структуру ПМП осуществлено в гетерогенных условиях путем обработки поверхности пленок растворами функционализирующих агентов в среде сверхкритических флюидов (схема реакций представлена на Рисунке 1). Это позволяет формировать слой модифицированного полимера на поверхности исходного высокопроницаемого механически прочного полимера, избегая проблем, связанных со сложностью изготовления мембран из модифицированных полимеров (потеря растворимости или ухудшение механических характеристик при функционализации). Высокая проникающая способность сверхкритических флюидов обеспечивает набухание и пластификацию полимера, что интенсифицирует процессы массо- и теплопереноса и приводит к увеличению скорости реакции и способствует полноте ее протекания. Кроме того, использование сверхкритических флюидов

позволяет проводить процесс без использования токсичных растворителей или минимизировать их использование.

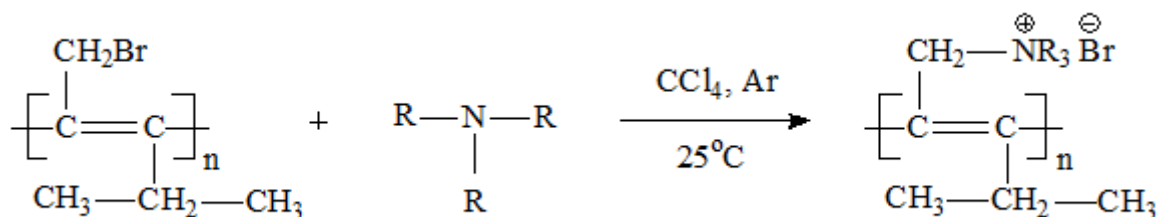


Рисунок 1 – Схема получения модифицированного ПМП, где R – C₄H₉, C₅H₁₁, C₈H₁₇

Сравнительный анализ полученных результатов позволил определить оптимальные условия процесса и содержание функциональных групп в модифицированных мембранах для эффективного выделения CO₂.

В результате получены новые перспективные мембранные материалы, сочетающие хорошие механические свойства, обладают высокой термической стабильностью и повышенной CO₂-селективностью при высоком уровне проницаемости.

Результаты исследований, полученные в ходе выполнения работы, расширяют подходы в создании новых мембранных материалов, а полученные модифицированные полимерные материалы могут найти применение в некоторых важных на сегодняшний день задачах мембранного газоразделения, связанных с выделением CO₂ из различных продуктов промышленных производств – очистка потоков дымовых газов электростанций (CO₂/N₂), а также очистка природных энергоносителей (природный газ, биогаз) (CO₂/CH₄). Решение этих задач может стать основой для создания нового поколения разделительных мембранных материалов для процессов эффективного выделения CO₂, что позволит вывести мембранные технологии в области выделения CO₂ на конкурентоспособный уровень и сделать их способными потеснить или заменить существующие процессы разделения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СОПОЛИИМИДНАЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛАНТАНА(3+)

Г.А.Полоцкая^{1,3}, К.Б.Греков², А.С.Сенчукова¹, А.С.Новиков¹, И.И.Файков¹,
А.Ю.Пулялина¹

¹ Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии

² Санкт-Петербургский Гос. Университет Телекоммуникаций им. Бонч-Бруевича

³ ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Известно, что метод реагентной ультрафильтрации может быть применен для извлечения редкоземельного металла из разбавленных растворов, образующихся при переработке электронных отходов гидрометаллургических производств. Наибольший интерес представляет реализация этого метода путем образования комплексных ионов, более крупных, чем исходные ионы выделенного металла, путем введения специально подобранного комплексообразователя. В данной работе для извлечения лантана (3+) использовали ализарин-комплексон, образующий с лантаном комплексное соединение – лантаноализариновый комплекс (LAC) в водно-ацетоновом растворе. Целью работы являлось разработка способа получения ультрафильтрационной мембраны из сополиимида Р84 с использованием добавок ИЖ; оценка задерживающей способности этой мембраны для лантана (3+) в виде лантаноализаринового комплекса в процессе ультрафильтрации водно-ацетоновой смеси.

Исследовано влияние добавок ионной жидкости 1-гексил-3-метилимидазолия тетрацианоборат-[hmim][TCB] (ИЖ) на структуру и транспортные свойства асимметричной мембраны на основе сополиимида Р84, приготовленных из формовочного раствора Р84/ИЖ/НМП в соотношении 15/15/70 (мас.%) по сравнению с мембраной, приготовленной без ИЖ из раствора Р84/НМП = 15/85 (мас.%). Методом СЭМ установлено существенное различие поровой структуры мембран, а именно, для Р84 характерна пальцеобразная форма в отличие от губчатой структуры для Р84(ИЖ) мембраны. Столь существенное изменение морфологии связано с увеличением динамической вязкости формовочного раствора, содержащего ИЖ, что замедляет процесс инверсии фаз; кроме того, ИЖ вымывается в коагуляционной ванне. По данным ATR-FTIR, Р84(ИЖ) мембрана не содержит в своем составе ионной жидкости.

Транспортные свойства мембран исследованы в процессах ультрафильтрации водных растворов белков, а также водно-ацетоновой смеси, содержащей

лантаноализариновый комплекс. Согласно Рис. 1, добавки ИЖ в формовочный раствор приводят к увеличению производительности и задерживающей способности мембран.

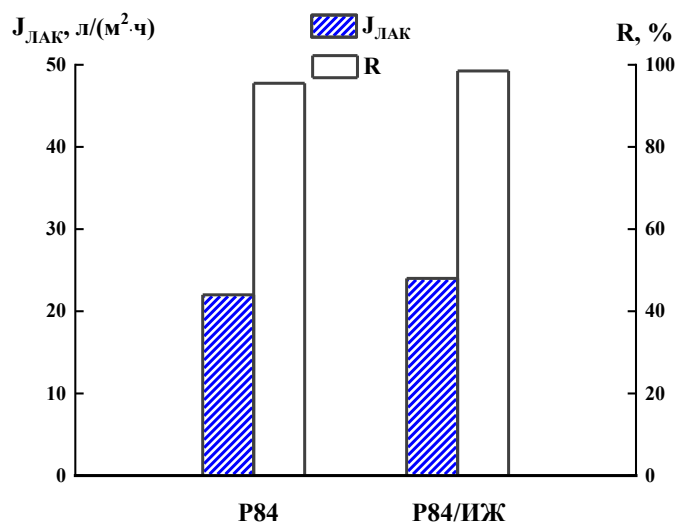


Рис. 1. Проницаемость водно-ацетонового раствора ЛАК ($J_{\text{ЛАК}}$) и задерживание (R) лантаноализаринового комплекса для мембран P84 и P84/ИЖ.

Таким образом, мембрана P84(ИЖ) показала высокую задерживающую способность (98.5%) по отношению к лантану (3+) в виде лантаноализаринового комплекса в водно-ацетоновой смеси, а также значительную удельную производительность. Полученные результаты свидетельствуют о возможности достаточно эффективного извлечения редкоземельного металла из разбавленных растворов с использованием ультрафильтрационных мембран на основе сополиимида P84.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-79-10116.

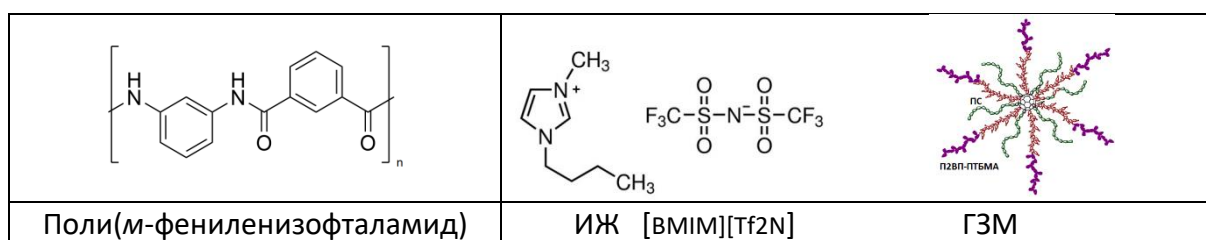
ПОЛИАМИДНЫЕ МЕМБРАНЫ С КОМПЛЕКСНЫМ МОДИФИКАТОРОМ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАНОЛСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

Г.А.Полоцкая^{1, 2}, В.А.Ростовцева¹, З.Ф.Зоолшоев², И.И. Файков¹, А.С. Сорокина¹,
А.Ю.Пулялина¹

¹ *Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии*

² *ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Метанол является активным реагентом, образующим самое большое количество разнообразных азеотропных смесей, как в процессах синтеза, так и при очистке органических соединений. Для решения проблемы регенерации метанола из азеотропных смесей широко исследуется метод вакуумной первапорации. Поиск эффективных мембранных материалов находится в активной фазе. В настоящей работе в качестве мембранного материала создан и изучен композит на основе поли(м-фениленизофталамида) (ПА), содержащий 5 мас.% комплексного модификатора, состоящего из гибридной звездообразной макромолекулы (ГЗМ) и ионной жидкости [BMIM][Tf2N] (ИЖ) в соотношении 1:1 (мас.%). ГЗМ – это звезда с центром ветвления фуллерен C₆₀, к которому ковалентно присоединены шесть лучей полистирола (ПС) и шесть лучей сополимера (поли-2-винилпиридин-блок-поли-трет-бутилметакрилат) (П2ВП-ПТБМА).



Мембраны представляют собой непористые плотные пленки толщиной 40-50 мкм, полученные при смешивании растворов матричного полимера и комплексного модификатора. В настоящей работе проведено сравнение исходной ПА мембраны с гибридными ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ), содержащими до 5 мас.% модификатора, для получения информации о природе факторов, влияющих на транспортные свойства мембран при разделении метанолсодержащих смесей.

Для исследования межмолекулярных взаимодействий в системе ПА, ГЗМ и ИЖ в растворе ДМА использовали метод капиллярной вискозиметрии. Отрицательное отклонение от аддитивности и уменьшение относительной вязкости при добавлении

(ГЗМ:ИЖ) к ПА свидетельствует об уменьшении гидродинамического объема макромолекул за счет межмолекулярных взаимодействий.

Согласно СЭМ, однородная структура ПА мембраны значительно меняется при введении ГЗМ; добавки только ИЖ к ПА фактически не оказывает влияния на морфологию. В структуре мембраны с комплексным модификатором ПА/(ГЗМ:ИЖ) появляются сферические домены размером 0.3–2 мкм, в которых вероятно сконцентрирован модификатор. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что добавки ГЗМ и комплекса (ГЗМ:ИЖ) значительно изменяют характер поверхности, увеличивая её шероховатость. Величины краевых углов смачивания воды и этиленгликоля увеличиваются при включении ГЗМ и (ГЗМ:ИЖ) в матрицу ПА, что указывает на гидрофобизацию поверхности мембраны.

Транспортные свойства мембран исследованы при первапарации смеси метанол–гептан в широком интервале концентраций исходной смеси, а также для азеотропных смесей метанол-толуол и метанол-бензол. Для модифицированной мембраны ПА/(ГЗМ:ИЖ)(5%) характерна более высокая производительность и фактор разделения по сравнению с немодифицированной ПА мембраной. Появлению существенно улучшенных функциональных свойств ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембраны способствует комплексный модификатор, состоящий из ГЗМ и ИЖ в соотношении 1:1 (мас.%), который создает в мембране зоны специфического набухания, обеспечивающие транспортные каналы для избирательной проницаемости молекул метанола.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-79-10116. 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», РЦ «Вычислительный центр», Междисциплинарный РЦ по направлению «Нанотехнологии».

ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ АЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

И.А.Прихно¹, М.А.Комкова², Д.И.Петухов^{1,2}, А.А.Елисеев^{1,2}

¹*Факультет наук о материалах, Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова, Москва*

²*Химический факультет, Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова, Москва*

Путем электрополимеризации азиновых красителей получены микропористые электроактивные полимерные мембраны, проявляющие высокую селективность по отношению к бутану (до 73 по паре н-бутан/метан) и воде (до 283 по паре вода/азот). Продемонстрирована возможность варьировать их проницаемость по отношению к воде в два раза путем приложения электрического потенциала.

Применение мембранного газоразделения потенциально позволяет уйти от дорогостоящей и энергоемкой ректификации, например, при разделении различных фракций углеводородных газов на нефтеперерабатывающих заводах. Исследования жестких полимеров с большим свободным объемом, к примеру, PIM-1, позволили добиться достаточно высоких факторов разделения по паре н-бутан/метан (вплоть до 58) при высокой проницаемости. Аналогами таких полимеров с точки зрения их микроструктуры могут быть электрополимеризованные азиновые красители. Электроактивность данных полимеров позволяет надеяться на возможность переключения свойств мембран на их основе путем приложения к ним электрического потенциала. Таким образом, целью данного исследования стал синтез и исследование транспортных свойств мембран на основе полиазиновых красителей.

Новые мембранные материалы на основе полиазиновых красителей сформированы методом электрополимеризации мономерных азиновых красителей на поверхности мембран из анодного оксида алюминия с диаметром пор 40 нм с напыленным проводящим слоем из золота. Электрополимеризация проводилась в режиме циклической вольтамперометрии в слабощелочной среде (боратный буфер, рН=9). Пористость осаждённого слоя изменяли путем варьирования скорости развертки потенциала. Для контроля толщины пленки изменяли количество циклов.

Исследование микроструктуры мембран проводили методом сканирующей электронной микроскопии. Толщина полученных полимерных селективных слоев

составила около 50 нм. Обнаружено, что мембранные материалы на основе полиазиновых красителей проявляют селективность по воде и н-бутану: для мембраны из полиметиленового зеленого, полученной при скорости развертки потенциала 50 мВ/с и 4 циклах электроосаждения, был достигнут идеальный фактор разделения н-бутан/метан 73. Для мембраны же, полученной при скорости развертки потенциала 50 мВ/с и 6 циклах электроосаждения полинейтрального красного, был достигнут идеальный фактор разделения вода/азот 283. Изучено влияние изменений микроструктуры полимерного слоя мембраны на селективность по отношению к различным газам.

Показано, что селективность газоразделения на электрополимеризованных азиновых красителях определяется их сорбционной селективностью. Исследование абсорбционных характеристик пленок полиметиленового зеленого на кварцевом микробалансе показало существенно более высокие значения растворимости н-бутана.

Приложение к мембране на основе полиметиленового зеленого электрического потенциала, переключаемого между 0,2 и -0,2 В, позволило управлять потоком воды через мембрану. Переключение от 0,2 до -0,2 В привело к падению потока водяных паров через мембрану почти вдвое, от 4,0 до 2,3 м³/(м²*ч).

Полученные в этой работе мембранные материалы на основе электрополимеризованных азиновых красителей ранее не были описаны в литературе. Они могут быть применены для осушения различных газов. За счет электроактивности данных полимеров возможно управление проницаемостью данных материалов с помощью приложенного к ним потенциала.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-79-10205.

МЕМБРАНА ИЗ ПОЛИ(ГИДРАЗИДИМИДА) ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ БЕНЗОЛ–ИЗОПРОПАНОЛ

А.Ю.Пулялина¹, М.Я.Гойхман², И.В.Подешво², Н.С.Тян¹, Г.А.Полоцкая^{1,2}

¹*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,
Санкт-Петербург*

²*ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Разделение смеси бензол-изопропанол является одной из очень сложных проблем, для решения которой мембранные процессы ещё мало изучены. Бензол и изопропиловый спирт (ИПС) являются соединениями, которые широко используются в химической и фармацевтической промышленности, в ряде процессов эти вещества участвуют одновременно. Из-за незначительной разницы в точках кипения бензола (80.1°C) и ИПС (82.4°C) их смеси трудно разделить с помощью обычной дистилляции. Кроме того, эти соединения образуют азеотропную смесь следующего состава: ИПС-бензол (33.3: 66.7 мас.%), $T_k = 71.5$ °C. Немногочисленные попытки использовать первапорацию для разделения этой смеси оканчивались низкими факторами разделения $\alpha_{(ИПС/Бз)} = 32$ для мембраны из ацетата целлюлозы и $\alpha_{(Бз/ИПС)} = 1.4$ для мембраны из полидиметилсилоксана [1].

В настоящей работе, в качестве мембран для разделения смеси бензол-ИПС исследованы поли(гидразидимид) (ПГИ) и его металл полимерный комплекс ПГИ–Cu(I), containing несколько видов функциональных групп: гидразидные, карбоксильные, амидные и имидные группы, а также бихинолиновые фрагменты в основной цепи, через которые образуется металлополимерный комплекс с медью Cu(I). Анализ структурных особенностей мембран проведен с использованием данных СЭМ и измерения плотности: мембрана ПГИ–Cu(I) имеет фазово-разделенную структуру и увеличенный свободный объем.

Транспортные свойства ПГИ и ПГИ–Cu(I) мембран исследованы при первапорации смеси бензол–ИПС, содержащей от 20 до 80 мас.% бензола, включая и состав азеотропной смеси. При первапорации с использованием обеих мембран образуется пермеат, содержащий более 90 мас.% бензола. Производительность ПГИ–Cu(I) мембраны выше по сравнению с ПГИ мембраной. Фактор разделения ПГИ мембраны превосходит таковой для ПГИ–Cu(I) мембраны при всех составах исходной смеси. Новые мембраны на основе ПГИ обладали селективностью по

отношению к бензолу, поскольку благодаря наличию функциональных групп, способных образовывать водородную связь, в мембранах формируются транспортные каналы, покрытые гидрофобным слоем из изопропиловых групп спирта и ароматических групп полимера. Этот факт обеспечивает предпочтительную диффузию гидрофобных и неполярных молекул бензола, чему способствует также ограниченная подвижность полимерной цепи.

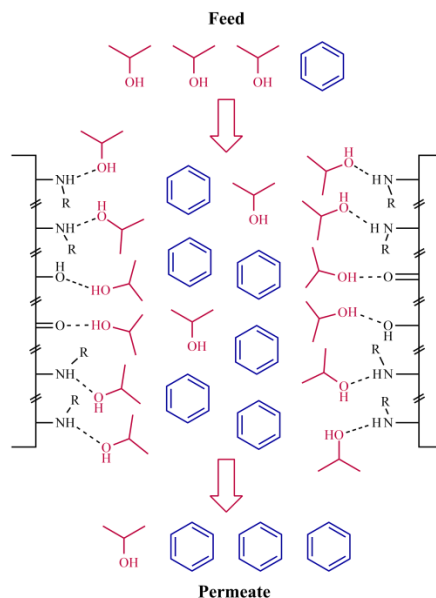


Рис.1. Схема транспортного канала в мембране ПГИ при первапарации смеси бензол–изопропанол.

Сравнение результатов данной работы по первапарации смеси, содержащей 20 мас.% бензола, $\alpha_{(Бз/ИПС)} = 38$ для ПГИ и 32 для ПГИ–Cu(I) с литературными данными $\alpha_{(Бз/ИПС)} = 1.4$ продемонстрировало неоспоримое преимущество новых мембран. Механические испытания пленок показали, что ПГИ и ПГИ–Cu(I) являются материалами с повышенной жесткостью и пластичностью, что перспективно для их практического использования в качестве мембран.

Литература:

1. Liu J., Ma Y., Hu K., He H., Shao G. // J. Appl. Polym. Sci., 2010, V. 117, P. 2464.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-79-10116.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕНТОДВОЙНИКОВАННЫХ

НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ В МЕМБРАННЫХ ВОДОРОДНЫХ ПРОЦЕССАХ

П.Д. Пушанкина¹, Ю.С. Глазкова¹, Т.И. Мальков¹, Г.А. Андреев¹, М.А. Муханов¹,

М.Г. Барышев^{1,2,3}, И.С. Петриев^{1,2}

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар*

²*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону*

³*Кубанский государственный технологический университет, Краснодар*

Мембраны на основе палладия являются перспективным материалом для получения и очистки водорода в лабораторных и промышленных условиях [1], однако, при низких температурах ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) они практически непроницаемы. Преодолеть это условие можно путем модификации поверхности мембраны покрытиями-катализаторами на основе наночастиц [2]. Каталитические системы на основе палладия и платины являются достаточно устойчивыми к каталитическим ядам, таким как монооксид углерода (CO), что делает их перспективными материалами для использования в устройствах диффузионной очистки водорода и топливных элементах. Нанесение таких покрытий позволит интенсифицировать транспорт водорода и сделать его вообще возможным в условиях низких температур, где подавляющее влияние на процесс проникновения водорода оказывают поверхностные стадии. Поэтому целью исследования была разработка высокоактивных каталитических систем – нанокатализаторов на основе Pd-Pt пентадвойникованных наночастиц, способных интенсифицировать транспорт водорода через мембраны на основе палладия в условиях низких температур.

В ходе исследования методом электролитического осаждения было синтезировано два типа покрытий на поверхности палладий-серебряных пленок по классической и авторской методикам. Классическая методика синтеза палладиевой черни предусматривает получение частиц только сферической формы. Однако, новая разработанная методика позволила получить покрытия особой геометрии, состоящие из пентодвойникованных Pd-Pt частиц. Необходимыми условиями получения частиц такой морфологии являются четкое соотношение компонентов в рабочем растворе с добавлением поверхностно-активного вещества, а также снижение плотности тока осаждения, по сравнению с классическими методиками. Микрофотографии поверхности модифицированных пленок представлены на рисунке 1.

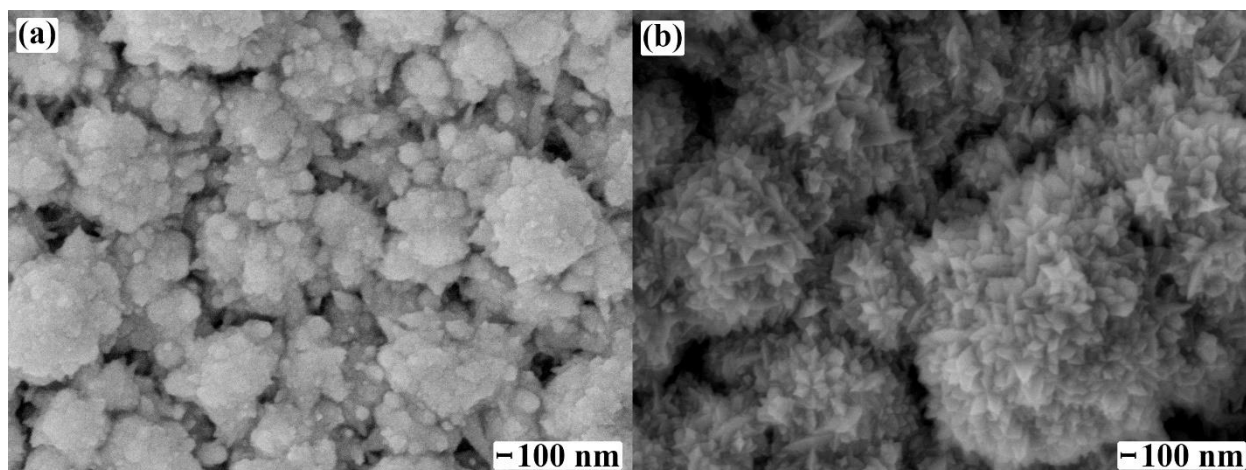


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности Pd-Ag плёнок, модифицированных классической палладиевой чернью (a) и пентодвойникованными Pd-Pt частицами (b)

Тонкие модифицированные палладий-серебряные пленки были исследованы в процессах низкотемпературного (25-100 °C) транспорта водорода в качестве мембран. Как видно из рисунка 2, значения плотности проникающего потока водорода через мембраны, модифицированные пентодвойникованными частицами, до 2,1 раза выше, чем через мембраны с классической чернью. Номинально значения достаточно небольшие, но в условиях пониженной температуры являются весьма существенными, поскольку в данном температурном диапазоне практически отсутствует стабильная проницаемость.

Полученный результат, достигнутый мембранами с принципиально новой структурной организацией каталитического покрытия, может объясняться повышением адсорбционной активности поверхности за счет роста количества активных центров. Это в свою очередь сказывается на повышении каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода. Предположительно, это же является причиной снижения энергетического барьера диссоциации и/или рекомбинации молекул водорода на поверхности мембраны, что приводит к увеличению скорости проникновения водорода.

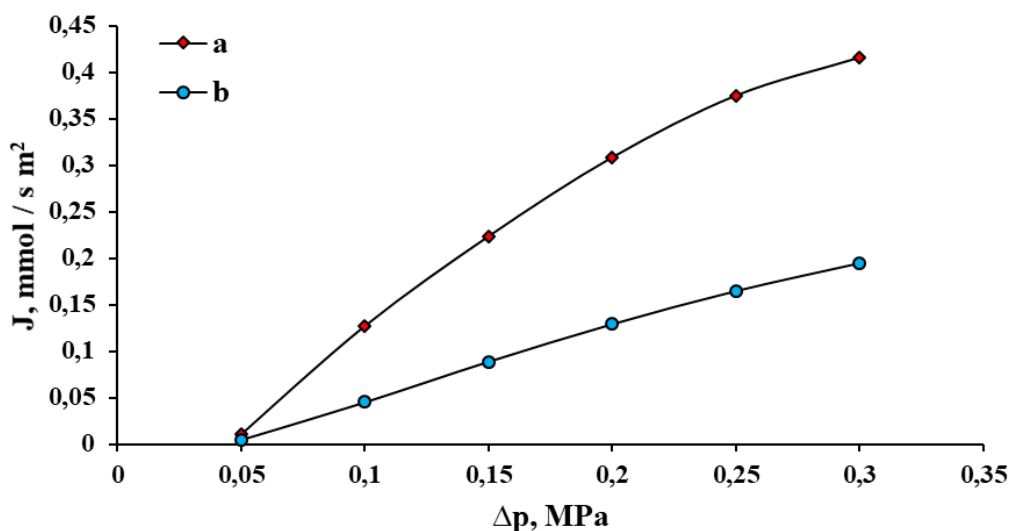


Рисунок 2. Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембран, модифицированных классической палладиевой чернью (a) и пентадвойникованными Pd-Pt частицами (b)

Разрабатываемые нанокатализаторы на основе пентадвойникованных Pd-Pt наночастиц позволят значительно интенсифицировать транспорт водорода и снизить рабочие температуры палладий-серебряных мембран, что положительно скажется на снижении энергетических затрат в процессе получения высокочистого водорода. Разработанные мембранные материалы смогут стать основой как для устройств низкотемпературной диффузионной очистки водорода, так и для мембранных модулей реакторов парогазового риформинга.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20068.

Литература:

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии, 2021, Т. 90, № 6. С. 627-643.
2. Petriev I., Pushankina P., Bolotin S., Lutsenko I., Kukueva E., Baryshev M. // J. Membrane Science. 2021. V. 620. № 118894.

**МОДЕЛЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ
ЦЕЛЬНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ МЕМБРАН С
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

**Т.И. Мальков¹, Ю.С. Глазкова¹, П.Д. Пушанкина¹, Г.А. Андреев¹, М.А. Муханов¹,
М.Г. Барышев^{1,2,3}, И.С. Петриев^{1,2}**

¹Кубанский государственный университет, Краснодар

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

³Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

Исследование водородотранспортных процессов в мембранах на основе палладия является актуальной темой исследований. Палладий интересен как материал для использования в топливных элементах, мембранных реакторах для получения водорода, разделительных газовых ячейках. В связи с этим активно ведется поиск способов усовершенствования характеристик палладиевых мембран путем легирования другими металлами и/или модификации поверхности для интенсификации транспорта водорода. Наиболее зарекомендовавшим себя является сплав палладия с серебром с содержанием серебра 23%. Подобный сплав предупреждает охрупчивание металла при высокой степени наводороживания и уменьшает общую стоимость мембраны. Модификация поверхности мембраны путем изменения её шероховатости методами электролитического осаждения, окисления на воздухе и т.д. позволяет повысить водородопроницаемость в случае лимитирования процесса поверхностными стадиями и снизить диапазон рабочих температур. Однако, до сих пор не до конца понятно, как именно модификация поверхности влияет на водородопроницаемость мембраны. В связи с этим существует необходимость количественной оценки вкладов физических процессов в транспорт водорода с помощью модельных представлений.

Существующая комплексная модель водородопроницаемости, представленная Вордом и Дао [1], рассматривает мембраны с идеально гладкой поверхностью, что допустимо при высоких температурах, однако вносит существенную неточность в диапазоне низких температур, связанную с увеличением влияния поверхностных процессов на транспорт водорода. В связи с этим модель дает сильно заниженные значения водородопроницаемости в низкотемпературном диапазоне, не согласующееся с экспериментальными данными. Таким образом, в рамках данной

работы была предложена модель низкотемпературной водородопроницаемости, учитывающая состояние поверхности мембраны – шероховатость (σ). Модельное значение водородопроницаемости согласно усовершенствованной модели получается из решения следующей системы уравнений (1):

$$\begin{cases} J = rate_{ads} - rate'_{des} = \frac{2P_1\sigma_1}{\sqrt{2\pi RTM_{H_2}}} S(\theta_1) - 2\sigma_1 k_0 \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) N_s \theta_1 F(\theta_1) \\ J = rate_{sb} - rate'_{bs} = N_s \theta_1 v_{01} \exp\left(-\frac{E_{sb}}{RT}\right) (1 - \chi_1) - N_s (1 - \theta_1) \beta_0 \exp\left(-\frac{E_{bs}}{RT}\right) \chi_1 \\ J = rate_{diff} = D_0 \exp\left(-\frac{E_{diff}}{RT}\right) \frac{N_b(\chi_1 - \chi_2)}{t} \\ J = rate_{bs} - rate'_{sb} = N_s (1 - \theta_2) \beta_0 \exp\left(-\frac{E_{bs}}{RT}\right) \chi_2 - N_s \theta_2 v_{02} \exp\left(-\frac{E_{sb}}{RT}\right) (1 - \chi_2) \\ J = rate_{des} - rate'_{ads} = 2\sigma_2 k_0 \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) N_s \theta_2 F(\theta_2) - \frac{2P_2\sigma_2}{\sqrt{2\pi RTM_{H_2}}} S(\theta_2) \end{cases} \quad (1)$$

Экспериментальные данные, полученные в работе [2], были наложены на результаты разработанной модели для подтверждения правомерности модельных представлений низкотемпературной проницаемости. Значения действительной площади поверхности для расчета коэффициента шероховатости были получены с помощью анализатора удельной площади поверхности методом БЭТ. Результаты экспериментальных и модельных теоретических значений плотности потока водорода через палладий-серебряную мембрану представлены на рисунке 1.

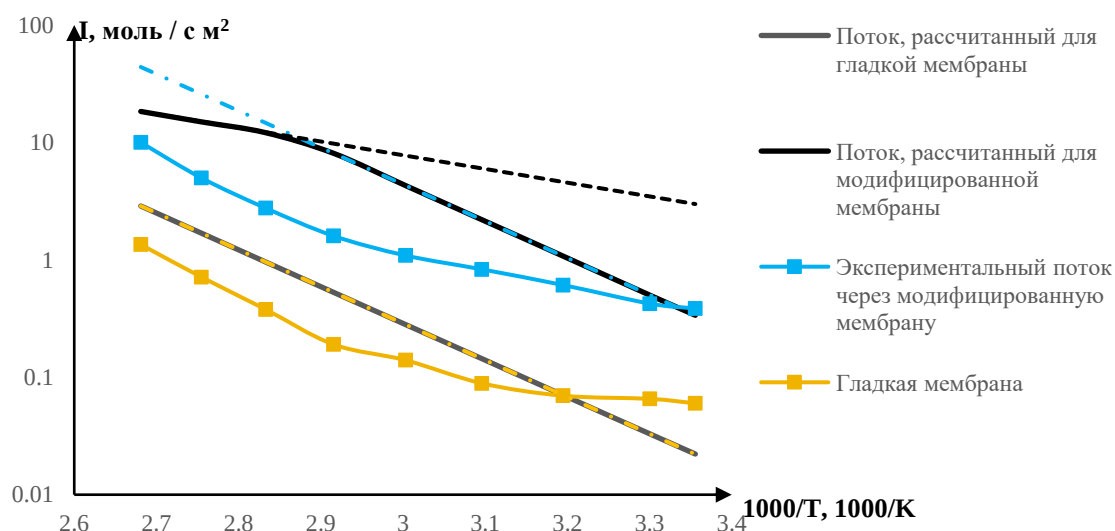


Рисунок 1 – Экспериментальная и теоретическая температурные зависимости плотности проникающего потока водорода через палладий-серебряные мембраны.

Поскольку транспорт водорода через мембрану на основе палладия состоит из 5 стадий, то поток через мембрану с данными параметрами может быть представлен с помощью 5 лимитирующих потоков, выше которых результирующее значение потока

водорода быть не может. Уравнения этих потоков можно получить, если приравнять соответствующие процессу параметры θ_1 и/или θ_2 (покрытие поверхности на входной и выходной сторонах мембраны), χ_1 и/или χ_2 (отношение атомов водорода к металлу в подповерхностном слое на входной и выходной сторонах) к нулю или единице. На рисунке 1 представлены лимитирующий диффузионный поток, совпадающий для гладкой и модифицированной мембран, а также десорбционные лимитирующие потоки для обеих мембран. Три оставшихся потока не указаны, ввиду их значительно низкого вклада в результирующее значение потока водорода.

Таким образом, в работе была разработана усовершенствованная модель низкотемпературной водородопроницаемости палладий-серебряных мембран, учитывающая шероховатость поверхности. Данная модель позволяет достаточно точно предсказывать экспериментальные значения водородопроницаемости для мембран с известными параметрами толщины и коэффициента шероховатости при различных температурах и давлениях на входной и выходной сторонах.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Кубанского государственного университета № FZEN-2020-0022 и Кубанского научного фонда в рамках гранта № НИП-20.1/13.

Литература:

1. Ward T. L., Dao T. // J. Membrane Science. 1999. V. 153. P. 211–231.
2. Petriev I., Pushankina P., Bolotin S., Lutsenko I., Kukueva E., Baryshev M. // J. Membrane Science. 2021. V. 620. № 118894.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА

А. Ю. Раева^{1,2}, Т. С. Анохина², И. Л. Борисов^{1,2}, Д. Н. Матвеев^{1,2}, А.Л. Слонов¹,
А.А. Жанситов¹, В.В. Волков^{1,2}, С.Ю. Хаширова^{1,2}, А. В. Волков²

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербеков, Нальчик,
Россия*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

В современной практике существует множество задач по разделению газов, которые могут быть решены с применением экологических и экономических выгодных мембранных процессов. Известно большое количество полимеров, применяемых в процессах газоразделения: полисульфон, полиимид, ацетат целлюлозы и др. В этом исследовании было предложено изучить свойства полифениленсульфона (ПФСФ) в данном направлении.

Сам по себе ПФСФ – полимер, растворимый в апротонных растворителях, что позволяет формировать на его основе фазоинверсионным способом пористые ассиметричные мембраны с использованием воды в качестве осадителя. Промышленные марки ПФСФ обладают низкой относительно других полисульфонов растворимостью, что является немаловажной проблемой в создании мембран растворным методом. Как следствие мембраны на основе промышленных марок ПФСФ обладают низкой проницаемостью.

Сегодня существуют подходы по созданию плоских мембран, основанные на модификации промышленных ПФСФ, однако они не дают желаемого эффекта, так как не могут обеспечить достаточного связывания гидрофильного агента и гидрофобной полимерной матрицы. Поэтому целью данного исследования являлось получение полволоконных газоразделительных мембран, сформованных из растворов нового отечественного ПФСФ с оптимизированной молекулярной массой и химической природой концевых групп. Новый ПФСФ синтезирован в институте КБГУ им. Х. М. Бербекова и является аналогом коммерческого ПФСФ марки Ultrason[®].

Оптимальная морфология мембран, определяющая их разделительные и эксплуатационные характеристики, закладывается на стадии получения. Однако поиск оптимальных условий формирования является трудоемким и длительным

процессом, требующим большого расхода материалов. В рамках работы описан новый метод исследования процесса формования полволоконных мембран с использованием автоматического манипулятора. Манипулятор использует иглу шприца для формования полых волокон заданной геометрии. Игла в автоматическом режиме последовательно погружается сначала в раствор полимера, а затем в осадительную ванну [1]. Таким образом с помощью манипулятора были проанализированы составы формовочного раствора в широком диапазоне концентраций ПФСФ от 15 до 35 мас. %, порообразующей добавок полиэтиленгликоля (ПЭГ400) от 5 до 20 мас. % и поливинилпирролидона (ПВП) 5 мас. %. В качестве растворителя для ПФСФ использовали N-метилпирролидон (МП). Для сравнения также были приготовлены растворы и получены полволоконные образцы мембран на основе коммерческого ПФСФ Ultrason®. Для всех растворов были исследованы вязкости. Найдено, что максимально растворимая концентрация для коммерческого ПФСФ составляет 30 мас. %, в то время как отечественного ПФСФ можно растворить до 36 мас. %. Полученный результат указывает на лучшую растворимость отечественного ПФСФ. Кроме того, вязкости растворов на основе коммерческого ПФСФ выше, чем отечественного. Исходя из данных вязкости были выбраны оптимальные составы формовочных растворов для получения образцов полволоконных мембран. Изготовленные образцы были исследованы с точки зрения газотранспортных и газоразделительных свойств, наилучшие результаты представлены в таблице 1. Для остальных образцов селективности по паре газов He/CO₂ варьируются в пределах 1.5 – 5.5.

Таблица 1 – Газоразделительные характеристики полволоконных ПФСФ мембран.

С _{ПФСФ} , мас. %	Марка	Добавка	С _{ПЭГ400} , мас. %	$\alpha(\text{He}/\text{CO}_2)$	$\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2)$	$\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$
28	Ultrason®	-	-	6.9	10.1	3.5
35		-	-	8.8	10.8	21.8

34	КБГУ им. Х. М. Бербекова	ПЭГ400	5	8.9	11.8	22.3
34		ПЭГ400	10	12.7	13.6	23.6

Из таблицы видно, что мембраны, полученные из отечественного ПФСФ имеют в 7 раз выше селективности по паре газов H_2/CH_4 , по сравнению с мембранами, полученными из коммерческого ПФСФ Ultrason®.

Таким образом, в настоящей работе впервые были получены газоразделительные полуволоконные мембран на основе отечественного ПФСФ, который является более растворимым аналогом по сравнению с ПФСФ Ultrason®. А полученные газоразделительные характеристики позволяют сделать вывод о перспективности нового отечественного полимера в качестве мембранного материала для выделения H_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 22-19-00711).

Литература:

1. T.Anokhina, A.Raeva, S.Makaev, I.Borisov, V.Vasilevsky, A.Volkov. Express Method of Preparation of Hollow Fiber Membrane Samples for Spinning Solution Optimization: Polysulfone as Example. *Membranes*, 11 №6 (2021) 396.

МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НОРБОРНЕНА-ЭТИЛЕНА-ВИНИЛАЦЕТАТА/ВИНИЛОВОГО СПИРТА: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА НА ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

А.В. Роевко, М.Л. Грингольц, Р.Ю. Никифоров, Н.А. Белов, Ю.И. Денисова,
Я.В. Кудрявцев.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Разработка новых полимерных материалов во многом зависит от возможности придания новых свойств известным материалам. Полинорборнены являются удобными объектами для исследований в области мембранного материаловедения [1, 2]. Их использование открывает многочисленные возможности для макромолекулярного дизайна мембранных материалов и установления взаимосвязей структура-свойство. Наряду с синтезом различных метатезисных полинорборненов, для регулирования их газоразделительных свойств и улучшения термохимической стабильности предложены методы постмодификации двойных связей основной цепи. Предлагаемые методы включали гидрирование [3], эпексидирование [4], гем-дифторциклопропанирование [5] двойных связей. Показано, что эпексидирование приводит к значительному снижению газопроницаемости метатезисных полинорборненов за счет падения коэффициентов диффузии и растворимости практически всех газов.

Недавно нами был разработан метод постмодификации метатезисных полинорборненов путем межцепного обмена с линейными полиенами по реакции макромолекулярного кросс-метатезиса [6,7]. На начальном этапе, в результате обмена сегментами между исходными полимерами образуется диблок-сополимер, а затем формируется статистический мультиблок-сополимер.

В основу настоящей работы положена идея о том, что функционализация неполярного полинорборнена блоками сополимеров этилен-винилацетат (Et-VAc) и этилен-виниловый спирт (Et-VOH) позволит расширить область его применения, в частности, улучшить свойства покрытий на основе полинорборнена за счет улучшения их газобарьерных характеристик. На первом этапе осуществляли синтез мультиблок-сополимеров норборнена (НБ) и 5-ацетокси-циклооктена (ЦОАс) реакцией макромолекулярного кросс-метатезиса между соответствующими гомополимерами. Полученные сополимеры модифицировали гидрированием, эпексидированием и деацетилированием, чтобы получить серию мультиблок-сополимеров норборнен-

этилен-винилацетат/виниловый спирт с различной структурой цепи и заместителями (рис. 1).

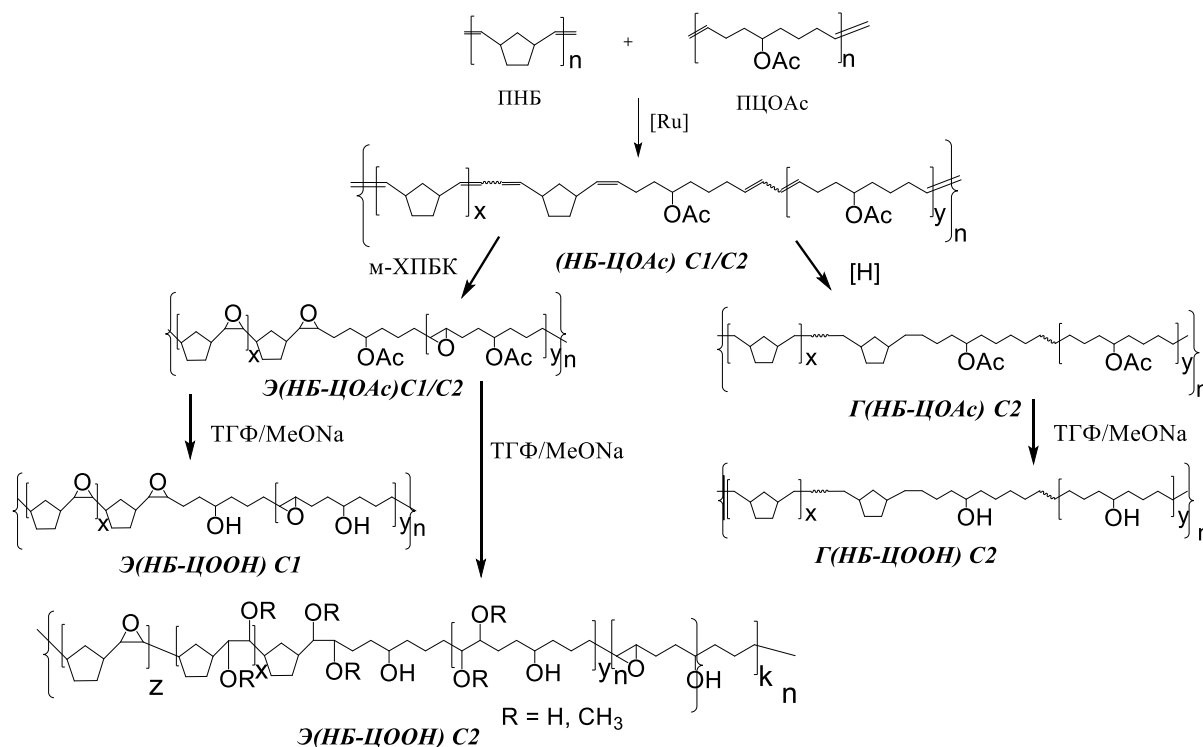


Рисунок 1. Синтез и модификация сополимеров НБ-ЦОАс. [Ru] – катализатор Граббса I или II поколения; сополимеры C1 – соотношение блоков НБ:ЦОАс 2:1 масс, C2 – 1:2 масс.

Впервые в состав полученных сополимеров в основную цепь были введены эпоксидные группы и осуществлена реакция раскрытия оксиранового цикла. Изучено влияние постмодификации на термические, газоразделительные и механические свойства новых сополимеров. Показано, что газопроницаемость сополимера существенно зависит от его состава, а также от количества гидроксильных и эпоксидных групп. Разработанные методы эффективно улучшают барьерные свойства сополимеров, снижая проницаемость кислорода в 15-33 раза по сравнению с полинорборненом (рис. 2).

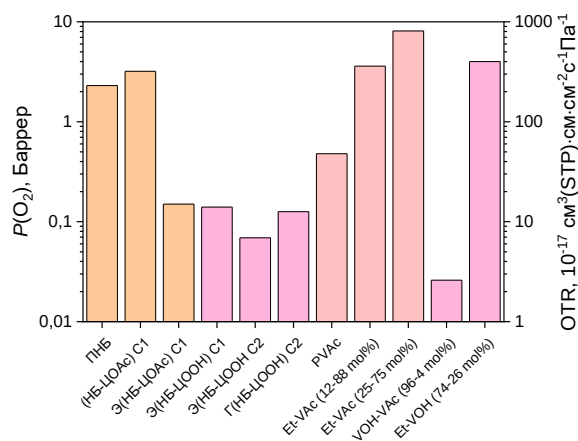


Рисунок 2. Проницаемость кислорода ($P(O_2)$) и скорость пропускания кислорода (OTR) синтезированных сополимеров в сравнении с исходным ПНБ и сополимерами этилен-винилацетат/виниловый спирт.

Полученные результаты перспективны для различных приложений и могут быть распространены на широкий ряд полидиенов и другие полимеры, содержащие двойные связи в основной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-03-00703

Литература:

1. Finkelshtein, E.; M. Gringolts; M. Bermeshev; P. Chapala, Polynorbornenes, in: Membr. Mater. Gas Vap. Sep. Synth. Appl. Silicon-Containing Polym., Y. Yampolskii, E. Finkelshtein (Eds.); Publisher: Wiley, Chichester, 2017: pp. 143–221.
2. Wang, X.; T.J. Wilson; D. Alentiev; M. Gringolts; E. Finkelshtein; M. Bermeshev; B.K. Long// Polym. Chem. 2021, 12, 2947–2977.
3. Katsumata, T.; M. Shiotsuki; F. Sanda; T. Masuda// Polymer (Guildf). 2009, 50, 1389–1394.
4. Belov, N.A.; M.L. Gringolts; A.A. Morontsev; L.E. Starannikova; Y.P. Yampolskii; E.S. Finkelstein// Polym. Sci. Ser. B. 2017, 59, 560–569.
5. Morontsev, A.A.; V.A. Zhigarev; R.Y. Nikiforov; N.A. Belov; M.L. Gringolts; E.S. Finkelshtein; Y.P. Yampolskii// Eur. Polym. J. 2018, 99, 340–349.
6. Gringolts, M.L.; Y.I. Denisova; G.A. Shandryuk; L.B. Krentsel; A.D. Litmanovich; E.S. Finkelshtein; Y.V. Kudryavtsev// RSC Adv. 2015, 5, 316–319.
7. Gringolts, M.L.; Y.I. Denisova; E.S. Finkelshtein; Y.V. Kudryavtsev// Beilstein J. Org. Chem. 2019, 15, 218–235.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПТМСП И СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Г.С. Голубев, Т.Н. Рохманка, Д.С. Бахтин, И.Л. Борисов, А.В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Одним из основных загрязнителей промышленных сточных (нефтехимических заводов) и грунтовых вод являются летучие органические соединения (ЛОС), в основном ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы (БТК)) [1]. Соединения БТК хорошо известны своей хронической токсичностью и мутагенным потенциалом. Ввиду низкой растворимости этих соединений в воде, концентрации ЛОС в воде слишком малы, чтобы их можно было экономично удалить из воды с помощью традиционной технологии разделения – дистилляции.

Для очистки сточных и грунтовых вод применяют такие процессы как фильтрация, биологическая очистка, мембранное разделение, адсорбция [2]. В этих методах технология мембранного разделения имеет большие преимущества с точки зрения потенциальной экономии затрат на энергию [2]. На нефтехимических производствах всегда выделяется большое количество низкопотенциального тепла, которое может быть использовано для создания движущей силы разделительных процессов выделения ЛОС из водных сред мембранными методами, из которых наиболее эффективным является первапорация. Первапорация – процесс разделения жидких смесей с помощью сплошных мембран, в котором пермеат отводится в виде пара [3]. Перспективными первапорационными мембранными и сорбирующими материалами для разделения жидкостей считаются гидрофобные стеклообразные полимеры с большой долей свободного объема, в частности поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП) [4]. Однако существенным недостатком стеклообразных полимеров является физическое старение с течением времени и, как следствие, значительное снижение проницаемости [4]. Это создает серьезную проблему для коммерческого применения этих полимеров.

Одним из простых и эффективных способов снижения эффекта старения мембран является введение фазы наполнителя с получением так называемых мембран со смешанной матрицей [5]. В качестве таких добавок используют молекулярные сита [6], металлоорганические каркасы (MOF) [7], пористые ароматические каркасные

структуры (PAF) [8], сверхсшитые полистиролы (ССПС) [9], графен и оксид графена (GO) [10]. Производство MOF, PAF, GO добавок является дорогостоящим и трудно масштабируемым [11]. Наилучшими кандидатами в качестве функциональных добавок являются ССПС, благодаря простому и легко масштабируемому получению, путем простого сшивания ароматических мономеров по реакции Фриделя-Крафтса. Они обладают пористостью, аналогичной MOF и PAF.

В данной работе впервые получены и исследованы принципиально новые гибридные мембраны на основе коммерческих ПТМСП (Gelest, Inc., США) и ССПС (Purolite Ltd, Macronet™ MN200, Великобритания). Исходный размер сферических зерен MN-200 варьируется в пределах 300–1200 мкм, поэтому для получения наполненных ССПС мембран предварительно провели размол гранул сорбента в набухшем состоянии в вибрационной шаровой мельнице на первой стадии и с использованием ультразвукового диспергатора на второй стадии. Средний размер частиц ССПС после помола составил 0,65 мкм. Путем смешения растворов ПТМСП и ССПС в хлороформе были получены гибридные мембраны с варьируемым содержанием частиц ССПС от 1 до 50 мас.%. Морфология и поверхностные свойства полученных ПТМСП-ССПС мембран были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии и измерения краевого угла смачивания. Установлено, что при содержании ССПС более 30 мас.% в ПТМСП у мембран проявляется явная асимметрия и мембраны представляют собой композиционные мембраны с тонким селективным слоем (ПТМСП) и пористой подложкой (ССПС). На поверхности с преобладающим содержанием ССПС, величина контактного угла по воде составила более 150°, что свойственно супергидрофобным материалам. На обратной стороне гибридной мембраны угол смачивания был аналогичен ПТМСП мембране (90°) без загрузки ССПС. Транспортные и разделительные характеристики ПТМСП мембран с различным содержанием ССПС были исследованы в процессе вакуумной первапорации при разделении модельных бинарных смесей бензол-вода, толуол-вода, ксилол-вода и многокомпонентной модельной смеси БТК-вода. Поток пермеата значительно возрастал (в 4-7 раз) с увеличением загрузки ССПС в ПТМСП для всех исследуемых растворов. Помимо улучшения транспортных свойств, полученные в работе ПТМСП-ССПС мембраны, показали существенное увеличение фактора разделения (в 1,5-2 раза) в сравнении с исходной ПТМСП мембраной. Максимальные

значения фактора разделения (>1000) для всех обрабатываемых растворов были получены для ПТМСП мембраны с содержанием ССПС 30 мас. %.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00363).

Литература:

1. Ge J.C., Choi N.J. // J. Cleaner Production. 2019. V. 217. P. 388.
2. Uragami T., Matsuoka Y., Miyata T. // J. Membrane Science. 2016. V. 506. P. 109.
3. Апель П.Ю., Бобрешиова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 59.
4. Golubev G., Volkov V., Borisov I., Volkov A. // Current Opinion in Chemical Engineering. 2022. V. 36. P. 100788.
5. Smith S.J., Hou R., Konstas K., Akram A., Lau C.H., Hill M.R. // Accounts of Chemical Research. 2020. V. 53. P. 1381.
6. Vu D.Q., Koros W.J., Miller S.J. // J. Membrane Science. 2003. V. 211. P. 311.
7. Dai Z., Løining V., Deng J., Ansaloni L., Deng L. // Membranes. 2018. V. 8. P. 76.
8. Volkov A.V., Bakhtin D.S., Kulikov L.A., Terenina M.V., Golubev G.S., Bondarenko G.N., Legkov S.A., Shandryuk G.A., Volkov V.V., Khotimskiy V.S., Belogorlov A.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. // J. Membrane Science. 2016. V. 517. P. 80.
9. Bhavsar R.S., Mitra T., Adams D.J., Cooper A.I., Budd P.M. // J. Membrane Science. 2018. V. 564. P. 878.
10. Olivieri L., Ligi S., De Angelis M.G., Cucca G., Pettinau A. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. V. 54. P. 11199.
11. Cheng X.Q., Wang Z.X., Jiang X., Li T., Lau C.H., Guo Z., Ma J., Shao L. // Progress in Materials Science. 2018. V. 92. P. 258.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ БИООБРАСТАНИЯ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ МЕМБРАН НА ПЕРВАПОРАЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ БУТАНОЛА ИЗ ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

Т.Н. Рохманка¹, Е.А. Грушевенко¹, И.Л. Борисов¹, Г.С. Голубев¹

¹*Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва.*

В связи с ростом цен на ископаемое топливо возникает повышенный интерес к биотопливу (в частности биоспиртам), полученному из возобновляемых природных источников. Наиболее перспективным из биоспиртов является 1-бутанол, поскольку он смешивается с бензином в любом соотношении. Также по сравнению с метанолом и этанолом, бутанол обладает более высокой теплотой сгорания и более низкой летучестью.

Получение биобутанола связано с процессом ферментации, в ходе которого из растительного субстрата под действием бактерий образуются компоненты биотоплива. Однако, данный процесс ограничен по максимально возможной концентрации биобутанола. Поэтому имеет значение разработка метода разделения, который бы позволил напрямую из ферментационной среды концентрировать бутанол. В работе [1] была предложена совместная схема ферментации и гидрофобной первапорации, позволяющая в 4 -5 раз сконцентрировать бутанол из ферментационной смеси.

Наибольшее распространение в гидрофобной первапорации получили мембраны из полидиметилсилоксана (ПДМС) из-за его высокой проницаемости. Разработка полиалкилметилсилоксанов с длинными гидрофобными боковыми группами (C₇-C₁₀) позволила повысить селективность мембран в отношении бутанола с сохранением высоких значений его проницаемости через мембрану [2,3]. Селективность мембран по бутанолу является ключевым фактором, влияющим на экономику выделения его из ферментационных смесей. Таким образом, применение мембран на основе полиалкилметилсилоксанов для выделения биобутанола из ферментационной смеси перспективно.

Серьезной проблемой в процессе непрерывного выделения биобутанола из ферментационной смеси является биообрастание мембраны микроорганизмами. Это приводит к снижению проницаемости мембраны во времени. Данная проблема существенно сдерживает промышленное развитие первапорационного метода выделения биобутанола. В представленной работе впервые исследовано влияние

биообрастания мембран из полигептилметилсилоксана (ПГептМС) и полидецилметилсилоксана (ПДецМС) на стабильность выделения н-бутанола из модельной смеси после контакта с ферментационной средой.

Исследуемые полимеры ПГептМС и ПДецМС были получены по одностадийной методике, подробно описанной в работах [2,3]. В качестве бокового заместителя в случае ПГептМС использовали 1-гептен (97% мас., Sigma Aldrich), а в случае ПДецМС – 1-децен (98% мас., Sigma-Aldrich). В данной работе были получены композиционные мембраны на микропористой подложке МФФК-1 (НТЦ «Владипор») методом касания: лист пористой подложки протягивали над поверхностью полимерного раствора в изооктане (15% мас.), что позволило получить тонкий селективный слой (5-7 мкм).

Для исследования влияния контакта мембраны с ферментационной средой на их транспортные свойства в процессе первапорации, была приготовлена дрожжевая брага. Для получения бродящей массы был приготовлен раствор сахара в тёплой воде с добавлением дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Сбраживание дрожжами сахаросодержащего субстрата и образование браги производилось в течение 2-х недель. Полученные мембраны помещались в ферментационную среду и выдерживалась в ней в течение всего периода образования браги и еще неделю в готовой ферментационной смеси. Таким образом, мы имитировали контакт мембраны с ферментационной смесью в процессе гидрофобной первапорации.

Для исследования транспортных свойств полученных мембран до и после контакта с ферментационной смесью был приготовлен модельный раствор, содержащий 1,2-1,6% масс. бутанола и 0,17-0,3% масс. этанола в воде. Пervaпорационные эксперименты проводились на лабораторной установке вакуумной первапорации при температуре разделяемой смеси 30°C. Детальное описание установки и эксперимента представлено в работе [3].

В таблице 1 представлены величины потоков и факторов разделения мембран ПГептМС и ПДецМС по смеси н-бутанол/этанол/вода. Как можно видеть, общий поток мембраны ПГептМС на 20% выше, чем для ПДецМС. Однако, парциальный поток н-бутанола отличается на 10%. Это обуславливает несколько большую величину фактора разделения по н-бутанолу для мембраны ПДецМС. Для этанола наблюдается схожая тенденция.

Таблица 1. Первапорационные характеристики мембран при разделении модельной смеси, имитирующей продукт синтеза спиртов.

Мембрана	Общий поток, г/(м ² ·ч)	Поток компонента, г/(м ² ·ч)			Фактор разделения (спирт/вода)	
		BuOH	EtOH	H ₂ O	BuOH	EtOH
ПГептМС/МФФК	320	54	90	96	13,4	2,1
ПОМС/МФФК	300	51	86	90	13,5	2,1
ПДецМС/МФФК	60	48	75	76	150	2,2

Таким образом было выявлено, что с увеличением длины углеводородного радикала боковой цепи от C₇ до C₁₀ уменьшается общий поток пермеата, но увеличивается фактор разделения спирт/вода (Табл. 1.). Можно наблюдать увеличение потока бутанола и уменьшение фактора разделения в сравнении с результатами, представленными в работе [3]. В докладе будут представлены результаты первапорационного разделения модельной смеси, полученные для данных мембран после их экспозиции в бродильной смеси в течение трех недель, а также анализ поверхности мембран до и после экспозиции в ферментационной смеси.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 22-79-10332.

Литература:

1. Borisov I.L., Golubev G.S., Vasilevsky V.P., Volkov A.V., Volkov V.V. // J. Membrane Science. 2017. V. 523. P. 291-300.
2. Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Борисов И.Л. // Журнал прикладной химии, 2019, Т. 92, №11, С. 1488.
3. Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Голубев Г.С., Волков В.В., Борисов И.Л. // Мембраны и мембранные технологии, 2018, Т. 8, №5, С. 334-342.

ПРОВОДЯЩИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН МФ-4СК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИНЕРТНЫМ ФТОРПОЛИМЕРОМ

М.В. Рыбалко, К.С. Демиденко, И.В. Фалина

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар, E-mail:

Высокая диффузионная проницаемость перфторированных мембран ограничивает их применение в составе проточных редокс батарей [1]. Одним из способов снижения их набухания и кроссовера через мембрану является введения в композицию инертного полимера [2], однако это неизбежно приведет к изменению транспортных и механических характеристик мембран. В связи с этим целью данной работы являлось получение серии перфторированных мембран с различным содержанием инертного компонента и изучение электротранспортных и механических свойств полученных образцов.

Объектами исследования являлась серия перфторированных сульфокатионитовых мембран, полученных методом полива из раствора, содержащего инертный фторполимер Ф-26 и перфторсульфокислоту (ЛФ-4СК) в ДМФА. Сопротивление мембран было измерено с помощью ртутно-контактной ячейки, диффузионная проницаемость – по диффузии электролита через мембрану в воду.

Анализ концентрационных зависимостей диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК в растворах хлорида натрия, представленных на рисунке 1, показал,

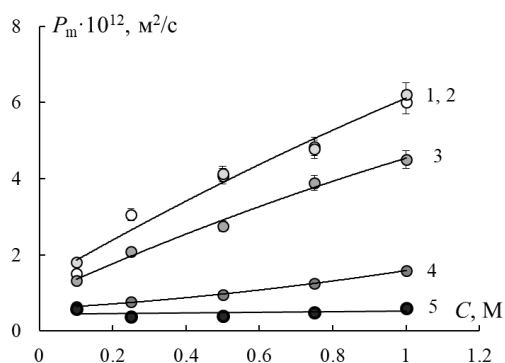


Рисунок 2. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК с различной долей инертного полимера: 0 % (1), 10 % (2), 20 % (3), 30 % (4), 40 % (5) в растворах хлорида натрия.

что при увеличении содержания инертного компонента в мембране происходит закономерное снижение их диффузионных свойств. Это согласуется с уменьшением влагосодержания образцов по мере возрастания доли инертного полимера. Данный эффект указывает на уменьшение кроссовера через мембрану. Однако при этом

наблюдается закономерное снижение удельной электропроводности мембран, обусловленное уменьшением их обменной емкости.

На основании изучения кривых напряжения-деформации, полученных с помощью динамометрического анализа и некоторых механических параметров, обнаружено, что происходит небольшое снижение предела упругости, модуля Юнга, пределов текучести и прочности для мембран по мере возрастания содержания инертного полимера в них. С другой стороны, при этом существенно возрастает их пластичность, в связи с чем увеличивается относительное удлинение на разрыв из-за облегчения взаимного скольжения полимерных цепей.

На основании выполненного исследования показано, что оптимальным является введение в состав мембраны до 20% инертного полимера, т.к. это не приводит к снижению ее диффузионной проницаемости при сохранении приемлемых значений электропроводности, при этом значительно увеличивает эластичность образца.

Авторы выражают благодарность ст. преподавателю химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, канд. хим. наук Трофимчук Е.С. за измерение механических характеристик мембран.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/23/21.

Литература:

- 1 *Park J. W., Wycisk R., Pintauro P.N.* // *J. Membrane Science*. 2015. V. 490. P. 103.
- 2 *Yuan J., Pan Z.-Z, Jin Y., Qiu Q., Zhang C., Zhao Y., Li Y.* // *J. Power Sources*. 2021. V. 500. P. 229983.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ БАЗЫ ДАННЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИНХС РАН

В.Е. Рыжих

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Ежегодно публикуется заметное число работ, посвященных получению новых полимерных мембран и мембранных систем для процессов газоразделения. Эти данные регулярно систематизируются в Базах данных [1,2]. В лаборатории мембранного газоразделения ИНХС РАН в 1998 г. также была создана и зарегистрирована База данных «Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров», которая регулярно пополняется и обновляется [3]. Базы данных выполняют справочную функцию, их можно использовать для исследования закономерностей мембранных свойств на широком массиве данных и для изучения взаимосвязи структура-свойство. Зарубежные базы были использованы для разработки программного обеспечения для прогнозирования широкого диапазона свойств полимеров методом машинного обучения [4–6]. Это направление является весьма актуальным и перспективным, однако точность прогнозирования всё ещё не достигает желаемого уровня не только из-за недостаточного размера массива данных, но и, главным образом, из-за сложности и неравновесности полимерных материалов. Таким образом, одной из важных задач для развития направления компьютерной химии в России является развитие базы данных, которая могла бы конкурировать с зарубежными аналогами, контроль и анализ достоверности данных, вводимых в базу, совершенствование её наполнения.

Поскольку База данных ИНХС РАН предназначалась для прогнозирования газотранспортных характеристик стеклообразных полимеров, до 2010х гг. в ней содержались только данные для стеклообразных гомополимеров. В дальнейшем она была дополнена данными для стеклообразных сополимеров. В настоящее время в Базу данных вносится информация о высокоэластических полимерах и сополимерах, так как это позволяет расширить анализ физико-химических свойств полимеров, в том числе, в рамках применения стандартных методов их прогнозирования. Также поставлены задачи расширения Базы данных для таких сложных объектов, как частично кристаллические полимеры, сшитые полимеры, разветвлённые полимеры, привитые полимеры, а также системы материал-наполнитель (композитные мембраны).

Общее число полимеров в Базе данных превышает 1600. Распределение по классам полимеров представлено на Рисунке 1.

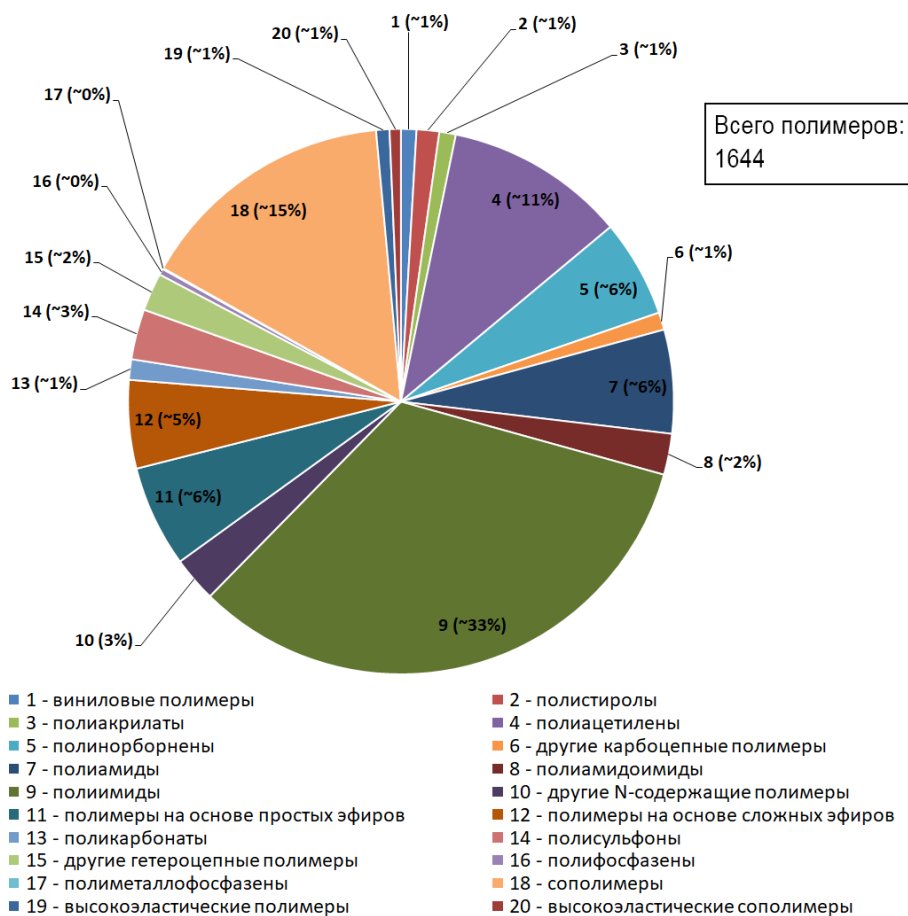


Рисунок 1. Соотношение в % классов полимеров в Базе данных ИНХС РАН.

В настоящее время работа с Базой данных заключается в расширении её содержания, включает исследование большого массива данных для подтверждения известных закономерностей, анализа исключений из них, а также получение новых моделей для описания свойств полимеров и возможности оптимизации направленного поиска материалов для конкретных задач. Перспективными направлениями развития Базы данных являются:

- применение расширенной Базы для обновления обучающей выборки разработанных методов прогнозирования [7,8];
- применение расширенной Базы данных для прогнозирования свойств полимеров методом нейронных сетей;
- вывод Базы данных в сеть интернет для обеспечения доступа представителей научного и бизнес сообществ к определенным её функциям, что позволит облегчить взаимодействие между

производственной и научной сферами в области, привлечь внимание к определенным материалам для задач газоразделения.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Литература:

- [1] *Membrane Society of Australasia*. // Database “Polymer Gas Separation Membranes”
<https://www.membrane-australasia.org/polymer-gas-separation-membranes/>.
- [2] *National Institute for Materials Science (NIMS)*. // Polymer Database “PoLyInfo”
<https://polymer.nims.go.jp/en/>.
- [3] *TIPS RAS*. // Database “Gas Separation Parameters of Glassy Polymers”
http://www.ips.ac.ru/index.php?option=com_content&task=view&lang=en&id=853.
- [4] Kim C., Chandrasekaran A., Huan T. D., Das D., Ramprasad R. // *J. Phys. Chem. C* 2018. V. 122 №31 P. 17575–17585.
- [5] Doan Tran H., Kim C., Chen L., Chandrasekaran A., Batra R., Venkatram S., Kamal D., Lightstone J. P., Gurnani R., Shetty P., Ramprasad M., Laws J., Shelton M., Ramprasad R. // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128 №17 P. 171104.
- [6] Yuan Q., Longo M., Thornton A. W., McKeown N. B., Comesaña-Gándara B., Jansen J. C., Jelfs K. E. // *J. Membr. Sci.* 2021. V. 627 P. 119207.
- [7] Ryzhikh V., Tsarev D., Alentiev A., Yampolskii Yu. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 487 P. 189–198.
- [8] Goubko M. V., Miloserdov O. A., Yampolskii Yu. P., Ryzhikh V. Ye. // *Polym. Sci. Ser. A* 2019. V. 61 №5 P. 718–732.

ПРОГРАММНЫЙ ПАКЕТ ITM SOFT ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТРАНСПОРТА ИОНОВ ЧЕРЕЗ НАНОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ

И.И. Рыжков^{1,2}, Капитонов А.А.²

¹ *Институт вычислительного моделирования СО РАН,*

660036 Красноярск, Академгородок 50, стр. 44

² *Сибирский федеральный университет,*

660041 Красноярск, Проспект Свободный 79

Математическое моделирование является важным инструментом для описания и прогнозирования процессов переноса ионов через отдельные мембраны, а также мембранные модули в различных мембранных процессах. В работе предложен программный комплекс ITM Soft для моделирования транспорта электролитов через пористые мембраны. Описание мембраны основано на капиллярной модели, где рассматривается одна (нано) пора, соединяющая два резервуара. Модель основана на уравнениях Навье-Стокса, Нернста-Планка и Пуассона, которые решаются в двумерной или одномерной геометрии. Основными движущими силами являются концентрация, потенциал и градиенты давления. Программный комплекс содержит ряд моделей для описания различных мембранных процессов (нано- и ультрафильтрации, (обратного) электродиализа, обратного осмоса). Доступны различные подходы к моделированию поверхности мембраны: постоянный поверхностный заряд или потенциал, реакции диссоциации/комплексобразования функциональных групп и изотермы адсорбции. Программный комплекс позволяет рассчитывать и анализировать поля потенциала, концентрации ионов, давления и скорости внутри пор мембраны. Одной из основных особенностей программного пакета ITM Soft является возможность проведения параметрических исследований в пространстве параметров рассматриваемых моделей. Многопараметрическая и аппроксимация экспериментальных данных реализована на основе симплекс-метода Нелдера-Мида. Программный комплекс имеет удобный интерфейс и позволяет загружать, сохранять и просматривать полученные результаты в текстовом и графическом форматах. Представлено и обсуждено применение

программного обеспечения ITM для моделирования переноса ионов в электропроводящих мембранах [1,2], а также мембранах обратного осмоса [3], включая подгонку экспериментальных данных.

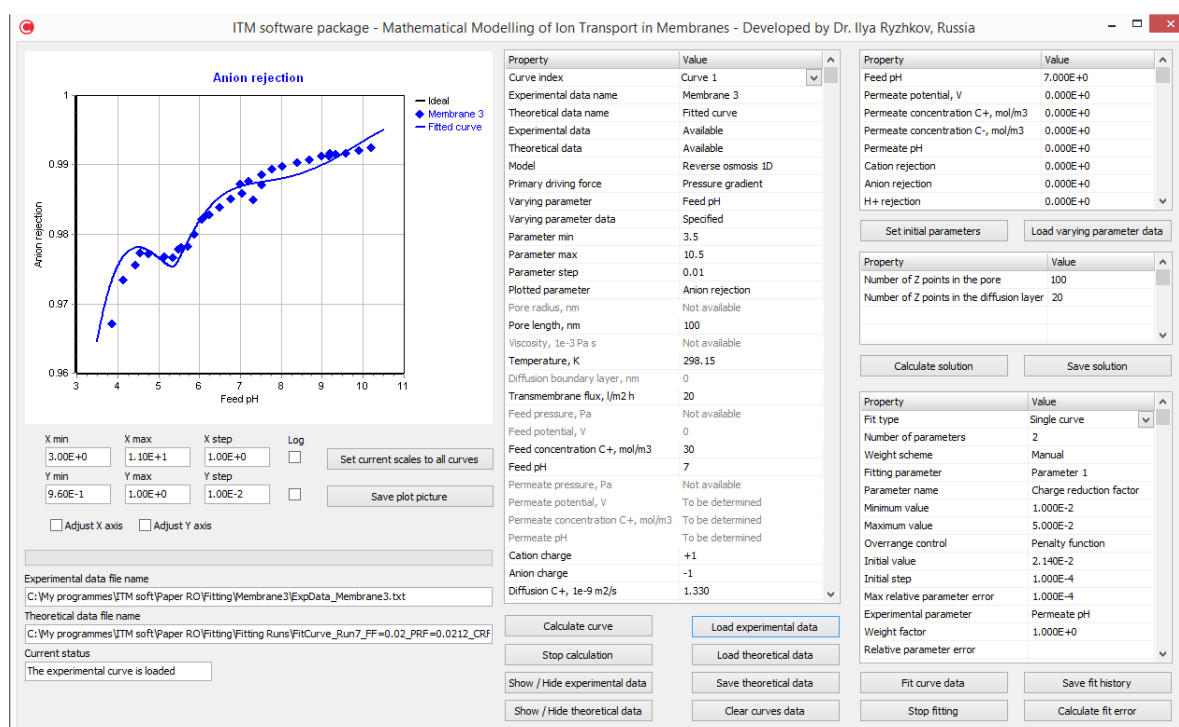


Рис. 1. Интерфейс пользователя программного пакета ITM Soft.

Литература

1. I. Ryzhkov, M.A. Shchurkina, E.V. Mikhлина, M.M. Simunin, I.V. Nemtsev. Switchable ionic selectivity of membranes with electrically conductive surface: Theory and experiment. *Electrochimica Acta*, 2021. 375, 137970.
2. I Krom, I.I. Ryzhkov. Ionic conductivity of nanopores with electrically conductive surface: comparison between 1D and 2D models. *Advanced Theory and Simulations*, 2021, 2100174.
3. E.M. Kimani, M. Pranić, S. Porada, A.J.B. Kemperman, I.I. Ryzhkov, W.G.J. van der Meer, P. M. Biesheuvel. The Influence of Feedwater pH on Membrane Charge Ionization and Ion Rejection in Reverse Osmosis: An Experimental and Theoretical Study. Submitted to the *Journal of Membrane Science*, 2022.

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ
НАНОФИЛЬТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ОЧИСТКИ
СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.**

И.М. Савков¹, В.П. Дубяга¹, С.Л. Захаров²

¹*ЗАО НТЦ «Владипор», г. Владимир*

²*ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И.Менделеева, г. Москва*

В докладе изучено влияние основных параметров на эффективность процессов Нанодифiltrации (НФ). Проанализировано и теоретически описано влияние концентрации ко- и противоионов на селективность НФ по основным компонентам, которыми выбраны цинк и никель. Воздействие величины pH исходного раствора на селективность процессов разделения показало, что нанодифiltrация может быть рекомендована для очистки сильноокислых сточных вод без предварительной нейтрализации.

Проблема защиты окружающей среды – одна из важнейших задач современности. Выбросы промышленных предприятий, энергетических систем и транспорта в атмосферу, водоемы и недра на современном этапе развития науки и техники достигли таких размеров, что в ряде районов, особенно в крупных промышленных центрах, уровни загрязнений в несколько раз превышают допустимые санитарные нормы.

Для испытания - объектом применения мембран, были выбраны промывные воды гальванических производств, поскольку они всегда содержат и токсичные, и ценные компоненты – ионы цветных металлов, а кроме того, часто представляют собой химически агрессивный раствор, что ограничивало применение мембранной технологии для их очистки.

Цель испытаний - изучение влияния присутствующих в растворе ко- и противоионов на селективность процессов нанодифiltrации по ключевому компоненту. В качестве примера были выбраны катионы никеля и цинка, так как процессы никелирования и цинкования стальных изделий для защиты от коррозии широко применяются в данное время.

Для того чтобы наиболее точно определить зависимости, концентрация основного компонента (Ni^{2+} , Zn^{2+}) оставалась практически постоянной (около 15 мг/л) на протяжении всех опытов, в то время как концентрации вводимых добавок пошагово изменялись. Давление на входе в мембранный аппарат – 1,5 МПа, температура разделяемого раствора $T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$, величина $pH=5-6$.

а) Влияние концентрации натрия на селективность по никелю.

Селективность по никелю возрастает с увеличением концентрации катиона натрия в исходном растворе до 100 мг/л, а по достижении данного значения, падает до величины концентрации 150 мг/л, после чего выходит на плато. Возрастание селективности связано с тем, что НФ мембрана при рабочем значении величины pH исходного раствора в данном диапазоне концентраций имеет отрицательный заряд. Положительно заряженные ионы натрия, вводимые в раствор, адсорбируются на поверхности мембраны, образуя двойной электрический слой, что приводит к отталкиванию катионов никеля положительно заряженными противоионами.

б) Влияние концентрации катионов цинка и меди на селективность по никелю.

Селективность растет с увеличением исходной концентрации ко-ионов. Возможным объяснением этого факта может быть наличие отрицательного заряда на мембране при рабочем значении величины pH исходного раствора в данном диапазоне концентраций, что приводит к развитию двойного электрического слоя на мембране и отталкиванию катионов положительно заряженными противоионами.

в) Влияние концентрации сульфат и нитрат-анионов на селективность по никелю.

Селективность нанофильтрации по катиону никеля растет с увеличением исходной концентрации противоионов. Это может быть объяснено наличием отрицательного заряда на мембране при рабочем значении величины pH исходного раствора в данном диапазоне концентраций, что приводит к развитию

двойного электрического слоя на мембране и отталкиванию катионов ТМ положительно заряженными противоионами.

Заключение

1. НФ может быть рекомендована для очистки сточных вод без предварительной подготовки.
2. Приведенные зависимости позволят оптимизировать выбор того или иного процесса очистки для конкретного состава сточных вод.

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СШИТЫХ ИЗОЦИАНУРАТАМИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН-ЭТИЛЕНОКСИД-ПРОПИЛЕНОКСИДНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

И.М. Давлетбаева¹, И.М. Джаббаров¹, О.О. Сазонов¹, И.В. Воротынцев²,

А.А. Атласкин²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва

Блок-сополимеры, в том числе и мультиблок-сополимеры амфифильной природы в настоящее время привлекают усилия исследователей в связи с их способностью к формированию разнообразных надмолекулярных структурных образований. Перспективными для управления как макромолекулярной, так и надмолекулярной структурой являются сшитые изоциануратами полидиметилсилоксан-этиленоксид-пропиленоксидные блок-сополимеры (ИМБС). Синтез ИМБС основан на полиприсоединении октаметилциклотетрасилоксана (D₄) к триблок-сополимерам оксидов пропилена и этилена, терминированных гидроксильными и калий-алкоголятными группами (ППЭГ, ММ=4202) и последующего сшивания образующихся мультиблок-сополимеров 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ).

Установлено мольное соотношение ППЭГ, D₄ и ТДИ, при которых надмолекулярная структура ИМБС формируется по типу «ядро – оболочка». Первый слой «оболочки» состоит из полиоксиэтиленовой (ПОЭ) составляющей, непосредственно связанной с полиизоциануратным жестким «ядром», второй – полиоксипропиленовые сегменты, третий – ПОЭ сегменты, наружным слоем является полидиметилсилоксановая составляющая. Полиизоцианураты выстраивают «ядро» надмолекулярных образований. Показано, что модификация ИМБС с использованием ассоциированных в олигомерной среде амфифильных производных кремнезёма (ASiP) (рисунок) оказывает заметное влияние на их надмолекулярную структуру. В результате реакции переэтерификации с участием концевых силанольных групп МБС и ASiP, полидиметилсилоксановая составляющая заполняет свободное пространство между глобулярными образованиями.

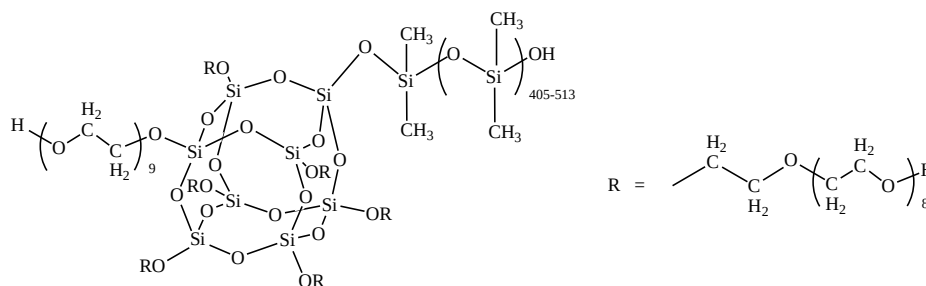


Рисунок – Структура ASiP

Особенности надмолекулярной организации ИМБС оказывают влияние на их сорбционную способность. Установлено, что эффективность сорбции органических реагентов усиливается с увеличением содержания полидиметилсилоксановых сегментов в составе изучаемых полимеров и уменьшением доли полиизоциануратов. Полученные полимеры исследованы в качестве мембранных материалов для разделения газовых смесей. Показано, что глобулярная надмолекулярная структура, в которой полидиметилсилоксановые сегменты расположены на её поверхности и частично заполняют свободный объем, является причиной повышения проницаемости газов и идеальной селективности газовых смесей, содержащих CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 (табл. 1-2).

Реакционные условия оказывают значительное влияние на механизм полиприсоединения ТДИ, инициированного концевыми калий-алкоголятными группами ППЭГ. Как было показано в работе [1], при проведении реакции при относительно низких температурах, мольном соотношении $[\text{ППЭГ}]:[\text{ТДИ}]=1:15$ и в присутствии сокатализаторов кислой природы, изоцианатные группы *пара*-положения в составе ТДИ раскрываются по карбонильной составляющей с последующим образованием компланарных полиизоцианатных блоков ацетальной природы. В результате надмолекулярная структура таких полимеров приобретает ячеистый характер. Оказалось, что полимеры с ячеистой надмолекулярной структурой проявляют меньшие значения проницаемости по углекислому газу в сравнении с полимерными пленочными материалами, надмолекулярная структура которых построена по принципу «ядро – оболочка». Дополнительное присоединение на поверхность оболочки ПДМС сегментов и увеличение их размеров ведет к последовательному росту коэффициента проницаемости углекислого газа.

Таблица 1 – Коэффициенты проницаемости

Условия синтеза полимеров	Р, Баррер		
	N ₂	CH ₄	CO ₂
[ППЭГ]:[ТДИ] = 1:10	8.8	16.6	167.4
[ППЭГ]:[D ₄]:[ТДИ] = 1:15:10	9.0	28.5	221.5
[ППЭГ]:[D ₄]:[ТДИ]=1:15:10, [ASiP]=0.2 мас.%	8.8	30.7	251.4
[ППЭГ]:[ТДИ] = 1:15	30.1	11.3	101.8

Таблица 2 – Идеальная селективность для систем CO₂/газ

Условия синтеза полимеров	Газовая система	
	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
[ППЭГ]:[ТДИ] = 1:10	19.0	10.1
[ППЭГ]:[D ₄]:[ТДИ] = 1:15:10	14.6	7.8
[ППЭГ]:[D ₄]:[ТДИ]=1:15:10, [ASiP]=0.2 мас.%	28.6	8.2
[ППЭГ]:[ТДИ] = 1:15	3.4	9.0

Литература:

1. Davletbaev R.S., Zaripov I.I., Faizulina Z.Z., Davletbaeva I.M., Domrachova D.S., Gumerov A.M. // RSC Advances. 2019. 9. P. 21233-21242.
2. Davletbaeva, I.M, Zaripov, I.I., Mazilnikov, A.I., Davletbaev, R.S., Sharifullin, R.R., Atlaskin, A.A., Sazanova, T.S., Vorotyntsev I.V. // Membranes. 2019. V. 9. № 3. P. 42.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-19-00136.

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ NAFION® И ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ

Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

Исследование химической стабильности гибридных мембран на основе перфторсульфополимеров важно с точки зрения увеличения продолжительности срока службы топливных элементов и снижения себестоимости вырабатываемой энергии. В данной работе изучено влияние способа предподготовки перфторированных сульфосодержащих мембран Nafion 212 на количество вводимого допанта, свойства мембран и их химическую стабильность при получении гибридных материалов методом *in situ* на примере гидратированных оксидов кремния, циркония и титана. Наибольшее количество допанта удастся внедрить при проведении предварительной обработки мембран в метаноле или в гидротермальных условиях в воде и при модификации основными допантами (до 6.8 мас.% в случае модификации наночастицами ZrO_2).

Наиболее значимое отличие от свойств исходной мембраны получено при модификации наночастицами SiO_2 . Для таких образцов наблюдается максимальное влагосодержание и протонная проводимость, однако они характеризуются наиболее высокой газопроницаемостью. Введение гидратированного оксида циркония приводит к существенному снижению влагосодержания и, как следствие протонной проводимости по сравнению с исходной Nafion 212 из-за связывания сульфогрупп и исключения их из ионообменного процесса. Вместе с тем, снижение объема внутрипорового пространства предотвращает перенос неполярных молекул, в случае мембран, содержащих ZrO_2 .

Изучена химическая стабильность полученных материалов на основе мембраны Nafion методом *ex situ* с помощью обработки реагентом Фентона в течение 240 часов. Для всех образцов после контакта с реагентов Фентона наблюдается тенденция к постепенной потере массы с увеличением времени обработки. При обработке исходной мембраны Nafion 212 менее 120 часов не наблюдается существенного снижения массы, однако дальнейшее воздействие приводит к ускорению деградации и после 240 ч она теряет около 3.5% массы. Скорость деградации уменьшается в ряду: $Nafion+SiO_2 < Nafion+ZrO_2 < Nafion < Nafion+TiO_2$. После 240 часов обработки реактивом Фентона,

потеря массы мембран, содержащих SiO_2 достигает 8.6%. Это связано с особенностями модификации: в процессе получения мембран Nafion+ SiO_2 полимерные перфторированные цепи становятся более подвижными, что облегчает их доступность для атаки радикалами и ускоряет химическую деградацию. Для мембран, содержащих гидратированный оксид титана, изменение массы в результате такой обработки оказывается значительно ниже, чем исходной мембраны Nafion 212. Это указывает на способность наночастиц TiO_2 к связыванию свободных радикалов.

Максимальная плотность мощности МЭБ ТЭ на основе гибридных мембран, содержащих гидратированные оксиды титана и кремния выше, чем на основе исходной Nafion 212 на 10%. Таким образом, модификация мембран Nafion наночастицами TiO_2 позволяет повысить их химическую стабильность и улучшить характеристики ВВТЭ на их основе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20229).

НОВЫЕ ФУРАНОВЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ БИОПОЛИМЕРЫ

Н.В. Смирнова, В.А. Клушин, В.П. Кашпарова

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова, Новочеркасск

Технологии углеродной нейтральности, активно развивающиеся в последние годы во всем мире, предполагают использование биовозобновляемого сырья для получения различных функциональных материалов. Из сырья растительного происхождения создаются различные новые мономеры и полимеры, в том числе ионообменные, способные заменить полимеры, полученные путем переработки традиционного ископаемого сырья.

Ионный обмен и адсорбция являются одними из самых популярных и широко применяемых в промышленных процессах очистки сточных и поверхностных вод методов. Наряду с традиционными ионообменными материалами, типа Amberlite IR120, Amberlite IRC748, Purolite C106 и т.д., разрабатываются слабо сшитые полимеры, содержащие активные, главным образом, карбоксильные группы и образующие при набухании полиэлектролитные гели, способные активно сорбировать различные вещества из внешней среды. Большинство известных на сегодняшний день полиэлектролитных гелей, представляют сополимеры акриловой и метакриловой кислот или их производных с различными сомономерами.

В работе получены новые биополимеры, которые обладают исключительными ионообменными и сорбционными свойствами. Синтезированы сополимеры диаллиловых эфиров фуранкарбоновых кислот с виниловыми мономерами (акриловая кислота, метакриловая кислота, малеиновый ангидрид, стирол) и исследованы в качестве потенциальных ионообменных полимеров для сорбции воды и тяжелых металлов. Сшивающими агентами были диаллил-5,5-оксид- (метилен)бис[фуран-2-карбоксилат] и диаллилфуран-2,5-дикарбоксилат, полученные путем переработки растительного сырья. Полная обменная емкость составила до 9,5 мг-экв/г для бинарных и до 10,5 мг-экв/г для тройных сополимеров, в зависимости от содержания кросс-агента. Материалы показали высокую сорбционную способность по отношению к тяжелым металлам (Cu, Ni, Co), превышающую таковую для коммерческих ионитов.

Сополимеры с содержанием сшивающего агента 1-5 % масс. образуют полимерные гели с высоким водопоглощением – более 5000 % для сополимеров

метакриловой кислоты и диаллилфуран-2,5-дикарбоксилата – могут быть рекомендованы в качестве влагоудерживающих агентов.

Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Системы водородной энергетики» Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ИЗМЕРЕНИЕ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН МЕТОДОМ ПОТЕНЦИАЛА ТЕЧЕНИЯ ПРИ ТАНГЕНЦИАЛЬНОМ ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

В.Д. Соболев¹, К.Г. Саббатовский¹, А.Н. Филиппов²

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН, Москва*

²*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, Москва*

Дзета-потенциал - одна из важнейших характеристик поверхности, определяет направление, скорость течения и эффективность сорбционных и ионообменных процессов, флотации, катализа, электродиализа и мембранного разделения. Для пористых поверхностей дзета-потенциал возможно определять методом потенциала течения, как при тангенциальном потоке раствора электролита над мембраной в щели, так и при его течении сквозь поры (кросс-поток). Наша задача состояла в сравнении результатов исследований двумя этими методами. В качестве объектов исследований использовали пористые микрофильтры из ацетилцеллюлозы (ЗАО НТЦ Владипор) со средним диаметром пор: 0.22; 0,45; и 0.6 микрон.

Для измерения потенциала течения поверхностей мембран использовали щелевую установку из полиметилметакрилата, состоящую из двух симметричных частей, скрепленных винтами. Мембраны наклеивались на двухсторонний скотч, предварительно нанесенный на каждую из рабочих сторон установки. Для регистрации значений потенциала течения поверхности и электропроводности щели, при помощи 2-х хлорсеребряных электродов, использовали усилитель У5-12 (Россия), мультиметр GDM-8246 (GW Instek, Тайвань) и источник постоянного тока Б-49. Установку, вместе с присоединенным мешком из поливинилхлорида, в который заливался раствор электролита для измерений, помещали в сосуд из нержавеющей стали, в котором создавалось давление при помощи сжатого азота, регистрируемого при помощи манометра. Измерения проводили при перепаде давления до 1 бар. При помощи уравнения Хагена-Пуазейля для течения жидкости между двумя неподвижными параллельными пластинами можно рассчитать высоту рабочей щели h_{ch} в установке:

$$h_{ch} = \sqrt[3]{\frac{12 \eta \Delta l Q_{ch}}{w \Delta p}} \quad (1)$$

где, Q_{ch} – объемная скорость жидкости в канале, η – динамическая вязкость жидкости, Δp – перепад давления под действием которого течет жидкость, Δl – длина канала, и w – ширина щели.

Мембрана, представляет собой пористый слой с возможностью фильтрации жидкости через него. Если внутри слоя есть подвижные заряды, то при течении жидкости через такой слой будет осуществляться перенос зарядов, т.е. ток течения. Общий ток течения через канал будет равен сумме тока течения, текущего через пористый слой, и тока течения через остальную часть канала.

Скорость установившегося течения жидкости в канале вне пористого слоя описывается уравнением Стокса, а скорость течения жидкости внутри пористого слоя v^* , описывается уравнением Бринкмана. Полное условие адгезии, $v^* = 0$, $x = a + h$, используется на границе пористого слоя со стенкой канала, а условие непрерывности скорости $v^* = v$ и равенство касательных напряжений $\tau_h = \tau_h^*$ предполагается на внутренней границе пористого слоя, когда $x = a$. После совместного решения уравнений гидродинамики и уравнения Пуассона - Больцмана для симметричных электролитов получаем выражение для потенциала течения и потенциала поверхности ψ_1 [1]. Для малых потенциалов, когда гиперболический синус практически равен его аргументу и считая, что вязкость жидкости в порах мембраны равна вязкости объемного раствора, получаем

$$\psi_1 = \zeta_{sm} / \left[1 + \frac{(1-a)\sqrt{k}}{\delta} \left(1 + 2 \frac{h}{h_{ch}} \frac{a\sqrt{a}}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{h_{ch}}{2h}} \right) \right] \quad (2)$$

где, δ – дебаевская толщина, a – пористость, h – толщина и k – удельная проницаемость пористого слоя, ζ_{sm} – дзета-потенциал, рассчитанный по уравнению Гельмгольца-Смолуховского

$$\zeta_{sm} = - \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (3)$$

где $(\Delta E / \Delta P)$ – отношение величины потенциала течения к приложенному давлению, ε – относительная диэлектрическая проницаемость раствора, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $\kappa = \frac{\Delta l}{R w h_{ch}}$ – эффективная удельная электропроводность щели, учитывающая поверхностную проводимость и проводимость мембраны, а R – электрическое сопротивление канала.

Для этих же мембран, в другом случае, проводили измерения в режиме тупиковой

фльтрации (кросс-поток), используя цилиндрическую установку из полиметилметакрилата длиной 250 и внутренним диаметром 38 мм с двумя хлорсеребряными электродами, располагающимися над и под мембраной и отводом для подачи сжатого азота, создающего перепад давления над мембраной. При измерениях использовали перепад давления до 0.2 бар. Для регистрации значений потенциала течения использовали тот же комплекс приборов, что и в случае щелевой установки. Расчет значений дзета-потенциала проводили по формуле Гельмгольца-Смолуховского (3), используя объемные значения электропроводности электролита.

На рис.1 показаны результаты исследований мембран двумя методами. Отметим хорошую сходимость результатов, как между методами, так и для различных мембран.

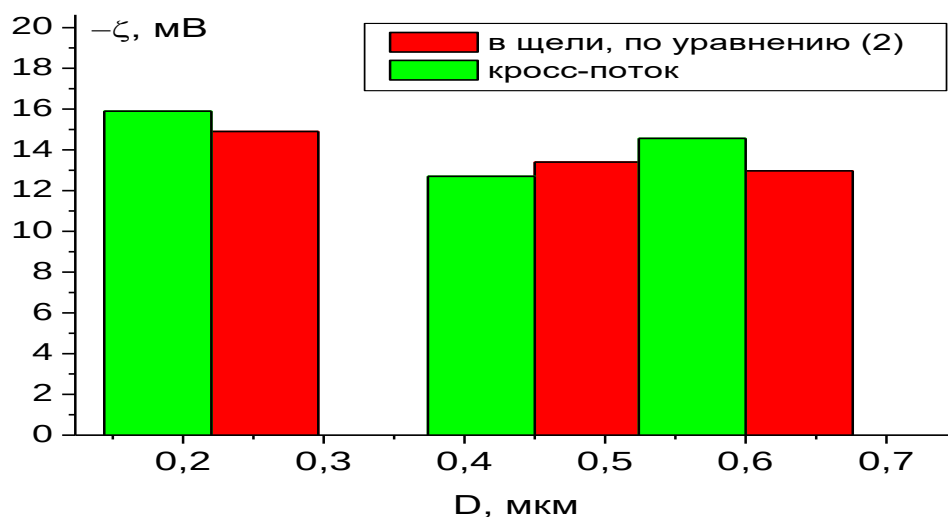


Рис.1. Значения дзета-потенциала ζ , микрофильтров из ацетилцеллюлозы с различным диаметром пор D, для 0.01M раствора NaCl.

Литература:

1. V.D. Sobolev, A.N. Filippov, V.M. Starov. Influence of flow and charge transfer inside membranes on measurements of membrane zeta potential. //Journal of Molecular Liquids, 323 (2021), 114865

Работа поддержана РФФИ, проект № 20-03-00711.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ Н-БУТАН/МЕТАН С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИЦИОННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА

С.Е. Соколов, Е.А. Грушевенко, В.В. Волков, И.Л. Борисов, С.Ю. Маркова,
М.Г. Шалыгин, А.В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Рациональное использование попутного нефтяного газа (ПНГ) - одна из важных проблем нефтегазовой отрасли, наиболее остро стоящая в России, где значительные объёмы ПНГ сжигаются в газовых факелах [1]. Последствиями сжигания ПНГ является не только потеря ценного углеводородного сырья, но и ухудшение экологической обстановки в районах нефтедобычи.

Полисилоксаны являются перспективными полимерными материалами для создания газоразделительных мембран для разделения смесей углеводородов [2]. Это сорбционно-селективные материалы, и именно повышенная сорбция углеводородов C_2+ в них обеспечивает селективное выделение, например, бутана из его смеси с метаном. Кроме того, снижение рабочей температуры приводит к увеличению селективности отделения низших углеводородов от метана, как это показано в работе [3] на примере отечественной промышленной газоразделительной мембраны серии МДК (ЗАО НТЦ «Владипор») на основе сополимера полидиметилсилоксана (ПДМС).

Ранее было показано, что разработанная нами композиционная мембрана с тонким селективным слоем из полидецилметилсилоксана (ПДеЦМС), нанесенным на микрофильтр МФФК-1 (ЗАО НТЦ «Владипор») в качестве пористой подложки, демонстрирует на 40% более высокую селективность разделения смеси бутан/метан, чем мембрана МДК при температуре 25°C [4]. Представляло интерес оценить проницаемость и разделительные характеристики композиционной мембраны ПДеЦМС/МФФК в расширенном диапазоне температур, включая температуры ниже комнатной. С этой целью в настоящей работе впервые была изучена проницаемость бутана и метана, а также их смеси $C_4H_{10}(35\text{об.}\%)/CH_4$ через композиционную мембрану ПДеЦМС/МФФК, полученную методом касания (толщина селективного слоя $l=5$ мкм), в широком диапазоне рабочих температур 0 – 60 °С. Кроме того, с использованием гравиметрического анализатора сорбции XEMIS-02 (Hidden Isochema,

Великобритания) впервые были выполнены прямые измерения сорбции метана и бутана в ПДецМС и получены изотермы сорбции газов при температурах 5, 10 и 35°C.

Как видно из Рис.1, изотермы сорбции метана линейны при всех исследуемых температурах, а изотермы сорбции бутана вогнуты относительно оси давлений и ложатся на одну кривую в координатах относительного давления, что наблюдалось ранее для системы ПДМС/бутан [5].

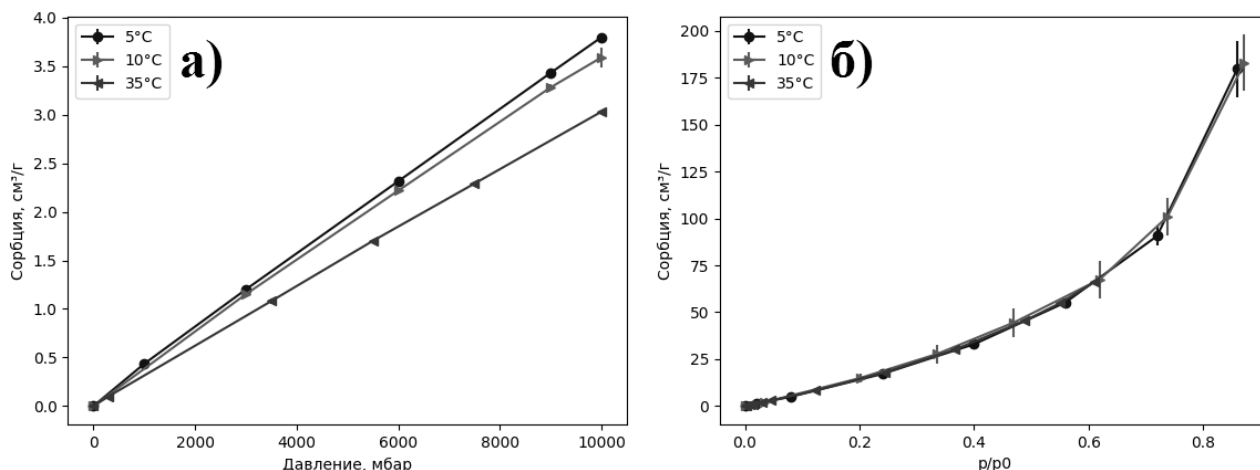


Рис. 1. Изотермы адсорбции метана (а) и бутана (б) в ПДецМС.

С понижением температуры растёт сорбционная селективность бутан/метан $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$. Так, при снижении температуры с 35 до 0°C, $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$ возрастает в 2 раза с 66 до 147. При всех исследуемых температурах сорбционная селективность ПДецМС оказывается выше, чем сорбционная селективность ПДМС [5] (66 и 40 при 35°C, соответственно).

Как видно из Таблицы 2, при уменьшении рабочей температуры коэффициенты проницаемости бутана в ПДецМС/МФФК возрастают, а в случае метана – падают. Проницаемость метана в смеси оказывается выше, чем в случае индивидуального газа, что типично для мембран на основе полисилоксановых каучуков [6], причём разница между этими величинами растёт с понижением температуры. Коэффициент проницаемости бутана для мембраны из ПДецМС при 25°C составляет 6700 Баррер, что в 2.4 раза ниже соответствующего значения для ПДМС (16000 Баррер [6]). Однако величина идеальной селективности $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$ для мембраны ПДецМС/МФФК, равная 22, в полтора раза выше, чем для ПДМС (14.8 [6]). Это различие возрастает до двух раз при снижении температуры с 25°C до 0°C (60 для ПДецМС и 32 для ПДМС [6]).

Таблица 2. Проницаемость и селективность композиционной мембраны
ПДецМС/МФФК при разных температурах.

Т, °С	P_{CH_4} , Баррер		$P_{C_4H_{10}}$, Баррер		$\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$	
	Индивидуальный газ	Смесь	Индивидуальный газ	Смесь	Индивидуальный газ	Смесь
0	190±10	330±20	11400±500	11200±500	60	34
25	300±20	380±20	6700±300	6300±300	22	16.5
60	530±20	570±20	4900±200	4750±200	9.3	8.3

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00647).

Литература:

1. Eder L.V., Provornaya I.V., Filimonova I.V. // Geography and Nat. Res. 2019. V. 40. №. 1. P. 9-14.
2. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Волков А.В. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. №. 5. С. 571-590.
3. Zhmakin V.V., Teplyakov V.V. // Sep. and Pur. Tech. 2017. V. 186. P. 145-155.
4. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov, A.V. // Sep. and Pur. Tech. 2020. V. 241. P. 116696.
5. Raharjo R.D., Freeman B.D., Sanders E.S. // J. of Membrane Science. 2007. V. 292. №. 1-2. P. 45-61.
6. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. // J. of Membrane Science. 2007. V. 306. №. 1-2. P. 75-92.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ АММИАК СОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

А. Н. Степакова, А.А. Атласкин, К.А. Смородин, С.С. Крючков,
И.В. Воротынцев

*Лаборатория мирового уровня SMART Полимерных материалов и технологий,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

Аммиак (NH_3) является широко используемым веществом в химической промышленности. Основные области его применения – производство азотсодержащих удобрений, синтез фармацевтических субстанций и других промышленно важных химических соединений. В перспективе аммиак может рассматриваться в качестве зеленого топлива. По прогнозам International Energy Agency и др. [1] спрос на производимый аммиак к 2050 увеличится до 159-300 млн. тонн/год. Все это мотивирует совершенствовать походы для выделения аммиака из газовых смесей.

В отличии от широко представленного подхода – изучение идеальных газотранспортных характеристик на примере индивидуальных – чистых газов, целью настоящего исследования является тестирование мембран из различных материалов для на примере компонентов газовой смеси. Оценка газотранспортных характеристик была проведена для мембран на основе следующих полимеров: полидиметилсилоксан (ПДМС), полисульфон (ПСФ) и поливинилтриметилсилан (ПВТМС).

Для измерения использовался экспериментальный стенд для осуществления *in-situ* измерений эффективных газотранспортных характеристик полимерных мембран с возможностью варьирования состава газовой смеси (рис. 1). Экспериментальный стенд представляет собой газораспределительную систему, снабженную контрольно-измерительным оборудованием, представленным регуляторами расхода и давления газа, системой смешивания и испарения, преобразователями давления, селекторным краном и аналитическим комплексом в виде масс-спектрометра с необходимыми для его функционирования вакуумными постами.

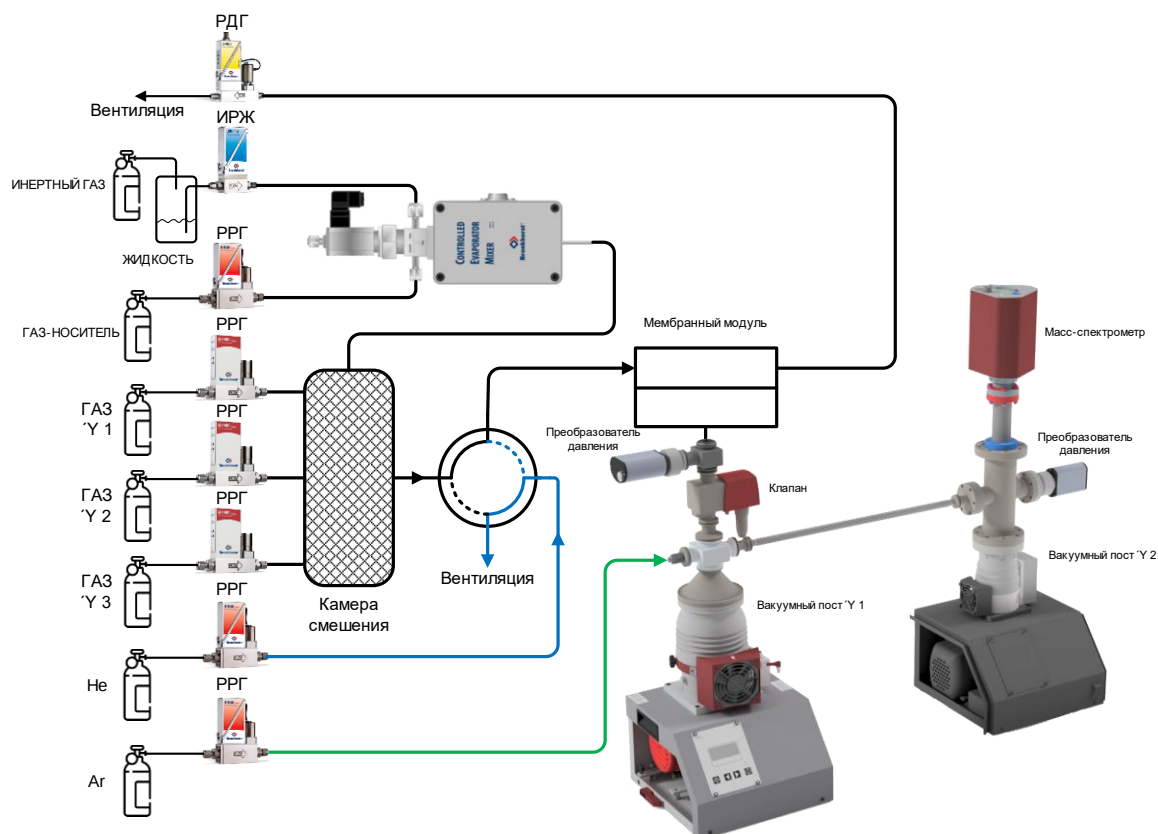


Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментального стенда для осуществления in-situ измерений эффективных газотранспортных характеристик полимерных мембран

По результатам проведенного исследования были определены эффективные газотранспортные характеристики ряда образцов полимерных материалов (ПСФ, ПДМС, ПВТМС) для пяти компонентов газовой смеси: азот, водород, метан, аргон и аммиак. В рамках исследования были определены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости образцов для этих компонентов. Также были определены зависимости значений газотранспортных характеристик от перепада давления и концентрации компонентов в смеси.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-00222.

Литература:

1. M. van der Hoeven, Y. Kobayashi, Y. Kobayash // Technology Roadmap Energy and GHG Reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes, 2013.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН

А.А. Федотов, А.В. Суслов

Научно-производственная компания «Грасис», г. Москва

В настоящее время для изготовления половолоконных мембран в промышленности применяется ряд термопластов, обладающих повышенной прочностью, высокой температурой стеклования ($T_g > 200$ °С). Среди них можно выделить следующие классы полимеров: полиэфиримиды, полиимиды, полисульфоны. Мембраны из полисульфона известны с начала 60-х годов, и, хотя сам полисульфон имеет температуру стеклования ниже 185°С, в данной работе он использован для сравнения.

Изготовление полых волокон возможно многими способами, но наиболее часто в промышленности применяется сухо-мокрое формование (dry-wet spinning). В данной технологии раствор полимера подается через кольцевую фильеру в воздушный зазор, а затем в осадительную ванну. Работа с растворами полимеров требует понимания их реологии и параметров течения.

Вязкость разбавленных растворов полимеров представляет большой интерес для исследователей, так как она характеризует межмолекулярное взаимодействие и динамику растворов полимеров.

Соотношение между вязкостью и концентрацией раствора зависит от системы полимер-растворитель, типа и структуры полимера, его молекулярной массы и свойств самого растворителя. При увеличении концентрации зависимость вязкости от концентрации становится более сложной, потому что цепи полимеров начинают взаимодействовать между собой. По этой причине многие исследования проводятся на очень разбавленных растворах полимеров.

Одной из важнейших характеристик разбавленных растворов полимеров является характеристическая вязкость (intrinsic viscosity). Эта величина входит в уравнение Марка-Куна-Хаувинка, связывающее характеристическую вязкость полимера в растворе с его молекулярной массой.

$$[\eta] = K \cdot M^a, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, K и a – константы, зависящие от системы растворитель-полимер.

Существует множество различных эмпирических уравнений, позволяющих с некоторой точностью вычислять характеристическую вязкость. В данной работе рассмотрены три уравнения: Хаггинса (Huggins, 1942), Мартина (Martin, 1942) и Федорса (Fedors, 1979).

Метод Хаггинса [1] является наиболее известным и часто именно с ним сравниваются другие методы. Уравнение имеет вид:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (2)$$

При построении графика в координатах η_{sp}/c – c характеристическая вязкость определяется как отрезок, отсекаемый прямой на оси Y . K_H – константа Хаггинса, определяется по тангенсу угла наклона прямой к оси X .

Мартин [2] предложил следующее уравнение:

$$\ln \frac{\eta_{sp}}{c} = \ln[\eta] + k_M [\eta] c \quad (3)$$

Уравнение имеет вид прямой в координатах $\ln(\eta_{sp}/c)$ – c . Отрезок на оси Y равен $\ln[\eta]$. k_M – константа Мартина.

Федорс [3] предложил более сложное уравнение:

$$\frac{1}{2(\eta_r^{1/2} - 1)} = \frac{1}{[\eta]c} - \frac{1}{[\eta]C_{max}} \quad (4)$$

Уравнение имеет вид прямой в координатах $1/(2*(\eta_r^{1/2} - 1))$ – $1/c$. Тангенс угла наклона прямой к оси X равен $1/[\eta]$. C_{max} – параметр концентрации полимера.

В данной работе проводились измерения вязкости с помощью капиллярного вискозиметра Уббелодде и выполнялся расчет характеристической вязкости по трем описанным уравнениям.

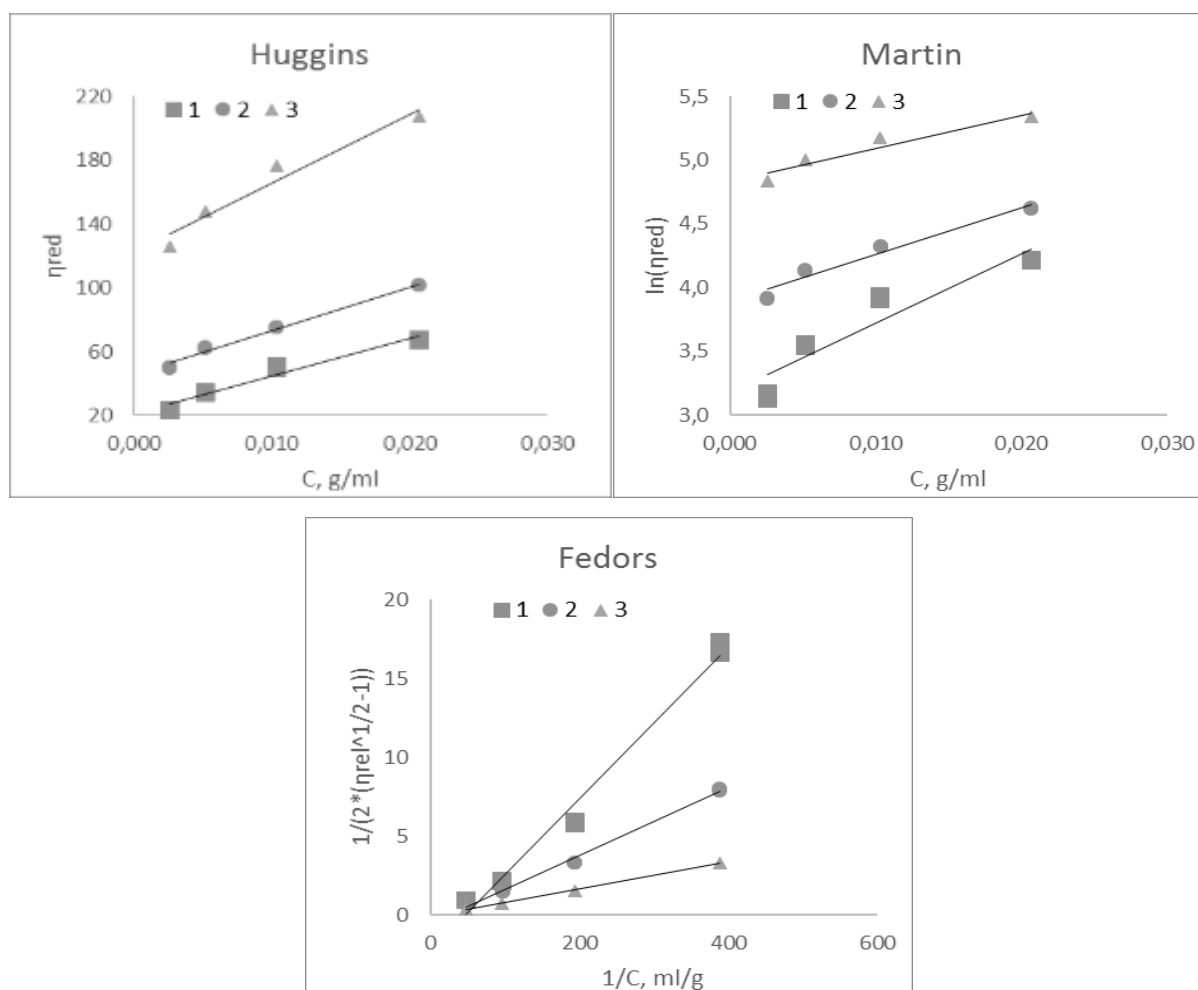


Рисунок 1. Экспериментальные зависимости для определения характеристической вязкости по уравнениям Хаггинса, Мартина и Федорса. 1 – полиэфиримид; 2 – полиимид; 3 – полисульфон.

Полученные результаты были использованы в производстве полого волокна для прогнозирования свойств прядильных растворов.

Литература:

1. Huggins, M. L. // 1942. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration. J. Am. Chem. Soc., 64, 11, 2716-2718.
2. Martin, A. F. // 1942. Abstr. 103rd Am. Chem. Soc. Meeting, p. 1-c ACS
3. Fedors, R. F. // 1979. An equation suitable for describing the viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions. Polymer, vol. 20, pp. 225-228.
4. Escorihuela S., Tena A., Shishatskiy S., Escolástico S, Brinkmann T., Serra J. M., Abetz V. // Membranes 2018, 8, 16

УЛУЧШЕНИЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПВТМС В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Сырцова Д.А.¹, Зиновьев А.В.², Пискарев М.С.², Скрылева Е.А.³,

Гильман А.Б.², Кузнецов А.А.², Тепляков В.В.¹

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

²*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.Е. Ениколопова РАН,
Москва*

³*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва*

Интенсивное развитие мембранной науки и технологии, расширение областей применения мембран, наряду с синтезом новых полимерных структур, стимулировали разработку различных методов физико-химической модификации мембранных полимеров и газоразделительных мембран. Одним из наиболее интересных направлений улучшения параметров мембран является использование модифицирования поверхности в низкотемпературной плазме, позволяющее улучшить показатели поверхностного слоя при сохранении объемных характеристик исходной полимерной матрицы. Важным преимуществом использования этого метода является экологичность подхода, основанного на безрастворных технологиях. Целью данной работы являлось изучение влияния различных условий одностороннего модифицирования поверхности пленок и композиционных мембран из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с использованием низкотемпературной плазмы пониженного давления на их транспортные и газоразделительные свойства.

Объектами исследования являлись гомогенные полимерные пленки из ПВТМС толщиной 60-70 мкм, а также композиционные полимерные мембраны на подложке с ультрафильтрационным слоем из полиакрилонитрила (ПАН) и газоразделительным слоем из ПВТМС толщиной 3-5 мкм. Одностороннее модифицирование образцов проводили в разряде постоянного тока пониженного давления на аноде и катоде в атмосфере рабочего газа воздуха (давление 15 Па, ток разряда 50 мА) в течение 10-60с. Химическую структуру исходного и

обработанного в плазме полимера исследовали методами РФЭС и АСМ, а также определяли краевой угол смачивания водой исходной и модифицированной поверхностей образцов. Установлено, что воздействие плазмы приводит к существенному изменению химического состава поверхностного слоя – появлению высоких атомных концентраций кислорода, равных (при обработке на катоде) или превышающих (при обработке на аноде) концентрацию углерода, при этом отношение концентраций углерода и кремния (C/Si) снижается в 2 раза при обработке на катоде и более чем в 3 раза при обработке на аноде. В результате химический состав поверхностного слоя ПВТМС представляет собой композиционный материал, содержащий дисперсные частицы SiO_2 , распределенные в модифицированной полимерной фазе, в составе которой представлено значительное количество кислородсодержащих групп $\text{CH}_2\text{—OH}$, C=O и C(O)OH . Изучение морфологии поверхности ПВТМС показало, что модифицирование приводит к заметному увеличению шероховатости поверхности, причем, в большей степени шероховатость увеличивается после обработки на катоде, что связано, по-видимому, с различной природой и эффективностью действия активных частиц – электронов и ионов, воздействующих на аноде и катоде.

Изучение газотранспортных свойств пленок и мембран из ПВТМС показало увеличение селективности разделения по паре CO_2/N_2 в 2 и по паре CO_2/CH_4 в 3 раза относительно исходных значений. Селективность O_2/N_2 также увеличилась почти в 3 раза и достигла $9\div 11$. Было установлено, что проницаемость газов и их селективность существенно зависели от времени воздействия, при этом обработка на катоде показала для композиционной мембраны максимальные значения селективности,

Таким образом, на примере ПВТМС показано, что предложенный метод модификации поверхности полимерных пленок и мембран в плазме позволяет существенно улучшить разделительные характеристики, обеспечивая в дальнейшем высокую производительность мембранного модуля.

Благодарность:

Авторы выражают благодарность Козловой А.А. и Мирошниченко Д.В. за помощь в получении исходных образцов. Исследования методом РФЭС выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696). Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-08-00655_а.

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА ВОДЫ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

В.Д. Титорова, В.В. Никоненко

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

В процессе электродиализа одновременно с транспортом ионов под действием электрического поля происходит и перенос воды через мембрану, который называют электроосмосом. При выборе перспективных мембран для электродиализного концентрирования важным параметром является число переноса воды в мембране (t_w), которое характеризует электроосмотический перенос воды.

Расчет t_w проводят с использованием экспериментально определенных кажущихся (потенциометрических) чисел переноса противоиона ($t_{1,app}$) по уравнению Скачарда: $t_1^* = t_{1,app} + Mm_{\pm}t_w$, где M – молекулярная масса растворителя, кг/моль, $m_{\pm}$ – средняя моляльная концентрация внешнего раствора, моль/кг, t_1^* – истинное число переноса противоиона. t_1^* можно рассчитать из результатов измерения диффузионной проницаемости мембран и их удельной электропроводности. Для определения $t_{1,app}$ используют двухкамерную ячейку, схема которой представлена на рисунке 1.

Исследуемая ионообменная мембрана (ИОМ) (3) помещается между двумя камерами (I и II), каждая из которых заполнена одним и тем же электролитом разной концентрации. К поверхности мембраны подведены капилляры Лuggина (4) [в которые помещаются хлоридсеребряные электроды (ХСЭ) (2)] для измерения скачка потенциала – мембранного потенциала E_{mb} (1).

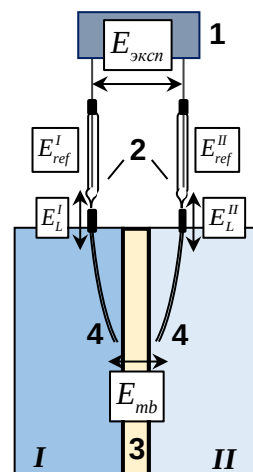


Рис. 1. Схема ячейки для измерения

$t_{1,app}$. Пояснения в тексте

В такой системе $t_{1,app}$ находят с помощью уравнения [1]:

$$t_{1,app} = \frac{E_{mb} / E_{mb\max} + 1}{2}, \quad E_{mb\max} = -\frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{\gamma_{\pm I} m_I}{\gamma_{\pm II} m_{II}} \quad (1), \quad (2), \text{ где } E_{mb\max} - \text{максимально}$$

возможное теоретическое значение мембранного потенциала, z_1 – заряд противоиона,

m_I, m_{II} – моляльности, а $\gamma_{\pm I}, \gamma_{\pm II}$ – среднеионные коэффициенты активности растворов слева и справа от мембраны, соответственно.

Для расчета $t_{1,app}$ важно как можно более точно определять величину E_{mb} , которая может быть представлена как [2]: $E_{mb} = E_{эксн} - \Delta E_{ref} - \Delta E_L - \Delta E_{Ag-AgCl}$ (3), здесь ΔE_{ref} – потенциал асимметрии электродов, E_L – потенциал жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита. Большинство авторов пренебрегает величиной E_L ввиду сложности её измерения. Однако, в работе [2] показано, что существует возможность расчета E_L по уравнению Гендерсона:

$$E_L = -\frac{RT}{F} \left[\frac{a_{II}(u_2 - u_3) - a_I(u_1 - u_3)}{a_{II}(u_2 + u_3) - a_I(u_1 + u_3)} \right] \ln \frac{a_{II}(u_2 + u_3)}{a_I(u_1 + u_3)} \quad (4), \text{ где } u_i - \text{подвижность иона } i \text{ в}$$

растворе, a_I, a_{II} – активности растворов электролитов в ХСЭ и камере ячейки, индексы 1 и 2 относятся к противоионам (Na^+ и K^+), индекс 3 – к коиону Cl^- .

$\square E_L$ оказывает различное влияние на величину $E_{эксн}$ для КОМ и АОМ, несмотря на то, что величина $\square E_L$ не зависит от исследуемой мембраны, а определяется лишь используемыми растворами и типом электролита, заполняющим корпус ХСЭ. В работе [2] показано, что знак величин $\square E_L$ и E_{mb} в случае КОМ одинаковый, поэтому $\square E_{эксн}$ получается завышенным, а в случае АОМ знаки $\square E_L$ и E_{mb} разные, поэтому величина $\square E_{эксн}$ получается заниженной.

Для оценки электроосмотического переноса воды были выбраны две гомогенные мембраны Neosepta CMX и AMX (Astom, Япония), обладающие одними из лучших электрохимических характеристик на мировом рынке. Они уравнивались с раствором NaCl определенной концентрации и помещались в ячейку (рисунок 1). Затем в одну из камер подавали NaCl той же концентрации, с которой была уравновешена исследуемая мембрана, а в другую – раствор с концентрацией меньшей или большей, чем в соседней камере. Для каждой пары концентраций проводили измерение $E_{эксн}$.

Для устранения неопределенности, к какой концентрации относить получаемое значение $t_{1,app}$ при измерении $E_{эксн}$, использовали метод интерполяции: $t_{1,app}$ определялся графически путем построения зависимости рассчитанных по уравнению (1) значений $t_{1,app}$ от концентрации NaCl в камере справа, в камере слева концентрация оставалась постоянной (рисунок 2).

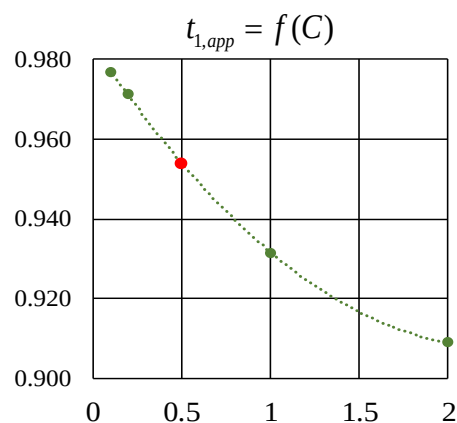


Рис. 2. Концентрационная зависимость рассчитанных $t_{1,app}$ от концентрации NaCl в правой камере (концентрация в левой камере 0,5 М), красной точкой показано найденное $t_{1,app}$ для концентрации 0,5 М

Рассчитанные описанным способом значения $t_{1,app}$ совместно с истинными числами переноса были использованы для определения чисел переноса воды по уравнению Скачарда. Полученные результаты (Таблица 1) показывают, что учет ΔE_L позволяет гораздо более реалистично оценить t_w , особенно в АОМ.

Таблица 1 – Числа переноса воды, найденные без учета⁽¹⁾ и с учетом⁽²⁾ поправки ΔE_L

C, М	CMX			AMX		
	$t_{1,app}$	t_1^*	t_w	$t_{1,app}$	t_1^*	t_w
0,5	0,968 ⁽¹⁾ /0,954 ⁽²⁾	0,997	3,2 ⁽¹⁾ /4,7 ⁽²⁾	0,828 ⁽¹⁾ /0,943 ⁽²⁾	0,996	18,4 ⁽¹⁾ /5,8 ⁽²⁾
1,0	0,905 ⁽¹⁾ /0,914 ⁽²⁾	0,989	4,6 ⁽¹⁾ /4,1 ⁽²⁾	0,703 ⁽¹⁾ /0,885 ⁽²⁾	0,989	15,6 ⁽¹⁾ /5,7 ⁽²⁾
2,0	0,774 ⁽¹⁾ /0,837 ⁽²⁾	0,963	5,0 ⁽¹⁾ /3,4 ⁽²⁾	0,480 ⁽¹⁾ /0,792 ⁽²⁾	0,975	13,2 ⁽¹⁾ /4,9 ⁽²⁾

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-49-00009).

Литература:

1. Geise G.M., Cassady H.J., Paul D.R., Logan B.E., Hickner M.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 21673.
2. Kingsbury R.S., Flotron S., Zhu S., Call D., Coronell O. // Environ. Sci. Technol. 2018. V. 52. Is. 8. P. 4929.

**МОДИФИКАЦИЯ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПОЛИМЕРОМ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ
СЕЛЕКТИВНОСТИ ПЕРЕНОСА ПРОТИВОИОНОВ**

В.Д. Титорова, М.А. Пономарь, Д.Ю. Бутыльский, Н.Д. Письменская,

В.В. Никоненко

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Селективность переноса противоионов является основным функциональным свойством ионообменных мембран. Именно благодаря этому свойству становится возможным обессоливание и концентрирование растворов электролитов методом электродиализа [1], а также использование мембран для переработки растворов в агрокомплексе, в том числе в пищевой промышленности и для получения удобрений, в топливных элементах [2], проточных батареях и в других процессах [3]. Недавно было установлено, что особую роль при этом играют макропоры, образующихся в местах контакта нитей армирующей ткани и ионообменного материала мембраны.

Основываясь на этом факте, была высказана гипотеза, согласно которой «закупорка» устьев крупных пор на поверхности мембраны позволит повысить селективность мембран в отношении переноса противоионов. Логично, что наибольшего успеха в таком случае можно добиться для мембран, имеющих значительный объем макропор.

Получена серия модифицированных мембран на основе коммерческих анионообменных мембран производства Hefei Chemjoy Polymer Materials Co. Ltd., China – CJMA-3, CJMA-6 и CJMA-7. Основными фиксированными группами во всех мембранах являются четвертичные аммониевые основания $-N^+(CH_3)_3$, хотя мембраны содержат также вторичные и третичные аминогруппы. Известно, что такие мембраны обладают достаточно большими порами, через которые происходит транспорт относительно крупных молекул. Для повышения селективности данных мембран применяли ионообменные полимерные модификаторы (ионные жидкости и суспензии), способные заполнить макропоры, являющиеся путями нежелательного переноса коионов. Подобная модификация должна ликвидировать пути быстрой доставки коионов от поверхности мембраны в ее объем.

В качестве модификаторов были использованы: раствор катионообменных сульфированных перфторуглеродных полимеров (Nafion и ЛФ-4СК), ионная жидкость

1-бутил-3-метилимидазолий хлорид, несущая положительно заряженные имидазольные группы, а также раствор полимера поликватерниум-22 (PQ-22), несущего положительно заряженные четвертичные аммониевые основания и карбоксильные группы, имеющие отрицательный заряд при достаточно высоких pH.

Наиболее значимых результатов удалось добиться в случае модифицирования анионообменной мембраны CJMA-3 при помощи бифункционального полимера поликватерниум-22. Модифицированную мембрану готовили путем выдерживания ее в 2,5 % водном растворе полимера в течение 8 часов при температуре 40 ± 2 °C. После этого ее доставали, промывали дистиллированной водой и уравнивали с раствором меньшей концентрации.

В данном исследовании показаны транспортные характеристики (удельная электропроводность, диффузионная проницаемость, числа переноса противоионов) исходного и модифицированного образцов мембраны CJMA-3. Модифицированный образец имеет более низкую диффузионную проницаемость и более высокую проводимость по сравнению с исходной мембраной.

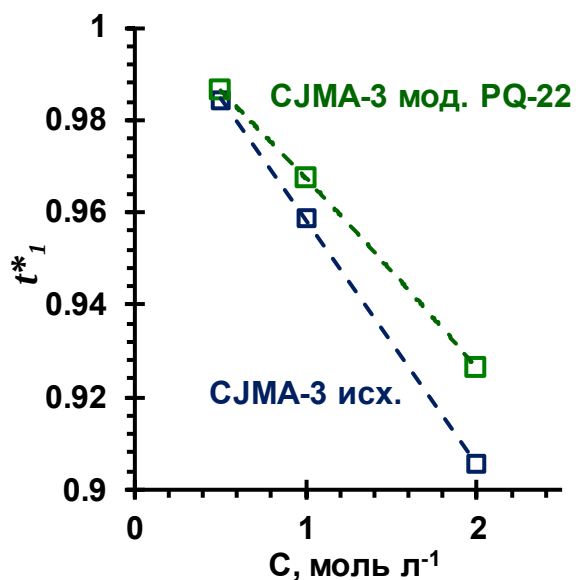


Рис. 1. Числа переноса противоионов в исходной и модифицированной мембране CJMA-3 в растворе NaCl

На рисунке 1 представлены результаты расчета чисел переноса противоионов. Видно, что в области высоких концентраций (2 М) наблюдается снижение числа переноса коионов (Na^+) в мембране CJMA-3 после ее модифицирования с помощью PQ-22 приблизительно на 20 %.

Таким образом показано, что модифицирование гомогенной анионообменной мембраны CJMA-3, имеющей значительный объем макропор, при помощи полимера поликвартерниум-22 позволяет заметно повысить ее селективность в отношении переноса противоионов. Число переноса коионов Na^+ в мембране CJMA-3 в контакте с 2 М NaCl в этом случае удалось снизить с 0.094 до 0.077.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 20-08-00933 А.

Литература:

1. *Strathmann H.* // Desalination. 2010. V. 264, № 3. P. 268.
2. *Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Yu.A., Shaglaeva N.S., Frolova L.A., Gerasimova E.V., Sanginov E.A.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. P. 191.
3. *Luo T., Abdu S., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА
ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ВОДЫ В
СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАНАХ**

И.В. Фалина, Н.А. Кононенко, С.А. Шкирская

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Впервые в рамках капиллярной модели на основании данных эталонной контактной порометрии и мембранной кондуктометрии рассчитано число переноса свободного растворителя в перфторированной мембране МФ-4СК в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты. Обсуждены причины изменения структурных характеристик и удельной электропроводности при изменении природы противоиона. С использованием экспериментальных данных по числам переноса воды в растворах электролитов различной природы выполнена оценка доли сквозных мезопор в гомогенной и гетерогенной сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК и МК-40.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/23/21.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Годон Л.А.¹, Цапко Ю.В.^{1,2}

¹ *ФЯО ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор*

² *ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого», Санкт-Петербург*

Разработка энерго- и ресурсосберегающих технологий обращения и переработки промышленных отходов является приоритетным направлением развития науки и техники. При этом не менее важным оказывается разработка методов сокращения образующихся промышленных отходов. Ранее [1] представлялись результаты исследований электромембранного восстановления отработанных растворов пассивации теплоэнергетического оборудования, содержащих нитрит- и нитрат-ионы. Несмотря на высокую эффективность восстановления наиболее токсичных нитрит-ионов, эффект восстановления нитрат-ионов оказался довольно слабым.

В данной работе представлены результаты исследований электрокаталитического восстановления нитрат-ионов в водных растворах на пористых катодах (металлизированных пористых сорбентах) в электролизере, состоящем из двух камер отделенных друг от друга катионообменной мембраной МФ-4СК, покрытой палладием. Поскольку ранее на палладированных мембранно-электродных блоках (МЭБ) не было установлено значимого эффекта восстановления нитрат-ионов, в качестве рабочего электродного покрытия использовались смешанные биметаллические слои палладия и меди, родия и меди. Введение добавок указанных переходных элементов в электродные покрытия меди оказывало промотирующее действие на процесс электрокаталитического восстановления нитрат-ионов [2]. Результаты таких экспериментов (см. табл.), проведенные при заданном потенциале (-6,3 В) в режиме циркуляции 0,5 дм³ модельного раствора нитрата натрия указывают на не значительно отличающееся повышение общего выхода восстановления нитрат-ионов, однако при этом в разы снижается выход аммиака и повышается

выход нитрит-ионов, особенно для системы родий – медь. Такое поведение объясняется меньшей способностью родия катализировать процессы гидрирования по сравнению с палладием. Причем в щелочных средах восстановление нитрат-ионов идет также как при гидрировании на металлизированных сорбентах с большим выходом ионов аммония, что при присутствии нитрита натрия в растворе будет обуславливать накопление аммиака в преобразуемых технологических растворах. Данный эффект более выражен на палладированных покрытиях, доля преобразования нитрат-ионов в аммиак заметно ниже на биметаллических слоях за счет большего выхода нитрит-ионов и молекулярного азота, а также общая эффективность преобразования оказывается выше.

Таблица – Результаты сравнения методов каталитического гидрирования и каталитического электромембранного восстановления модельных растворов нитрата натрия (исх. концентрация - 70 мг/л, pH $\approx$ 9,6 ток на МЭБ – 0,1 А (в режиме гидрирования), 0,25 А (в электрокаталитическом режиме)).

Рабочий слой	Каталитическое гидрирование						Каталитический электролиз		
	Без корректировки среды			Н-катионирование исходного раствора			Без корректировки среды		
	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
Pd	1,0	68	7,5	2,0	62	37	2,0	68	5,7
Pd/Cu	1,7	66	3,6	5,7	58	13,2	7,1	59	1,2
Rh/Cu	2,2	58	0,9	1,0	52	1,2	14,2	49	0,7

Необходимо отметить, что в виду того, что электролиз осуществлялся в двухэлектродном режиме, это обуславливало отсутствие возможности точного контроля и поддержания электродного потенциала системы. Вследствие этого, при проведении процесса в условиях контроля электродного потенциала близкого к потенциалу электропревращения нитрат-ионов до заданного продукта восстановления (нитрит-иона или молекулярного азота), возможно

существенное повышение эффективности и селективности электрокаталитического процесса.

Таким образом, метод электрокаталитического преобразования нитрат-ионов с использованием биметаллических слоев на основе родия и меди оказывается наиболее перспективным как с точки зрения переработки нитратсодержащих отходов (денитрификации), так и с точки зрения регенерации нитритных растворов пассивации (восстановлении нитрат- в нитрит-ионы). Требуется оптимизация условий каталитического мембранного электролиза нитрат-ионов в части поиска и контроля оптимальных значений электродного потенциала.

Литература

1. Годон Л.А., Цапко Ю.В./ Исследование процессов электромембранного каталитического гидрирования нитрит- и нитрат-ионов в водных растворах // сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции с международным участием "МЕМБРАНЫ-2019" (г. Сочи, 21 - 25 октября 2019 г.). - стр. 429-431.
2. Electrodeposition of Cu-Rh alloys and their use as cathodes for nitrate reduction / N. Comisso // Electrochemistry Communications. – 2012. – V. 25. –P. 91-93.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОДЕИОНИЗАЦИОННОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ИОНИТОВ

Годон Л.А.¹, Цапко Ю.В.^{1,2}

1 - *ФЯО ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Сосновый Бор*

2 - *ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого», Санкт-Петербург*

Основным методом, используемым в настоящее время для получения деионизованной воды в тепловой и атомной энергетике, является ионный обмен. Данная технология обеспечивает производство глубоко обессоленной воды с параметрами по чистоте, приближающейся к теоретическому пределу значения ее электропроводности. Несмотря на кажущуюся простоту применения, эффективность очистки, высокие коэффициенты конверсии, большую производительность, он все же имеет серьезный недостаток, связанный с необходимостью использования значительного количества концентрированных растворов кислот и щелочей для регенерации отработанных ионитов. Все это приводит к громоздкости реагентного хозяйства, высоким капитальным и эксплуатационным расходам, обработке высоко солевых отходов, которые требуют утилизации, так как их сброс в окружающую среду опасен для экологии. Внедрение новых технологий в водоподготовке позволяет решать данные проблемы и повысить экономические показатели. В основном это для вновь строящихся энергетических объектов решается применением интегрированной мембранной технологии (ИМТ), базируемой на баромембранных и электромембранных методах обработки воды. Для эксплуатируемых и реконструируемых в настоящее время водоподготовительных устройств (ВПУ) рекомендуют использование комбинированных мембранно-ионообменных схем, которые являются с точки зрения эффективности и надежности оптимальными методами.

Одним из путей повышения экономичности применения водоподготовительных устройств (ВПУ), основанных на применении в заключительной стадии очистки только одного ионного обмена, является

разработка новых способов регенерации ионообменных материалов, не требующих затрат значительных количеств высокочистых химических реагентов, наличия сложного реагентного хозяйства, а также приобретение дорогостоящих ионообменных смол. К перспективным безреагентным методам регенерации ионообменных материалов можно отнести электрорегенерацию или электродеионизацию (ЭДИ).

В настоящей работе представлены результаты исследований процесса электромембранной регенерции ионитов в смешанном слое, как наиболее интересных с точки зрения применимости на стадиях финишной очистки воды. При этом ЭДИ регенерация смешанного слоя обладает определенными сложностями при реализации, связанными с протеканием рекомбинационных процессов гидроксид-ионов и ионов гидроксония, концентрация которых в ЭДИ устройстве определяет скорость и эффективность регенерации. Поэтому для компенсации данного процесса требуется использование более мощных источников питания и сложных режимов проведения по сравнению с регенерацией отдельно катионитов и анионитов.

Исследования проводились на макетном трехкамерном электродиализаторе с загрузкой 25 – 50 мл смеси ионитов ядерного класса Amberlite IRN-78R (анионит) / IRN-99 (катионит) в соотношении 1:1, соответствующем стандартным требованиям к натурным ионообменным фильтрам. Оценка эффективности проводилась для временных и токовых параметров по выходным кривым (объем пропущенного раствора NaCl ($C_{\text{NaCl}} = 4,6$ г/л) - удельная электропроводность), рассчитываемая из соотношения выходных кривых, полученных для исходной и электрорегенерированной шихты. В результате установлено, что при наложении напряжения на электроды 50 В, степень регенерации не превышает 75 %, причем проведение процесса более 2 ч не дает возможность ее повысить. При повышении напряжения до 150 В эффективность процесса определяется временем и составляет порядка 2 ч для получения степени регенерации близкой к 100 %. Также данное значение ограничивается существенным повышением теплового эффекта электролизера и,

связанных с этим, больших потерь мощности макета ЭДИ. В результате проведенных экспериментов определены оптимальные токовые параметры и конструкция ЭДИ модуля.

Повышение эффективности ЭДИ метода регенерации ионитов возможно за счет повышения концентрации регенерирующих ионов посредством применения биполярных мембран и других катализаторов процессов разложения воды. После чего станет возможным определение оптимальной гидродинамики и способа практической реализации – проточного или квазистатического (регенерация ионитов порциями).

Результаты проведенных исследований указывают на перспективность применения метода ЭДИ для безреагентной регенерации ионитов, что в условиях повышения их стоимости и зависимости от импортных поставок приобретает особую актуальность.

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ ИЗ АГРОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Е.Л. Пасечная, К.А. Цыгурина, Т.Г. Цюпко, Д.А. Чупрынина,
Н.Д. Письменская

ФГБОУ ВО Кубанский Государственный Университет, Краснодар

В настоящее время в винодельческой промышленности нарастает проблема сильного воздействия на окружающую среду. В связи с чем в данном секторе производства активно идут поиски процессов извлечения ценных компонентов из твердых отходов и сточных вод, чтобы свести к минимуму негативное экологическое воздействие. Таким образом, наблюдается значительный интерес к переработке винных остатков, которые содержат природные антиоксиданты – разнообразные фенольные соединения, в частности, антоцианы (Ant) и проантоцианидины (PAnt). Актуальной задачей является применение мембранных технологий, в частности, электродиализа, для извлечения и очистки фенольных соединений от других компонентов отходов винных производств. Выполненное исследование ставит своей задачей электродиализное извлечение ионов винной кислоты и сильных электролитов (хлорида калия) из многокомпонентного раствора, имитирующего стоки виноделен, при сохранении в обессоливаемом растворе полифенолов и сахаров. В качестве следующего шага рассматривалась возможность разделения полифенолов и сахаров в режиме реверсивного электродиализа.

Экспериментальная часть. Модельный раствор, имитирующий отходы винных производств, содержал хлорид калия (KCl) 0.4 г/л, винную кислоту (H_2T) 2 г/л, фруктозу (Fr^0) 1 г/л, смесь полифенолов в экстракте из виноградной мезги (краситель антоцианин E163, Etol, Словения), этиловый спирт 10 %. Данный раствор подавался в тракт камеры обессоливания (КО) шестикамерной ячейки лабораторного электродиализатора (рис.1). В остальные тракты подавался раствор KCl 0.4 г/л. Все растворы предварительно доводились до $pH=3.25$, характерного для вина и отходов виноделия. Мембранный пакет электродиализатора состоял из чередующихся катионо- и анионообменных мембран марки CJMED (производитель Hefei Chemjoy Polymer Material Co. Ltd, Китай).

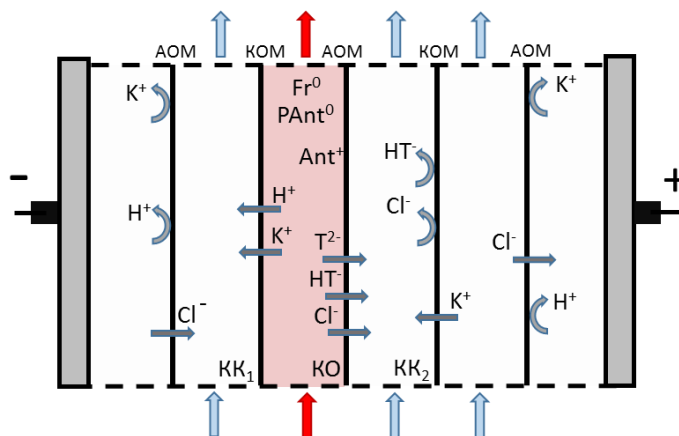


Рис. 1. Схема шестикамерной проточной ячейки электродиализатора для переработки раствора, имитирующего отходы винных производств: КК1, КК2 – камеры концентрирования 1 и 2 соответственно, КО – камера обессоливания, АОМ – анионообменная мембрана, КОМ – катионообменная мембрана.

В течение 10 часов проведения процесса деминерализации (*стадия 1*) при наложении тока 1.22 мА/см^2 в КК1, КК2 и КО контролировались значения pH и электропроводности (ЭП). Затем раствор в тракте КО меняли на 0.4 г/л раствор KCl, изменяли направление электрического тока на противоположное и в течение 1 часа проводили процесс (*стадия 2*) для извлечения полифенолов, находящихся в виде осадков на поверхности преимущественно анионообменной мембраны. Содержание мономеров антоцианов и олигомеров проантоцианидинов, а также фруктозы в исследуемых растворах определялось спектрофотометрически; суммарное содержание полифенолов определялось по методу Фолина-Чокольтеу; минеральный состав контролировали по изменению электропроводности и с использованием метода ВЭЖХ.

Результаты. После осуществления *стадии 1* достигнуто снижение ЭП модельного раствора в тракте КО в 1.8 раз. Причем, концентрация KCl уменьшилась на 96.5%, а содержание анионов винной кислоты (HT^- и T^{2-}) снизилось на 26% от первоначальной концентрации. Концентрация полифенолов и фруктозы в тракте КО изменилась в пределах погрешности.

На поверхности АОМ, обращенной в КО, после осуществления *стадии 1* наблюдался рыхлый осадок (рис.2а), который удалось извлечь на *стадии 2* (рис.2б).

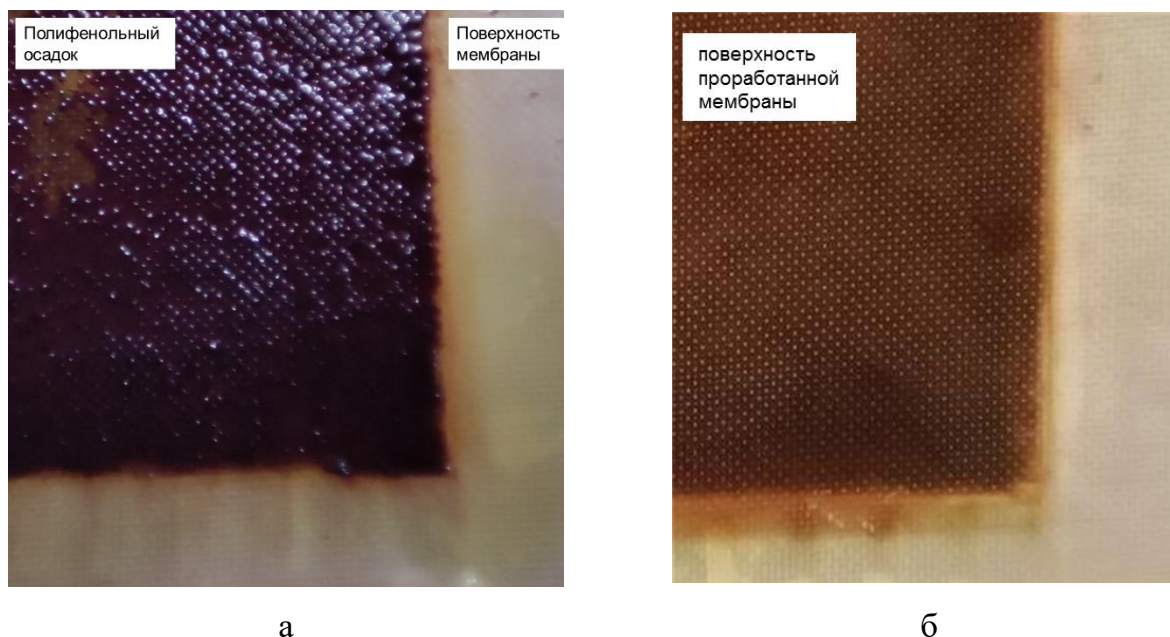


Рис. 2. Фотография поверхности АОМ после осуществления стадий 1 (а) и 2 (б)

В растворе тракта обессоливания после стадии 2 содержались антоцианы и проантоцианидины, фруктоза отсутствовала. ЭП извлеченного концентрата была ниже ЭП исходного модельного раствора в 2.6 раз.

Выводы. Продемонстрирована возможность эффективного электродиализного извлечения и разделения сильных электролитов и анионов многоосновных органических солей; антоцианов и проантоцианидинов; а также фруктозы из модельных растворов, имитирующих отходы винных производств. Процесс можно осуществлять в непрерывном режиме. Первой стадией является извлечение ионов минеральных и низкомолекулярных органических электролитов, а также осаждение высокомолекулярных полифенолов на поверхности мембран. Сахара, преимущественно, остаются в растворе тракта обессоливания. Вторая стадия заключается в электрохимической десорбции полифенолов и регенерации мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-48-230024 р_а

MIXED MATRIX MEMBRANES BASED ON POLYELECTROLYTE COMPLEX MODIFIED WITH FULLERENE DERIVATIVES FOR ENHANCED PERVAPORATION

D.A. Markelov^{1,2}, A.S. Korniak¹, A.D. Chepeleva¹, M.E. Dmitrenko^{1,2}, A.A. Zolotarev^{1,2}, A.I. Kuzminova^{1,2}, A.V. Penkova^{1,2}

¹*St. Petersburg State University, St. Petersburg*

²*Sirius University, township Sirius*

Polymer complexes (PEC) are an ideal membrane candidate for pervaporation dehydration due to their unique structure of multicomponent material and high hydrophilicity. In the past decade, they attract greater interest as materials for gene delivery, protein compaction, papermaking, surface modification and demonstrate advantages as sensors, membranes, building blocks, etc. Despite the widespread application of PEC membranes, the development of nanocomposites with complexes is rarely studied, since it is complicated to achieve a good dispersion of nanofillers in the PEC matrix.

In this work PEC was synthesized by using sodium carboxymethyl cellulose (CMC) and polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) and modified with water-soluble fullerene derivatives (fullerenol, carboxyfullerene, fullerene derivative with L-arginine) for the creation of novel mixed matrix membranes for enhanced pervaporation. The structure and physicochemical properties of PEC-based composites and membranes were studied by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron (SEM) and atomic force (AFM) microscopies, thermogravimetric analysis (TGA), contact angle measurements and swelling experiments. The developed membranes were tested in pervaporation dehydration of isopropanol in a wide concentration range. It was demonstrated that the transport characteristics of the PEC membrane were significantly affected by the choice of fullerene derivative, as well as changes in the structure and characteristics during modification.

Acknowledgments

This study was funded by the Russian Science Foundation, grant number 20-79-10064. The experimental work was facilitated by the equipment from the Resource Centers for Nanotechnology, Magnetic Resonance, X-ray Diffraction Studies, Cryogenic Department, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre, Chemical Analysis and Materials Research Centre, and Centre “Nanofabrication of Photoactive Materials (Nanophotonics)” at

the St. Petersburg State University. The authors gratefully acknowledge K.N. Semenov for providing carbon nanoparticles.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХОСНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПЛЕНОК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИ-2,6- ДИМЕТИЛ-ФЕНИЛЕНОКСИДА

С.В. Чирков¹, Р.Ю. Никифоров¹, И.А. Левин¹, А.С. Кечекьян², П.А. Кечекьян²,

Н.А. Белов¹, А.Ю. Алентьев¹.

¹ФГБУН ИНХС РАН, Москва

²ФГБУН ИСПМ РАН, Москва

Особенностью частично-кристаллического поли-2,6-диметил-фениленоксида (ПФО, рис. 1) является то, что плотность кристаллической фазы существенно ниже плотности аморфной фазы [1, 2]. При этом по данным работы [1] кристаллическая фаза, существует в двух модификациях, α и β , различных по структуре и плотности, причем α -модификация кристаллической фазы формирует сплошной канал (открытую пористую структуру), а β -модификация образована «изолированными» полостями (элементами свободного объема). В работах [3, 4] показано, что можно получить пленки ПФО с преимущественной α -модификацией кристаллической фазы и ее ориентацией параллельно или перпендикулярно поверхности пленки выдерживанием аморфной пленки ПФО в соответствующих растворителях.

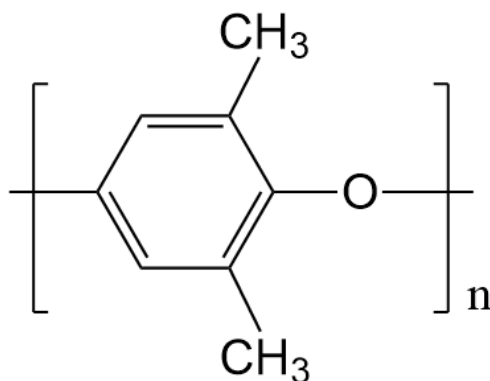


Рисунок 1. Химическая структура элементарного звена ПФО.

В настоящей работе были получены частично-кристаллические пленки из хлороформа двух образцов ПФО с молекулярными массами 355 кДа (ПФО-1) и 610 кДа (ПФО-2). Методом рентгеновской дифракции показано, что исходные частично-кристаллические образцы ПФО-1 содержат только β -модификацию кристаллической фазы, а в пленках ПФО-2 присутствует также α -модификация кристаллической фазы. Исходные пленки обоих образцов ПФО были подвергнуты однородной двухосной деформации, проанализированы механические и газотранспортные характеристики

исходных и деформированных пленок. Показано, что фазовый состав исследуемых образцов существенным образом сказывается на изменении их механических и газотранспортных параметров при однородной двухосной деформации. По исследованным механическим и газотранспортным характеристикам частично-кристаллические образцы пленок ПФО можно считать полимер-полимерным нанокомпозитом с дисперсной низкоплотной нанопористой высокопроницаемой нанокристаллической фазой [2, 5], распределенной в аморфной матрице того же полимера. Неориентированная нанокристаллическая фаза ПФО при высоких степенях наполнения образует высокопроницаемый перколяционный кластер. При однородной двухосной деформации пленок нанокристаллическая фаза ПФО в β -модификации не подвергается существенным изменениям, в то время как нанокристаллическая фаза ПФО в α -модификации ориентируется вдоль направления деформации, причем как механические, так и газоразделительные свойства такого композита резко отличаются от неориентированных образцов. Для неориентированных пленок ПФО-1 и ПФО-2 относительное удлинение не превышает 12%, тогда как для ориентированных пленок ПФО-2 на кривых напряжение–деформация появляются верхний и нижний предел текучести, а относительное удлинение увеличивается до 217%. Снижение коэффициентов проницаемости и диффузии в ориентированных образцах ПФО-2 доказывает наличие и ориентацию α -модификации кристаллической фазы ПФО [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00614.

Литература:

5. Nagendra B., Cozzolino A., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., Auriemma F., De Rosa C., D'Alterio M.C., Tarallo O., Nuzzo A. // *Macromolecules*. 2019. V. 52(24). P. 9646.
6. Alentiev A.Yu., Levin I.S., Buzin M.I., Belov N.A., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Blagodatskikh I.V., Kechekyan A.S., Kechekyan P.A., Bekeshev V.G., Ryzhikh V.E., Yampolskii Yu.P. // *Polymer*. 2021. V. 226. 123804.
7. Nagendra B., Rizzo P., Daniel C., Guerra G. // *Macromolecules*. 2021. V. 54(13). P. 6605.
8. Daniel C., Rizzo P., Nagendra B., Cozzolino A., Guerra G. // *Polymer*. 2021. V. 229. P. 124005.

9. *Alentiev A.Yu., Levin I.S., Belov N.A., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Bezgin D.A., Ryzhikh V.E., Kostina J.V., Shantarovich V.P., Grunin L.Yu. // Polymers. 2022. V. 14 (1). 120.*
10. *Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Левин И.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А., Белов Н.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т.12. С.3.*

**ВЛИЯНИЕ ОДНОРОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ОБРАБОТКИ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO₂ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И
ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ
ИЗОМЕРОВ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА**

**С.В. Чирков¹, А.М. Орлова², Р.Ю. Никифоров¹, Н.А. Белов¹, А.С. Кечекьян², П.А.
Кечекьян², А.Ю. Николаев³, А.А. Пестрикова³, А.Ю. Алентьев¹,
А.А. Кузнецов²**

¹*ФГБУН ИНХС РАН, Москва*

²*ФГБУН ИСПМ РАН, Москва*

³*ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва*

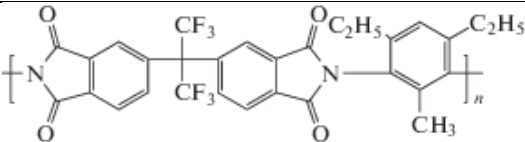
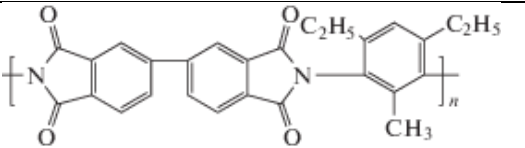
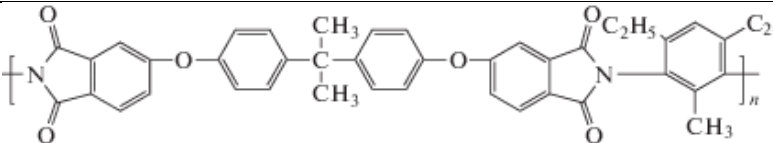
Традиционным направлением мембранного материаловедения является поиск новых стеклообразных аморфных полимеров с улучшенными газоразделительными характеристиками. Тем не менее, для ряда полимеров, не изменяя их химический состав, можно направленно регулировать газопроницаемость и селективность с помощью последующей обработки пленок и мембран, способствующей изменению упорядоченности упаковки цепей в полимерной матрице [1]. Ранее было установлено, что одними из наиболее эффективных таких способов обработки является однородная двухосная деформация [1, 2] и обработка сверхкритическим CO₂ (ск-CO₂) [1, 3].

В настоящей работе пленки недавно синтезированных перспективных мембранных материалов – аморфных полиимидов на основе смеси изомеров диэтилтолуиленидиамина и диангидридов 6FDA, BPDA и BPADA (табл. 1, [4]) были подвергнуты однородному двухосному деформированию на 5 и 20% и обработке ск-CO₂ при набухании в течение 4 часов при 130°C и 450 бар и последующей декомпрессии в двух режимах: со скоростью 450 бар/мин и ~ 1 бар/мин. Для исходных и обработанных пленок были определены механические и газотранспортные характеристики.

Показано, что однородное двухосное деформирование приводит к повышению модуля упругости и одновременному росту коэффициентов газопроницаемости по сравнению с недеформированными образцами. При этом для ПИ-2 на основе диангидрида BPDA коэффициенты диффузии газов не изменяются, а для ПИ-1 и ПИ-3 наблюдается снижение коэффициентов диффузии. Таким образом, для всех ПИ рост

газопроницаемости при однородном двухосном деформировании объясняется увеличением коэффициентов растворимости газов.

Таблица 1. Структура элементарного звена и температура стеклования полиимидов на основе смеси изомеров диэтилтолуилиендиамина.

ПИ	Диангидридный фрагмент	Структура элементарного звена	T _g , °C
ПИ-1	6FDA		365
ПИ-2	BPDA		>450
ПИ-3	BPADA		280

Снижение коэффициентов диффузии для ПИ-1 и ПИ-3 сопровождается увеличением селективности диффузии, что интерпретируется как упорядочение упаковки цепей в полимерной матрице. Совместный анализ механических и газотранспортных характеристик показывает, что для ПИ-3 на основе диангирида BPADA наблюдается наибольшее упорядочение упаковки цепей, для ПИ-1 на основе фторсодержащего диангирида 6FDA это упорядочение менее явно, а для ПИ-2 на основе жесткого диангирида BPDA упорядочение упаковки цепей несущественно, или вовсе отсутствует [5].

Обработка ск-СО₂ приводит к значительному росту свободного объема и газопроницаемости и некоторому снижению селективности. При этом рост коэффициентов проницаемости обеспечивается ростом как коэффициентов диффузии, так и растворимости. Для ПИ-1 и ПИ-3 обработка ск-СО₂ приводит к некоторому увеличению селективности диффузии, что также свидетельствует об упорядочении упаковки цепей в полимерной матрице, а для ПИ-2 на основе диангирида BPDA селективность диффузии снижается. Механические испытания пленок ПИ демонстрируют рост модуля упругости при обработке ск-СО₂, что указывает на упорядочение упаковки цепей. Однако для ПИ-1 и ПИ-3 на основе диангиридов 6FDA

и BPDA соответственно обработка ск- CO_2 приводит к падению разрывного удлинения из-за существенного дефектообразования, на что указывает и резкий рост коэффициентов растворимости газов. Для ПИ-2 на основе диангида BPDA столь резких изменений механических характеристик не наблюдается. В целом, анализ механических характеристик позволяет дополнить анализ газоразделительных данных и подтвердить связь упорядочения упаковки цепей с газоразделительными характеристиками полимеров [6].

Сравнение данных по обработке ск- CO_2 и однородного двухосного деформирования показывают, что набухание пленок полимеров в ск- CO_2 эквивалентно трехосному однородному растяжению, осложненному значительным дефектообразованием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-19-00614.

Литература:

1. Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P. // Journal of Membrane Science 2018. V. 547. P. 99
2. Чирков С.В., Кечекьян А.С., Белов Н.А., Антонов С.В., Алентьев А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 427.
3. Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., et. al. // Успехи химии. 2020 Т. 89. № 12. С. 1337
4. Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Орлова А.М., Белов Н.А., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Алентьев А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 5. С. 369
5. Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 107.
6. Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А., Пестрикова А.А., Николаев А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 3. С. 183

**ПАРОФАЗНОЕ МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ВОДА/УКСУСНАЯ
КИСЛОТА ПОЛИМЕРНЫМИ МЕМБРАНАМИ Romakon™-PM 102**

**А.А.Козлова¹, Д.В.Мирошниченко¹, В.В.Тепляков¹, А.И.Нетрусов¹, Д.А.Сапегин²,
М.Г.Шалыгин¹**

¹ИНХС РАН, г. Москва

²ООО Эс энд Ар Системы, г. Санкт-Петербург

Смеси, содержащие уксусную кислоту и воду, не образуют азеотроп, однако отделение уксусной кислоты от воды связано с определёнными трудностями. Вследствие незначительного отклонения системы жидкость-пар от закона Рауля использование обычного процесса ректификации оказывается довольно затратным ввиду необходимости установки большого количества тарелок в ректификационной колонне для выполнения разделения [1]. Для повышения эффективности разделения водного раствора уксусной кислоты, в частности, снижения капитальных затрат и энергопотребления, было предложено множество альтернативных способов. В качестве перспективных рассматриваются мембранные процессы, в первую очередь первапорация, позволяющие проводить разделение азеотропных смесей и смесей компонентов с близкой температурой кипения. Эффективность применения мембранного метода определяется в первую очередь выбором мембраны, которая является ключевым элементом, определяющим показатели процесса. В данном случае особую важность представляет устойчивость мембраны в условиях процесса [2].

В работе исследовано разделение паров водных растворов уксусной кислоты с использованием российской первапорационной мембраны Romakon™-PM 102 на основе полигетероариленов [3]. Эксперименты проводили с водными растворами, содержащими от 1 до 28 масс.% уксусной кислоты, характеристики разделения исследованы в диапазоне температур 50-80 °С.

Результаты исследования показывают существенную зависимость селективности мембран от состава разделяемой смеси и температуры в исследованных интервалах (рис. 1).

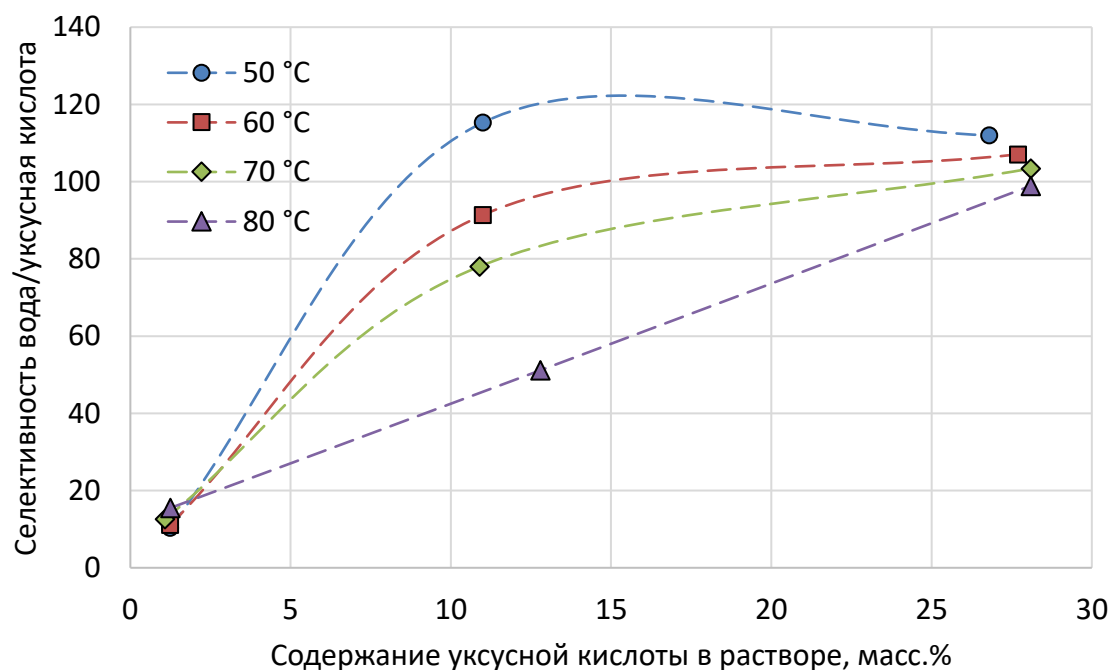


Рис. 1. Зависимость селективности мембраны Romakon™-PM 102 от состава разделяемой смеси и температуры при разделении водного раствора уксусной кислоты.

Данные, полученные в работе, демонстрируют потенциальную возможность применения мембран Romakon™-PM 102 для разделения водных растворов уксусной кислоты, в том числе в качестве дополнения используемым разделительным процессам для повышения их эффективности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №21-53-12006.

Литература:

1. I.L.Chien, K.L.Zeng, H.Y.Chao, J.Hong Liu // Chem. Eng. Sci. 2004. V. 59, P. 4547.
2. Xiao-Qing Li, Pei-Yao Zheng, Jia-Kai Wu, Nai-Xin Wang, Shu-Lan Ji, Zhi-hui Yu, Quan-Fu An // J. Mem. Sci. 2019. V. 573, P. 55.
3. Электронный ресурс <http://sr-systems.ru/ru/membrans/material/> (20.05.2022)

МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ БЕТАИНА САХАРНОЙ СВЁКЛЫ

А.Д. Шердани, Г.Г. Каграманов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

Свеклосахарная промышленность является одной из стратегических отраслей агропромышленного комплекса Российской Федерации. Совокупный объем производства сахара в стране составляет более 8 млн т в год, ежегодно российскими производителями сахара перерабатывается порядка 50 млн т сахарной свёклы. Тем не менее, перед российской сахарной индустрией остро стоят вопросы производственной рентабельности заводов и переработки отходов в виде мелассы и свекловичного жома. На российских свеклосахарных предприятиях успешно внедряются технологии дешугаризации мелассы, результатом чего являются повышение их производительности, а также получение дополнительных ценных продуктов, одним из которых является бетаиновая меласса.

Сегодня бетаиновая меласса представляет собой ценную кормовую присадку и востребована в животноводстве в качестве добавки в комбикорма. Следует также отметить, что существует значительный спрос на чистый бетаин в фармацевтической и косметической отраслях, где он применяется в качестве БАДа и вещества, улучшающего диффузию ценных компонентов через мембраны клеток человека. Различие цен на кристаллические сахар и бетаин — кратное: бетаин дороже сахара в десять раз. Таким образом, получение высокоочищенного кристаллического бетаина из бетаиновой мелассы открывает новые горизонты рентабельности для свеклосахарных производств.

Нами были проведены исследования современных методов дешугаризации свекловичной мелассы и сравнительный анализ эффективности этих методов, выполнен расширенный дисперсионный анализ жидкой и «пенной» фазы свекловичной мелассы с целью определения оптимальных параметров процесса мембранной флотации, а также, в итоге, предложена технология бетаина сахарной свёклы.

Результатом нашей научно-исследовательской работы является внедрение полупромышленной установки непрерывного действия в свеклосахарное производство, успешно проведенные промышленные испытания и технико-экономическое обоснование для широкого внедрения этой технологии в сахарную промышленность. Для бетаина были разработаны и зарегистрированы технические условия ТУ 10.89.19-001-55923217-2022, а также получена Декларация соответствия ТР ТС 021/2011.

По итогам наших работ было написано три статьи в журнале «Сахар» (№2 2021, №5 2021 и №4 2022), сертифицированного ВАК, а также состоялось выступление на международной научно-практической конференции технологов сахарной промышленности «Клуб технологов 2021», где работа была отмечена золотой медалью и получила максимум положительных отзывов отраслевого сообщества.

Главные аспекты новизны предлагаемой технологии бетаина сахарной свёклы заключаются в следующем:

- Супербарботаж — последовательное применение мембранной флотации мелассы, вывод пены с отходными компонентами и электромеханическое пеногашение;
- Бетаин в форме комплексного соединения сахаратов макроэлементов Mg, Ca, Na, K, эффективно показавший себя в виде технологического премикса на пищевых производствах.

ИК-ПИРОЛИЗ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ

А.А.Юшкин¹, Т.В.Плиско², М.Н.Ефимов¹, Т.А. Глевицкая², А.Л.Яскевич²,
К.А.Кутузов¹, Е.А.Назаров², А.В.Бильдюкевич², А.В.Волков¹

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

²*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Впервые, получение углеродных газоразделительных мембран было описано в начале 70-х годов XX века [1]. Благодаря своей структуре углеродные мембраны превосходят полимерные мембраны как по проницаемости, так и по селективности [2]. Это, прежде всего, разделение смесей легких олефинов/парафинов [2]. Также углеродные мембраны могут применяться для выделения из газовых смесей водорода [3] или диоксида углерода [4].

В настоящее время существует множество исследований, посвящённых получению углеродных мембран из различных субстратов: полиимидов [3,4], полиакрилонитрила [5], фенольных смол [3], полифурфуроливого спирта [6], поливинилиденхлорид-акрилата [7], целлюлозы [8]. Saufi и Ismail [5] в 2002 году опубликовали детальное исследование получения полволоконных углеродных мембран на основе полиакрилонитрила. Выбор ПАН в качестве прекурсора при получении углеродных мембран позволяет минимизировать проблему низкой механической прочности углеродной мембраны, так как в процессе пиролиза полиакрилонитрила образуются высокоориентированные термически стабильные структуры, отличающиеся высокой прочностью.

Была разработана методика модификации мембран из полиакрилонитрила путём нагрева мембраны ИК-излучением [9]. Отмечается, что под воздействием ИК-излучения механизм формирования сопряженных структур в полиакрилонитриле не отличается от механизма термических превращений [10]. При этом структурные превращения полиакрилонитрила под воздействием ИК-излучения происходят значительно быстрее по сравнению с традиционными методами температурной обработки [10-11].

В рамках данной работы проведено исследование процесса получения углеродных мембран, путём нагрева исходного субстрата ИК излучением. ИК-нагрев является более эффективным по сравнению с традиционным резистивно-

конвективным нагревом, что способствует более высокой скорости протекания реакций в полимерной матрице.

В ходе работы было проведено исследование по получению полуволоконных мембран из полиакрилонитрила (ПАН) и коммерческих сополимеров акрилонитрила различного состава и молекулярной массы. Образцы полуволоконных мембран были подвергнуты нагреву ИК-излучением в инертной атмосфере при температуре 200-800°C в идентичных условиях обработки. Показано, что в результате обработки происходит усадка образцов, которая усиливается по мере увеличения температуры. Максимальное снижение объёма образцов достигалось при температуре 500°C, составляя 40-60% в зависимости от химической структуры полимера. Снижение размеров образцов связано с развитием процесса пиролиза с образованием связей $C=N$ при увеличении температуры от 200 до 400°C и карбонизацией при 500-700°C.

Одним из следствий усадки в процессе обработки образцов является уменьшение размеров пор. Установлено, что в диапазоне температур 200-300°C происходит уменьшение размеров пор практически всех образцов в 2-3 раза и повышение трансмембранного давления, при котором происходит разрушение образцов. Максимальные значения давления разрыва наблюдались при обработке мембран при температуре 250°C, превышая аналогичный показатель для исходных образцов в 1.5-2 раза.

Как и в случае традиционного конвективного нагрева, при получении углеродных мембран методом ИК-пиролиза важной стадией является предварительная термостабилизация мембран в кислородсодержащей атмосфере. Показано, что под воздействием ИК-излучения достаточная степень термостабилизации достигается за 15 минут обработки, что существенно быстрее, чем при получении углеродных мембран обычными методами. Установлено, что проведение термостабилизации при температуре менее 240°C не позволяет получить полые волокна не подверженные растрескиванию при последующем пиролизе. С другой стороны, увеличение температуры термостабилизации выше 260°C приводило к необратимой деформации мембран в процессе термостабилизации. Варьирование условий получения углеродных мембран показало, что оптимальная скорость нагрева до заданной температуры в процессе термостабилизации не должна превышать 10°C/мин, так как в этом случае волокно достигает оптимальной степени преобразования для последующего пиролиза.

Температура пиролиза, обеспечивающая наилучшие характеристики составила 500°C при времени обработки 2 минуты. Оптимальная скорость нагрева до заданной температуры составила 60°C/мин. Показано, что увеличение времени пиролиза выше 2 минут нежелательно, так как это приводит к снижению характеристик получаемых мембран. По этой же причине предпочтительна высокая скорость нагрева до заданной температуры, что отличает применение ИК-пиролиза от традиционного конвективного нагрева, где скорость нагрева образца стараются максимально замедлить для предотвращения разрушения мембраны.

Благодарность:

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-58-00033 Бел_а и БРФФИ в рамках научного проекта № X20P-185.

Литература:

1. Hamm J.B.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy, 2017, V. 42, №39, P. 24830.
2. Chu Y.H. et al. // J. Membr. Sci. 2018, V. 548, P. 609.
3. Roy S. et al. // J. Porous Mat. 2016, V. 23, №6, P. 1653.
4. He X., Hägg M.B. // J. Membr. Sci., 2011, V. 378, №1-2, P. 1.
5. Saufi S.M., Ismail A.F. // Songklanakarin J. Sci. Technol. 2002, V. 24, P. 843.
6. Xu S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy, 2017, V. 42, №6, P. 3708.
7. Liu J. et al. // Carbon, 2017, V. 123, P. 273.
8. He X. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011, V. 50, №4, P. 2080
9. Юшкин А.А. и др. // Мембр. Мембр. Тех. 2017, Т. 7, №2, С. 125.
10. Renschler C.L., Sylwester A.P., Salgado L.V. // J. Mat. Res. 1989, V. 4, №2. P. 452.
11. Chernikova E.V. et al. // Polym. Sci. B, 2013, V. 55, №1-2, P. 1.

КОМПОЗИТНЫЙ МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ ICEINDIGO ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АРКТИЧЕСКОЙ ОДЕЖДЫ

В.С. Григорьев

ЦПСиПООБ «Экстрим», Москва

ICEINDIGO® это многослойный композитный материал, предназначенный для защиты человека от холода. Мы разработали и используем этот материал для создания одежды, защищающей от самых экстремальных морозов. Помимо защиты от холода ICEINDIGO® обладает рядом уникальных свойств: он функционирует как термос сохраняя тепло внутри, не тонет в воде, эффективно защищает даже во влажном состоянии, скрывает инфракрасное излучение

На создание материала ICEINDIGO® нас вдохновили животные, обитающие в условиях крайнего севера. Они справляются с суровыми условиями обитания каждый день в течение всей жизни. Мы изучили эволюционные приспособления, которые помогают им выживать в такой недружелюбной среде, и использовали некоторые из них в наших разработках.

Основные свойства материала - такие, как ИК-ремиссия и защита от УФ излучения, позаимствованы у полярных медведей. Кожа у медведей чёрная, а шерсть лишена пигментной окраски. При этом шерстинки полые и не идеально ровные. Маленькие бугорки на шерстинках преломляют лучи как линзы. Таким образом, изменяется направление распространения электромагнитных волн видимого и инфракрасного диапазона. Данный процесс называется рассеянием. Он происходит в обоих направлениях, в том числе позволяя сберечь тепло, излучаемое телом.

Свойство ткани уменьшать инфракрасное электромагнитное излучение, испускаемое телом за счёт внутренней энергии, называется ИК ремиссией. Все нагретые в той или иной степени тела излучают инфракрасные лучи. И организм человека не является исключением. Чем выше температура тела, тем больше энергии передаёт оно путём излучения. При этом энергия частично поглощается нагреваемыми телами, а частично отражается.

Одежда и снаряжение, созданные из материала ICEINDIGO®, лучше сохраняет тепло и дает возможность быть менее заметным в приборах ночного видения.

Свойства гидрофобности материала и его уникальная плавучесть заимствованы у Северных оленей. Почти 90% толщины волос Северных оленей занимает сердцевина

с полостями, наполненными воздухом. При этом под густым верхним покровом находится тоже очень густой тонкий извитой пух. Эта особенность строения придает животному также особую плавучесть — северный олень плавает лучше всех оленей.

Основанный на сочетании разных гидрофобных и гидрофильных волокон, материал ICEINDIGO® обладает положительной плавучестью, даже в мокром состоянии. Одежда из такого материала никогда не утонет.

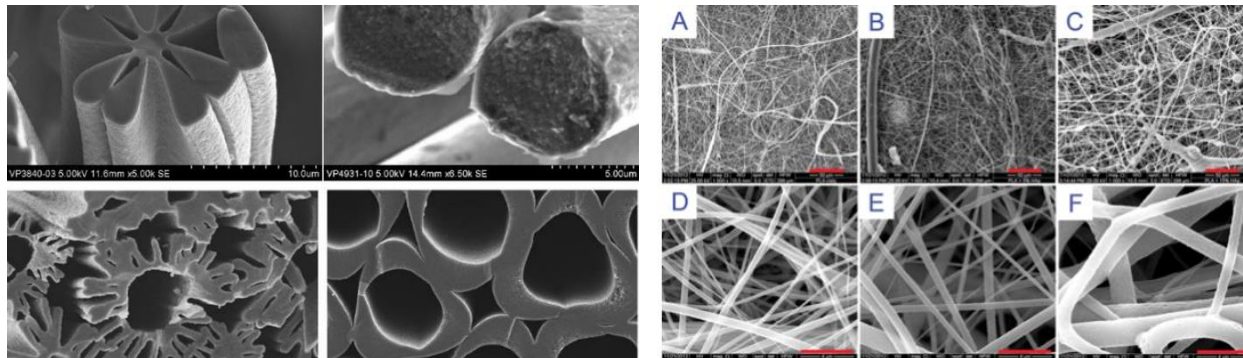


Рис.1 (макросъемка волокон материала)

Еще одним «соавтором» уникальных свойств материала ICEINDIGO® является обитатель Южного полюса – пингвин. У пингвинов имеется хорошо развитая «система теплопередачи». Циркулирующая в плавниках и ногах артериальная кровь отдаёт тепло более холодной венозной крови, оттекающей обратно к телу, таким образом теплопотеря сводится к минимуму. Этот процесс называется «принцип обратного потока».

Аналогичным образом происходит передача тепла воздуху, проникающему в материал через «дышащую» верхнюю ткань.

ПОДРОБНЕЕ О СТРОЕНИИ МАТЕРИАЛА ICEINDIGO®

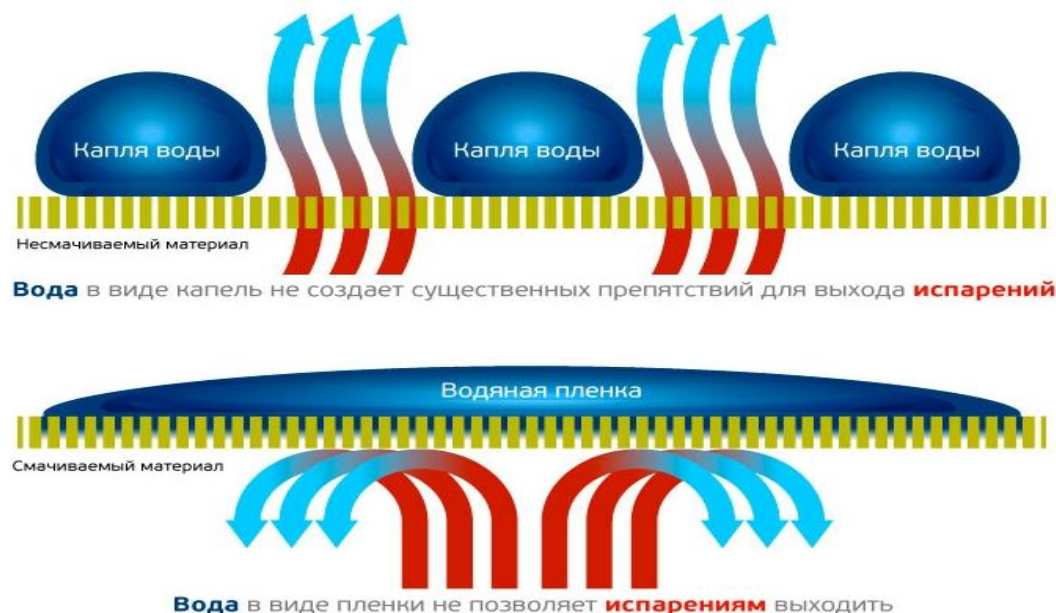
Бионические модели реализованы при помощи новейших Российских разработок. ICEINDIGO® - многослойный композитный материал, который состоит из высокотехнологичных синтетических тканей, в том числе на основе витого термоскрепленного полиэфирного волокна с высоко-ячеистой структурой.

В составе материала два независимых термоизолирующих слоя с различными уровнями влагонасыщения. Они обеспечивают удаление влаги от тела через разделительную мембрану.

В материале ICEINDIGO® мембраны расположены таким образом, чтобы в процессе эксплуатации они были максимально защищены от повреждений как механических, так и химических. Кроме того, мембраны защищены от

ультрафиолетового излучения, которое в высокогорье и полярных условиях особенно сильное.

Внутренняя структура материала ICEINDIGO® позволяет избежать смачивания, обмерзания и иных вариантов блокирования проницаемости мембраны, обеспечивая высокие показатели газо- и паропроницаемости. Рис.2 (паропроницаемость материала)



В процессе газообмена воздух с повышенным содержанием влаги попадает на внутреннюю часть разделительной мембраны и проходит сквозь нее, унося с собой влагу. Кроме того, в этот момент происходит внутренняя рекуперация тепла. Защиту от ускоренных теплопотерь, ветра и воды обеспечивает внешний мембранный газопроницаемый материал.

ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ МАТЕРИАЛА ICEINDIGO®

Изделия из материала ICEINDIGO® неприхотливы в эксплуатации. Удобство и простота обслуживания, компактность хранения тщательно продуманы.

Все изделия из материала ICEINDIGO® можно стирать в домашних условиях бытовыми моющими средствами, многократно сжимать и подвергать вакуумированию без потерь в эксплуатационных качествах.

После 15 машинных стирок материал ICEINDIGO® продолжает выполнять свои термозащитные функции без потерь качества и внутренних повреждений.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ ПУЛЬСИРУЮЩЕМ ТОКЕ

А.А. Титов, В.И. Быков, С.И. Ильина, Л.В. Равичев, В.Я. Логинов,
А.А. Свитцов

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва*

Традиционно, процесс электродиализного разделения проводится при постоянном токе. На данный момент ведутся многочисленные исследования по применению нестационарных токовых режимов в электрохимических процессах, при которых будет достигаться максимальная эффективность при минимальных затратах энергии. При протекании переменного тока наблюдаются различные взаимодействия в растворе, в мембране и вблизи электродов.

Нестационарные токовые режимы нашли применение в промышленности - в 1970-ых годах был реализован реверсивный электродиализ - метод кратковременного использования тока обратной полярности. При этом меняются камеры концентрирования и обессоливания и происходит самоочистка мембран и аппаратов, что позволяет исключить независимый контур промывки.

При использовании пульсирующего тока возникают новые факторы, влияющие на процесс электродиализного разделения. К таким факторам относятся частота и амплитуда пульсирующего тока. Также стоит отметить, что рабочая плотность тока при пульсирующем токе имеет более высокие значения по сравнению с переменным асимметричным током, что увеличивает производительность электродиализной установки. Кроме того, на снижение расхода электроэнергии влияет наличие токовых пауз.

Исследования по применению нестационарных токовых режимов в других электрохимических процессах подтверждают влияние частоты на протекание электрохимических процессов, причем максимальное влияние наблюдалось на резонансных частотах, индивидуальных для каждого иона.

Исследование проводилось на циркуляционной лабораторной электродиализной установке при одинаковых объемных расходах исходного и приемного растворов. Для проведения опытов использовался источник питания постоянного тока и генератор пульсирующего тока. Данный генератор пульсирующего тока состоит из генератора

сигналов, выпрямителя для отсечения отрицательной области, усилителя мощности и двух блоков питания.

Эксперименты проводились на треугольной и прямоугольной формах волны при частотах от 150 до 15000 Гц. Треугольная форма волны имеет равномерно линейно повышающиеся до максимума напряжение и силу тока с последующим снижением до минимума. При прямоугольной форме волны имеются только два возможных состояния – максимальное и минимальное, равные по времени воздействия.

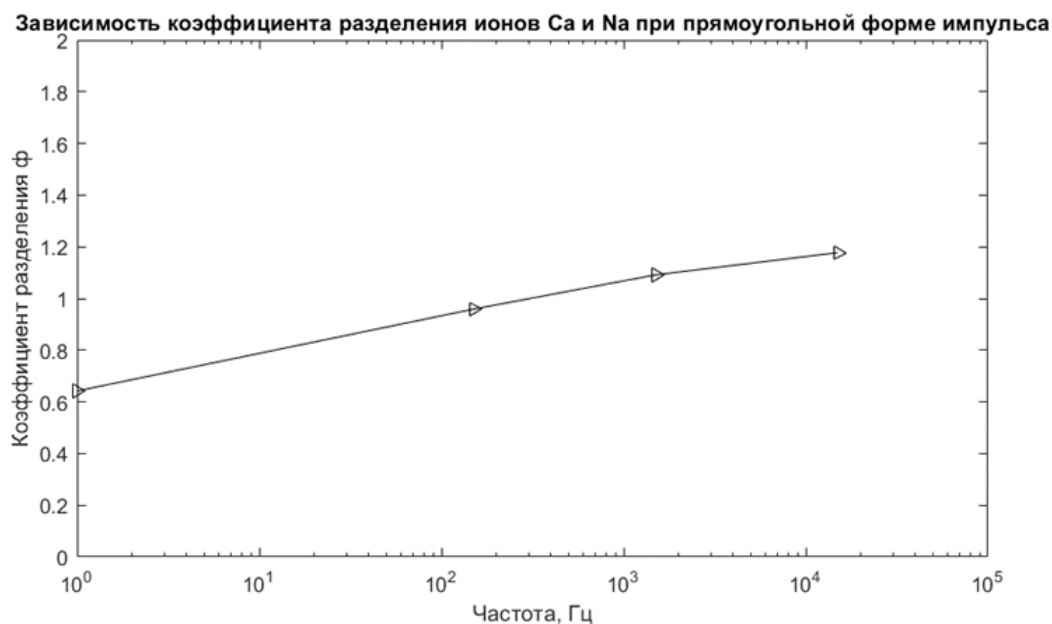


Рис. 1 - Зависимость коэффициента разделения при прямоугольной форме

Были сделаны выводы, что минимальный коэффициент разделения для катионов кальция и натрия наблюдался при постоянном токе. Максимальный коэффициент разделения наблюдался при максимальной частоте (15000 Гц) независимо от формы тока.

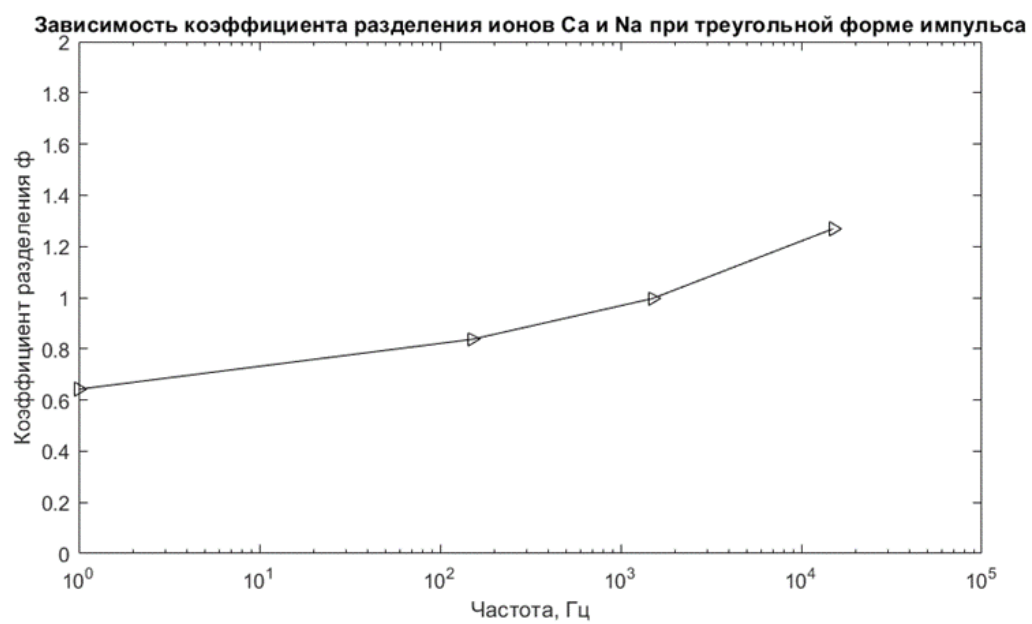


Рис. 2 - Зависимость коэффициента разделения при треугольной форме

ПОЛИМЕРНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И ПИРИДИНИЯ В МЕМБРАННОМ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИИ

К.В. Отвагина¹, А.В. Барыкин¹, А.А. Маслов², М. Е. Атласкина^{1,2},

Д.М. Зарубин^{1,2}, О.В. Казарина¹, А.В. Воротынцев³, И.В. Воротынцев¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

³Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Органические ионные соединения, среди которых ионные жидкости и органические пластические кристаллы, активно изучаются в мембранном газоразделении с целью концентрирования углекислого газа. Это связано, в первую очередь, с высокой сорбционной активностью этих соединений по отношению к «кислым» газам. Однако применение низкомолекулярных соединений имеет свои ограничения: например, при использовании так называемых иммобилизованных мембран, ионные жидкости со временем вытекают из пор, что приводит к потере разделительных свойств мембраны. Переход от низкомолекулярных соединений к их полимерным аналогам исключает эти проблемы. В связи с этим, в последние годы большое внимание уделялось разработке мембранных материалов на основе полимеризованных ионных жидкостей (ПИЖ). Обширные возможности методов модификации полимеров, управления их химическим составом и надмолекулярной структурой, а также большое количество возможных комбинаций органического катиона с различными анионами позволяет подобрать соединение, обладающее максимальной производительностью в отношении конкретной разделительной задачи.

В настоящей работе изучалось влияние состава поликатиона, неорганического противоиона, а также молекулярной массы полимера на газотранспортные свойства мембран. Ряд ПИЖ, содержащих катион 1-метилимидазолия или пиридиния с различными противоионами был получен двумя методами: 1) путем полимер-аналогичных превращений поливинил-4-бензил хлорида (pVBC) и 2) путем свободнорадикальной гомополимеризации соответствующей мономерной ионной жидкости (МИЖ). Схема синтеза ПИЖ представлена на рисунке 1.

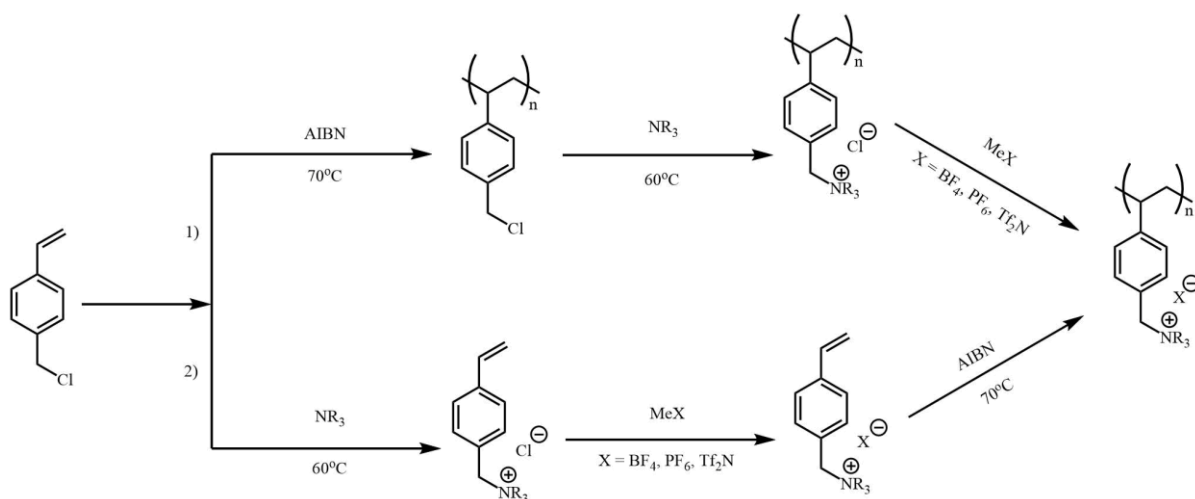


Рисунок 1. Схема синтеза ПИЖ

Полученные ПИЖ были идентифицированы методами ^1H ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии. Молекулярная масса (ММ) и молекулярно-массовое распределение были определены методом гелепроникающей хроматографии. Для ПИЖ, полученных по первому пути синтеза, методом кондуктометрического титрования были определены степень присоединения (СП) с образованием четвертичного амина и степень замещения (СЗ) противоиона после проведения обменных реакций. СП для всех полимеров составила не менее 80%, а СЗ не менее 85%.

Для полученных ПИЖ методом ИК-спектроскопии были изучены особенности сорбции CO_2 с применением уникальной установки: модифицированной приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) (HATR Pike) с возможностью мониторинга насыщения образца *operando in situ*. Установлено, что для этих соединений характерна преимущественно физическая сорбция CO_2 . Методом хроматографического анализа выделяющихся газов при пиролизическом разложении были установлены границы термической стабильности полученных ПИЖ. Температура разложения полимеров составила от 115 до 170 °C.

Композиционные мембранные материалы с селективным слоем на основе синтезированных соединений были получены методом полива на коммерческую пористую подложку УФФК (производство «Владипор», Россия) с последующим испарением растворителя. Плотность мембран была измерена флотационным методом. Сравнение плотности полученных полимеров с исходным нефункционализированным pVBC показало, что ПИЖ имеют более плотную упаковку макроцепей в результате электростатических взаимодействий, и как следствие большую плотность. Уменьшение свободного объема в мембране приводит к уменьшению диффузионной

составляющей проницаемости газов по сравнению с исходным pVBC, что подтвердилось экспериментально в ходе изучения газоразделительных характеристик мембран в процессе транспорта индивидуальных газов (N_2 , CH_4 , CO_2).

Методом Дайнеса-Баррера были определены коэффициент проницаемости и коэффициент диффузии. Были рассчитаны значения коэффициента сорбции и идеальной селективности. Установлено, что ММ влияет на проницаемость ПИЖ: с увеличением ММ коэффициент проницаемости уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Лаборатория ионных соединений, проект № FSSM-2021-0014).

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ



СЕЛЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ ЭЛЕКТРО- БАРОМЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ КАК ЭТАП ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д.Ю. Бутыльский, В.А. Троицкий

Кубанский государственный университет, Краснодар

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) хорошо зарекомендовали себя в качестве накопителей энергии [1]. В настоящее время они широко используются в телефонах, ноутбуках, портативных инструментах и т.д., а их использование в электромобилях неуклонно растет [2]. В результате резкого увеличения производства электромобилей в следующем десятилетии прогнозируется существенное увеличение спроса на кобальт, никель и литий [2, 3], которые являются критически важными элементами для экономического развития.

Литий, в частности, добывают из минеральных пород, концентрированных рассолов и из отработанных ЛИА. Разработка технологий извлечения лития из отработанных ЛИА в основном стимулируется политикой и правилами, согласно которым ЛИА являются отходами второго класса опасности. В отличие от первых двух источников, вторичное производство лития является весьма перспективным благодаря относительно высокой концентрации целевого компонента и отсутствию мешающих компонентов (таких как ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} при извлечении лития из пород и рассолов), концентрация которых многократно превышает концентрацию целевого. С другой стороны, вторичное производство осложняется необходимостью сортировки разных типов литий-ионных батарей и разнообразием их конструкции. В связи с этим процент лития (и других компонентов ЛИА), полученного из вторичных источников все еще низкий. Согласно отчетам, в Австралии (занимает первое место во всемирном производстве лития по статистике за 2021 год [4]), например, только 2% из 3300т использованных в 2016 году батарей было собрано для переработки [5].

На рисунке показаны основные этапы переработки отработанных ЛИА для извлечения лития. Типичный ЛИА NMC содержит около 7% Li, 7% Co, 4% Ni, 5% Mn, 10% Cu, 15% Al, 16 % графита и 36% других материалов, где литий выражается в эквиваленте карбоната лития. Отработанные ЛИА предварительно разряжают, путем погружения в солевой раствор, а затем измельчают и удаляют металлические компоненты. Методами гидрометаллургии (упариванием и химическим осаждением)

получают литиевый концентрат, из которого после фильтрации извлекают карбонат лития.

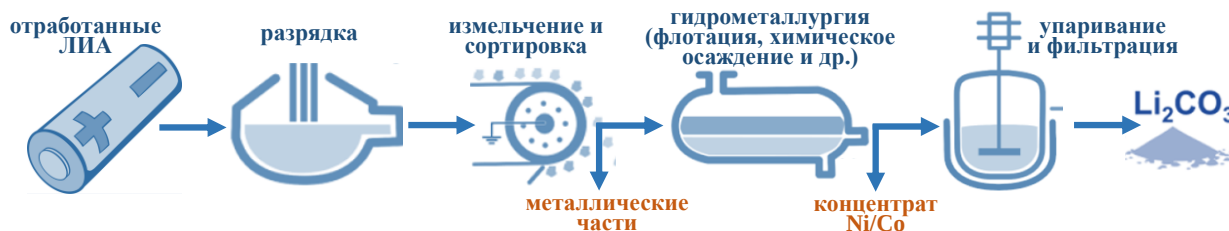


Рис. Упрощенная схема получения Li_2CO_3 из отработанных ЛИА

Как можно заметить, важнейшим этапом переработки ЛИА является селективное отделение лития от многозарядных ионов. Традиционные методы разделения эффективны, однако, их энерго- и ресурсоемкость достаточно велики.

Электро-баромембранный метод разделения может стать частью комбинированной технологии получения лития, так как не требует применения избыточного количества реагентов, а его энергозатраты сопоставимы с классическим электродиализом. Суть метода состоит в разделении ионов в электродиализаторе с использованием трековой мембраны под действием одновременно наложенных градиентов электрического потенциала и давления, при этом градиент давления направлен противоположно потоку разделяемых ионов в электрическом поле. Недавно нами было установлено, что селективность разделения ионов калия и лития ($P_{\text{Li}^+/\text{K}^+} = j_{\text{K}^+\text{Cl}^-}/j_{\text{Li}^+\text{Cl}^-}$) при использовании данного метода может достигать до 50 при сохранении существенного потока калия через трековую мембрану (2.07 ± 0.92 моль/($\text{м}^2 \cdot \text{ч}$)) [6]. Расчеты с использованием разработанной стационарной модели конкурентного переноса ионов через пористую мембрану, основанной на уравнениях материального баланса, а также Нернста-Планка с конвективным слагаемым и уравнением Пуассона, позволяют ожидать для пары $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ аналогичную селективность с потоком отделяемого Ni^{2+} около 0.5 моль/($\text{м}^2 \cdot \text{ч}$).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00178, <https://rscf.ru/project/22-79-00178/>.

Литература:

1. Yang B., Wang J., Cao P., Zhu T., Shu H., Chen J., Zhang J., Zhu J. // J. Energy Storage, 2021, V. 387, № 39, P. 1-26.

2. International Energy Agency, 2021, Global EV Outlook 2021 - Accelerating ambitions despite the pandemic. URL: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/ed5f4484-f556-4110-8c5c-4ede8bcba637/GlobalEVOutlook2021.pdf>
3. International Energy Agency, 2021, Global EV Outlook 2021 - The role of critical minerals in clean energy transitions. URL: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/24d5dfbb-a77a-4647-abcc-667867207f74/TheRoleofCriticalMineralsinCleanEnergyTransitions.pdf>
4. Lithium Statistics and Information, Natl. Miner. Inf. Cent. (2022). URL: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/lithium-statistics-and-information>
5. King S., Boxall N.J., Bhatt A.I., 2018. *Lithium battery recycling in Australia. CSIRO (Australia) Report EP181926*. URL: <https://www.csiro.au/-/media/EF/Files/Lithium-battery-recycling-in-Australia.PDF>
6. Butylskii D. Y., Pismenskaya N.D., Apel P. Yu., Sabbatovskiy K.G., Nikonenko V.V. //Journal of Membrane Science, 2021, Vol. 635, №119449.

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ В ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

Х.Х. Валиев¹, А.Н. Власов, А.В. Дирш², Ю.Н. Карнет¹, А.А. Корнилова³,

Н.С. Снегирева¹

¹*ФГБУН Институт прикладной механики Российской Академии наук, Москва;*

²*ООО «Еврокосмед-Ступино», Москва;* ³*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва.*

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) широко используется при изучении структуры и свойств полимерных фильтрационных мембран [1-2]. Большой интерес представляет также исследование мембран, используемых в иммунохроматографическом анализе (ИХА). В процессе ИХА наблюдается латеральное движение пробы жидкости - воды, растворов, плазмы крови и разнообразных бактерий. Этот способ проведения анализа широко используется для диагностики заболеваний или наблюдения результатов природных катаклизмов (наводнений, эпидемических очагов). ИХА тесты широко применяются как экспресс-метод индикации патогенных бактерий, вирусов COVID – 19, токсинов в окружающей среде и при диагностике инфекционных заболеваний [3-5]. Роль капиллярных явлений в ИХА крайне важна. Только на контроле размеров пор в основной детали - участке мембраны и скорости движения пробы могут быть построены соотношения микро-наноструктура пор – перемещение биологического материала. Однако до сих пор эти взаимодействия при конструировании биосенсоров в ИХА устанавливаются чисто эмпирически. Актуальным является нахождение возможностей теоретического описания таких процессов. В данной работе исследовались нитроцеллюлозные мембраны Millipore (США) серии Hi – Flow Plus HF – 240 и HF – 120 [6]. Производитель не приводит значений диаметров пор этих мембран, ограничиваясь только их гидродинамическими характеристиками. Изучение структуры поверхности мембран нами проведено с помощью СЗМ (атомно-силовой микроскоп easyScan DFM, NanoSurf, Швейцария). Микроскоп работал в динамической моде ДСМ “Intermittent Contact”. Использовались кантилеверы NanoWorld AG (Швейцария) с радиусом закругления зонда порядка 10 нм. Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре. На рис. 1 в качестве примера приведены СЗМ изображения топографии поверхности мембран HF – 240. Слева представлены изображения вида сверху, а справа –

трехмерный вид. В представленных изображениях поверхности мембран светлые области соответствуют полимерной матрице, а темные характеризуют размеры и структуру пор на поверхности мембран. Обработка полученных изображений с помощью программы SPIP (Image Metrology, Дания) позволила определить средний диаметр пор D этих мембран, составляющий порядка 2.5 ± 0.5 мкм для HF – 240 и 4.5 ± 0.5 мкм для HF – 120.

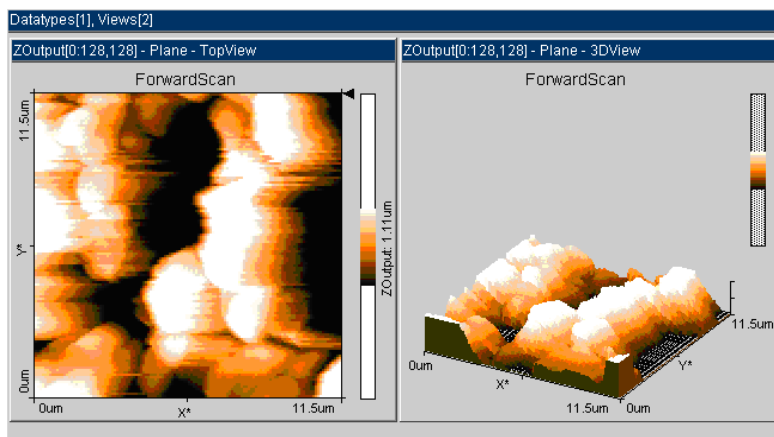


Рис.1. СЗМ изображения поверхности Millipore мембраны HF – 240 для ИХА.
Область сканирования XY = 11.5 x 11.5 мкм.

Полученные данные позволяют провести теоретический анализ наблюдаемых закономерностей движения жидкостей в пористой структуре исследованных мембран. В первом приближении эту структуру можно представить в виде ансамбля извилистых капилляров. Используем уравнение Лукаса — Уошберна [7] для скорости V ламинарного течения жидкости с вязкостью η в капилляре длиной l , радиусом пор $a = D/2$, с контактным углом смачивания θ и поверхностным натяжением жидкости σ :

$$V = \frac{a\sigma\cos\theta}{4\eta l} \quad (1)$$

Для воды при комнатной температуре величины $\sigma = 0.073$ н/м, $\eta = 0.0009$ Па сек. и идеальном смачивании пор $\cos\Theta = 1$. Значение $l = \xi l_0$, где $l_0 = 4$ см – макроскопическое расстояние, измеряемое экспериментально, оцениваем с использованием ξ – типичного параметра извилистости микропор, равным ≈ 3 . В результате получаем хорошее согласие теории с экспериментальными величинами контрольных проверок этих скоростей: $V \approx 0.17$ мм/сек и ≈ 0.34 мм/сек, проведенной на исследованных нами мембранах HF – 240 и HF – 120 соответственно, и с данными фирмы Миллипор по гидродинамическим характеристикам этих мембран. Таким образом, уравнение (1)

объясняет наблюдаемые данные, что открывает возможности теоретического расчета конструкций тест – полосок для иммунохроматографического анализа.

Литература:

1. Ханукаева Д.Ю., Филиппов А.Н., Бильдюкевич А.В. // Мембраны и мембранные технологии, 2014, Т. 4, № 1, С. 37 – 46.
2. Valiev H.H., Zhogin V.A., Karnet Yu.N., Kovalev G.N., Pogorelova L.V., Popov V.V., Snegireva N.S., Shumikhin T.A., Timashev R.R., Yanovsky Yu.G., Yarovitcyn A.V. // J. Phys: Conf. Series. 2007. V. 61. № 1. P. 384 - 388.
3. Мембраны и мембранные технологии (Отв. ред. Ярославский А.Б.). М. Научный мир, 2013. С. 612.
4. Дубяга В.П., Бесфамильный И.Б. // Серия: Критические технологии. Мембраны. 2005, № 3 (27), С. 11 – 16.
5. Дзантиев Б.Б., Жердев А.В., Иммуноаналитические методы. – В кн.: «Биохимические методы анализа» (под ред. Дзантиева Б.Б.). М.: Наука, 2010. С. 303 - 332.
6. www.Millipore.com
7. Brugnara, E. Degasper, C. // Contact Angle, Wettability and Adhesion. (K.L. Mittal Ed.). VSP. Utrecht. 2006. V. 4. P. 143 – 164.

ОКСИД $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ В МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, И.В. Ковалев, А.П. Немудрый

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

630128 Кутателадзе 18, Новосибирск, Россия

Оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП) способны устойчиво существовать в широком диапазоне кислородной стехиометрии 3- δ и при этом обладать высокой ионной проводимостью по кислороду, а также высоко электронной проводимостью. Такие изменения в стехиометрии сопровождаются значительным изменением их физико-химических свойств, в том числе кинетических параметров кислородного обмена. Большие отклонения от стехиометрии и соответствующие изменения электронной структуры, изменения степеней окисления катионов, несомненно, приводят к тому, что термодинамический формализм идеальных растворов вряд ли может быть успешно применен к оксидам.

Перспективность подобных материалов определяется широкими возможностями их использования в качестве мембранных материалов, датчиков кислорода, при каталитической конверсии метана в синтез-газ и электродов для твердооксидных топливных элементов [1]. Однако количество нерешённых инженерных и фундаментальных проблем, пока еще велико, так, например, широкий диапазон стабильности, упрощающий применимость оксидов со смешанной ион-электронной проводимостью в различных условиях, также является фактором, усложняющим понимание механизмов реакций кислородного обмена в оксидах этого типа [2]. В настоящее время в литературе наблюдается большой разброс экспериментальных данных, что, вероятно, связано с отсутствием правильного подхода к получению и анализу кинетических данных, необходимых для формирования представлений о механизме реакции.

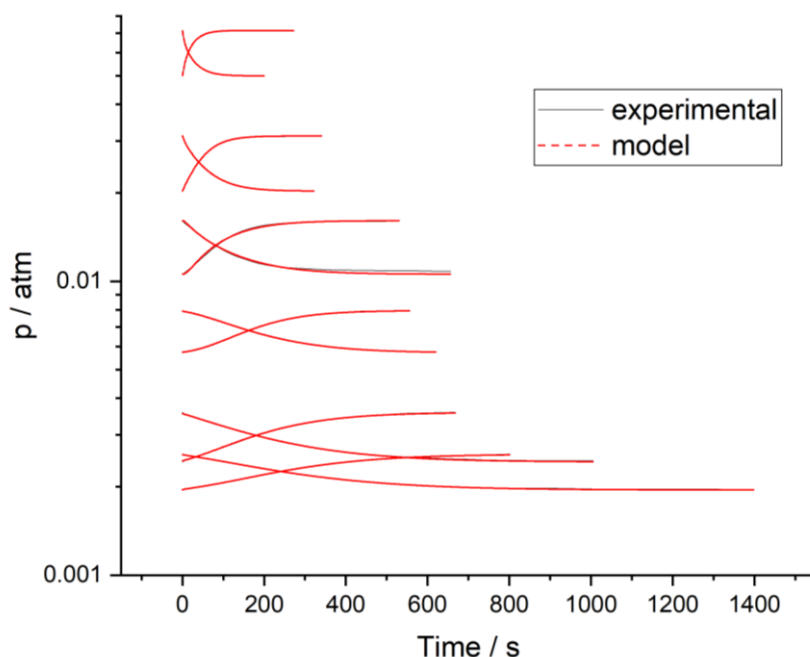


Рисунок 1 – Экспериментальные данные (850°C , $J_{\text{in}} = 50\text{--}100\text{ ml/min}$), полученные с помощью метода РПДК и данные, полученные с помощью модели TIS.

Таким образом, данная работа посвящена изучению кинетических и равновесных характеристик реакций кислородного обмена. Новый метод релаксации парциального давления кислорода (РПДК), а также новая теоретическая модель, разработанная ранее, были использованы для изучения влияния нестехиометрии кислорода на его перенос через плотные образцы цилиндрической формы заданного состава [3]. В качестве объекта был выбран кобальтит стронция, допированный танталом, $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Литература:

- [1] Wang H.H., Tablet C., Schiestel T., Werth S., Caro J. // Catal. Commun. 2006. V. 7. 907-912 p.
- [2] Tan X., Wang Z., Meng B., Meng X., Li K. // J. Membrane Science 2010. V. 352. 189-196 p.
- [3] Starkov I.A., Bychkov S.F., Matvienko A.A., Nemudry A.P. // Physical Chemistry Chemical Physics J. 2014. V. 16. 5527–5535 p.

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАННЫХ МОДУЛЕЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕБИОТИЧЕСКИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

С.А. Евдокимова, Д.Г. Апаркина, С.С. Запасная, Б.А. Кареткин, И.В. Шакир,

В.И. Панфилов

ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И.

Менделеева", Москва

При работе с многокомпонентными растворами, среди которых большое практическое значение имеют экстракты растительного сырья, мембраны с различными порогами отсека по молекулярной массе позволяют эффективно отделить целевой продукт от существенной части балластных веществ.

Значимыми компонентами растительного сырья являются углеводы, среди которых пребиотики – вещества практически не подверженные воздействию пищеварительной системы человека, но избирательно стимулирующие рост полезных бактерий (пробиотиков) в толстом кишечнике и положительно влияющих на здоровье, являются одним из ключевых компонентов функциональных пищевых продуктов. Фруктаны выполняют роль аналогичную крахмалу в таких растениях как топинамбур, цикорий, лопух и ряде других, и широко известны как пребиотики.

Установлено, что углеводы растений, полученные водной экстракцией, могут быть разделены на фракции с различной степенью полимеризации путем осаждения различными концентрациями этанола. При этом полисахариды с более высокой степенью полимеризации (СП) осаждаются меньшими концентрациями этанола, тогда как с повышением концентрации спирта средняя СП осажденной фракции снижается [1]. Полисахариды с высокой степенью полимеризации слабо метаболизируются патогенами, которые не обладают внеклеточными гидролазами. Однако, они доступны для многих видов пробиотиков, в частности, бифидобактерий и некоторых лактобактерий, что обуславливает их значительный пребиотический потенциал [2].

При очистке водных экстрактов клубней топинамбура и корней лопуха от высокомолекулярных примесей и пигментных веществ провели сравнение селективности полупроницаемых мембран УПМ-10, УПМ-20 (полисульфонамидные мембраны) и УАМ-50 (ацетатцеллюлозные мембраны) по пигментным примесям и по полисахаридам, а также производительности по пермеату (содержащему целевой

продукт) и потери целевого продукта. Установлено, что производительность ацетатцеллюлозной мембраны марки УАМ-50 примерно в 6 раз ниже, чем у полисульфонамидных мембран. Более того, ее селективность по пигментным примесям была в 1,3–1,4 раза ниже, а по фруктанам - в 4,3–6,0 раз выше, чем у мембран марки УПМ, даже не смотря на большие размеры пор. Полученные результаты, видимо, обусловлены особенностью взаимодействия компонентов экстракта с материалом мембраны.

Сравнение мембран УПМ-10 и УПМ-20 показывает их незначительное различие по выбранным критериям оценки. Однако, из литературы известно, что мембрана с порогом удержания 10 кДа использовалась для концентрирования высокомолекулярных фракций инулина из артишока [3]. Поэтому нельзя исключать возможность, что мембрана марки УПМ-10 будет частично задерживать фракции фруктанов с высокой молекулярной массой, что делает предпочтительнее мембраны марки УПМ-20.

Для разделения углеводов экстракта на фракции с различной степенью полимеризации [1] проводили осаждение с варьированием концентраций этанола (20%; 32,2%; 50%; 67,8%; 80 %) при температуре 4 °С в течение 4 суток. Осадки отделяли центрифугированием и высушивали на лиофильной сушке. Анализ структуры выделенных фруктанов проводили с помощью ядерного магнитного резонанса ^{13}C -ЯМР в дистиллированной воде с добавлением D_2O . Подтверждено, что полученные фракции содержат не более 5% по СВ неуглеводных примесей.

При анализе спектров ЯМР очищенных от примесей фракций фруктанов из лопуха и топинамбура, а также стандартных образцов инулина (Orafti HSI) и олигофруктозы (ОФ, Orafti P95) учитывали, что химические сдвиги атомов углерода мономеров, находящихся внутри цепи олиго- и полисахаридов, и атомов терминальных мономеров различаются. Химические сдвиги атомов углерода стандартных образцов и экстрактов являются характерными для фруктанов инулинового типа. Полученные спектры фракций фруктанов лопуха по количеству и расположению пиков ближе к спектру коммерческой ОФ, а по интенсивности сигналов занимают промежуточное положение между спектрами стандартных образцов ОФ и инулина высокой степени очистки. Спектры фракций фруктанов топинамбура, осажденных 20% этанолом, оказались ближе к спектру инулина как по количеству и расположению пиков, так и по

интенсивности сигналов. Фруктаны топинамбура осажденные большими концентрациями этанола были ближе к спектру коммерческой ОФ по количеству и расположению пиков, а по интенсивности сигналов занимают промежуточное положение между спектрами стандартных образцов.

Таким образом, полисульфонамидные мембраны УПМ с порогом удержания 20 кДа оказались наиболее эффективными для очистки экстрактов при выделении пребиотических фруктанов инулинового типа из корней лопуха и клубней топинамбура. Результаты ЯМР подтверждают, что экстракты представляют из себя фруктаны различной степени полимеризации. Поскольку фруктаны с большей степенью полимеризации, согласно литературным данным, обладают большим пребиотическим потенциалом, их свободное прохождение через мембраны в процессе очистки является значимым преимуществом для промышленного получения пребиотиков из растительного сырья.

ЯМР исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Литература:

1. Wack M., Blaschek W.// Determination of the structure and degree of polymerisation of fructans from Echinacea purpurea roots. Carbohydrate research, 2006, Т. 341, № 9, С. 1147-1153.
2. Zeaiter Z., Regonesi M.E., Cavini S., Labra M., Sello G., Di Gennaro P.// Extraction and characterization of inulin-type fructans from artichoke wastes and their effect on the growth of intestinal bacteria associated with health. BioMed research international, 2019, Т. 2019, С. 1083952.
3. Lopez-Molina D., Navarro-Martinez M.D., Melgarejo F.R., Hiner A.N.P., Chazarra S., Rodriguez-Lopez J.N.// Molecular properties and prebiotic effect of inulin obtained from artichoke (*Cynara scolymus* L.). Phytochemistry, 2005, Т. 66, № 12, С. 1476–1484.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ЭТИЛЕН-ЭТАН НА ПОЛИМЕРНЫХ ИОННООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ В РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ

Н.А.Жиляева¹, В.С.Прудников², В.А.Тверской³, А.Б.Ярославцев^{1,4}

¹*Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва*

²*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва*

³*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва*

⁴*Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва*

Одной из важных задач в нефтехимии в настоящее время является превращение газа пиролиза в ценные химические продукты, в частности этилен, на основе которого получают этанол, этилбензол, полиэтилен, ацетальдегид и многие другие химические продукты [1]. Основным способом получения этилена является пиролиз, но это энергозатратный процесс и выделение этилена затруднено из-за относительно близких температур кипения этилена и этана.

В промышленности для разделения смеси этилен-этан используют различные методы, такие как низкотемпературная дистилляция, химико-физическая сорбция и мембранные процессы, которые в настоящее время вызывают наибольший интерес. Использование мембран имеет ряд достоинств перед другими методами, в частности позволяет проводить процесс с минимальными энергозатратами [2]. При этом использование обычных пористых мембран вызывает ряд трудностей связанных с близкими размерами пор и строением молекул.

В настоящий момент использование ионообменных мембран на основе сульфополимеров является перспективным в процессе разделения газовых смесей. Они содержат сульфогруппы, которые активно поглощают молекулы воды и в результате гидратации образуется система пор и каналов между ними, содержащая подвижные ионы [3-5]. Противоионы, распределенные вдоль стенок, образуют π -комплекс с этиленом, за счет чего и происходит ионный перенос.

В работе были исследованы сульфокатионитовые мембраны из полиэтилена с привитым сульфированным полистиролом, различающиеся содержанием сульфокислотных групп (время сульфирования хлорсульфоновой кислотой 1-2 часа) в H^+ -форме и их модификаций (Li^+ , Na^+ -формы) в процессе разделения смеси этилен/этан. Степень прививки полистирола составила 103% для обоих образцов. Методом рентгеноспектрального флуоресцентного элементного анализа было

определено содержание серы (4,75% для образца 1 и 5,5% для образца 2). Методом ИК-спектроскопии была подтверждена высокая степень окислительного сульфирования с помощью хлорсульфоновой кислоты, которая, являясь сильным окислителем, предотвращает сшивание полимера.

Изучено влияние показателей процесса (влажность, время сульфирования, форма модификации) на коэффициент проницаемости и селективность по этилену. Модификация мембран производилась обработкой 0,1 Н раствором NaOH или LiOH с получением Li^+ , Na^+ -форм. Соотношении этан/этилен 92:8 об.%, что позволяет смоделировать реальный технологический процесс.

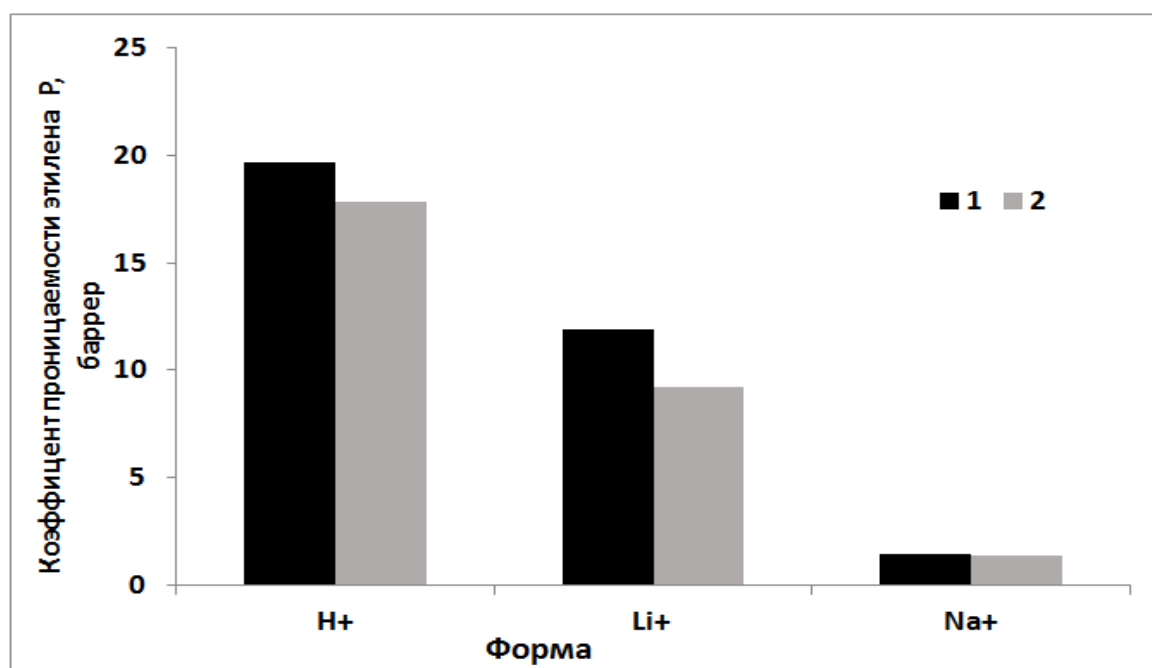


Рисунок 3. Зависимость коэффициента проницаемости (P) этилена для мембран в H^+ , Na^+ и Li^+ формах при относительной влажности равной 65%: 1 – время сульфирования 1 час; 2 – время сульфирования 2 часа.

Установлено, что изменение влажности существенно влияет на показатель проницаемости этилена и достигает максимального значения при 65% для всех форм (рис.1). Показано, что коэффициент проницаемости этилена в модифицированных мембранах значительно снижается, что связано с внедрением на поверхность крупных в сравнении с протоном ионов металла. Полученные результаты подтверждают возможный механизм образования комплекса протона с молекулой этилена в процессе разделения смеси этан/этилен [4].

Литература:

1. *Лаврентьева Т.А., Ишмухамедов Р.Р. // Символ науки, 2021, №4, С.14-17.*
2. *Eldridge R.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. P. 2208.*
3. *Жиляева Н. А., Миронова Е. Ю., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Бондаренко Г.Н., Дьякова М. Г., Шевлякова Н. В., Тверской В. А., Ярославцев А. Б. // Мембраны и мембранные технологии, 2016, № 4, С.382-390.*
4. *Zhilyaeva N., Mironova E., Ermilova M., Orekhova N., Dyakova M., Shevlyakova N., Tverskoy V., Yaroslavtsev A. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 195. P. 170.*
5. *Volkov A.O., Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 254. 117562.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В СМЕШАННОМ ИОН-ЭЛЕКТРОННОМ ПРОВОДНИКЕ СОСТАВА



И. В. Ковалев, Р. Д. Гуськов, В. П. Сивцев, М. П. Попов, С. Ф. Бычков, С. А. Чижик, А.

П. Немудрый

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Оксиды со структурой перовскита общей формулы $\text{ABO}_{3-\delta}$ известны тем, что могут существовать в широком диапазоне стехиометрий $3-\delta$, обладая при этом высокой ион-электронной проводимостью. Подобные свойства данных оксидов позволяют применять их в различных химико-технологических устройствах, таких как: твердооксидные топливные элементы, каталитические мембранные реакторы, кислородные сенсоры и мембраны, установки кислородного сжигания топлива и т.п. [1-5]. Однако на данный момент существует множество нерешенных проблем, как прикладного, так и фундаментального характера, препятствующих широкому внедрению описанных материалов в производство. Одной из таких фундаментальных проблем является неполное понимание механизма реакций кислородного обмена и их корреляция с составом и структурой оксида, что влечет за собой почти полное отсутствие возможности управлять характеристиками таких материалов.

В качестве методов исследования механизма кислородного обмена использовали метод релаксации (неравновесный режим) [6] и метод измерения стационарной проницаемости [7]. Традиционно релаксация рассматривается как способ фундаментального исследования, дающего информацию об эффективной константе скорости поверхностного обмена и коэффициенте диффузии. Проницаемость – как прикладное исследование, характеризующее оксид как кислород-проводящий материал. В обоих случаях процесс составлен из одинаковых химических стадий и результаты должны быть согласованными, однако не всегда результаты эксперимента по проницаемости анализируют для получения тех же констант, что и в релаксационных методах. К тому же часто используют различные эмпирические модели кинетики, ввиду чего получаемые константы трудно сравнивать друг с другом. Это является основной причиной, почему можно найти лишь небольшое число публикаций, где сравнивают результаты проницаемости и релаксации. Более того, не известно ни одной статьи, где сравнивали бы величины констант скорости

поверхностной реакции. Поэтому основной задачей исследования было выбрано именно сравнение скоростей поверхностной реакции при условии использования для анализа экспериментов одинаковой кинетической модели. Традиционно в релаксационном методе используют модель эффективной реакции первого порядка с постоянной константой скорости реакции, так отклонение от равновесия и возникающая движущая сила предполагаются малыми. Однако реально используемые условия даже в релаксационном эксперименте не удовлетворяют полностью этому требованию, тем более в экспериментах с проницаемостью. Более правильно использовать подход нелинейной неравновесной термодинамики. В таком подходе общая скорость реакции равна скорости самой медленной стадии, в то время как остальные стадии находятся в состоянии равновесия. Движущая сила этой стадии однозначно определяется через общую движущую силу и стехиометрический коэффициент

Таким образом, целью данной работы является сравнение скоростей поверхностной реакции кислородного обмена в нестехиометрическом оксиде состава $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$, рассчитанных при использовании данных двух независимых типов кинетического эксперимента: релаксации и проницаемости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30051).

Литература:

1. Sunarso J. et al. // J. Membr. Sci. 2008. V. 320. P. 13.
2. Pei S. et al. // Catal. Lett. 1994. V. 30. P. 201.
3. Ten Elshof J.E., van Hassel B.A., Bouwmeester H.J.M. // Catal. Today. 1995. V. 25. P. 397.
4. Leo A., Liu Sh., Diniz da Costa J.C. // Int. J. Greenh. Gas Con. 2009. V. 3. P. 357.
5. Mahato, N. et al. // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 72. P. 141.
6. Chizhik S. A. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 420. P. 127711.
7. Shubnikova E. V. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 372. P. 251.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕЙСЕРОВ НА МАССОПЕРЕНОС В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

А.В. Коваленко¹, А.М. Узденова², М.Х. Уртенев¹

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар*

²*Карачаево-Черкесский государственный университет имени У.Д. Алиева, Карачаевск*

В электромембранных системах перенос ионов вблизи ионообменных мембран вызывает концентрационную поляризацию, то есть образование диффузионных слоев, что затрудняет массоперенос. Чтобы смягчить эффект концентрационной поляризации и увеличить массоперенос используют спейсеры [1, 2].

С гидродинамической точки зрения спейсеры уменьшают толщину пограничного слоя за счет увеличения перемешивания в глубине раствора и создания нормальной составляющей конвективного переноса, ионы могут достигать мембран быстрее и ток увеличивается [3]. Однако спейсеры значительно увеличивают гидродинамическое сопротивление, и, соответственно, расходы на прокачку раствора. В данной работе впервые проводится теоретическое изучение совместного влияния профилированных спейсеров и электроконвекции на перенос ионов соли в электромембранных системах.

Рассматривается сечение электродиализного канала обессоливания перпендикулярное поверхностям ионообменных мембран. В центре канала размещались системы из трех спейсеров различных форм (рис. 1). Для указанных вариантов геометрии канала были рассчитаны вольтамперные характеристики (ВАХ) на основе базовой математической модели массопереноса в проточном канале обессоливания с учетом развития электроконвекции [4, 5]. На рис. 2 представлены ВАХ, рассчитанные при изменении скачка потенциала от 0 В до 1.8 В.

Как видно из рис. 2 на омическом (линейном) участке (от 0 до 0.15 В) все ВАХ ведут себя одинаково и расположены под одним углом наклона к оси абсцисс вблизи нуля. Область плато имеет разную протяженность. В области плато начинает сказываться различие во влиянии спейсеров, планок и профилей и видна существенная дифференциация в поведении ВАХ. В пределах от 0.2 В до 0.65 В ВАХ, соответствующие спейсерам 2, 3, 5-8 примерно одинаковы с небольшим превышением ВАХ для канала со спейсерами круглой формы сдвинутыми от центра ближе к анионообменной мембране, что соответствует результатам, описанным в работе [6]. В области плато наименьший массоперенос наблюдается в случае пустого канала без

спейсеров (ВАХ 1) и канала со спейсерами круглой формы сдвинутыми вправо к катионообменной мембране (ВАХ 4), которые к тому же имеют самые короткие плато, что означает, что именно в каналах 1 и 4, раньше всех развивается электроконвекция.

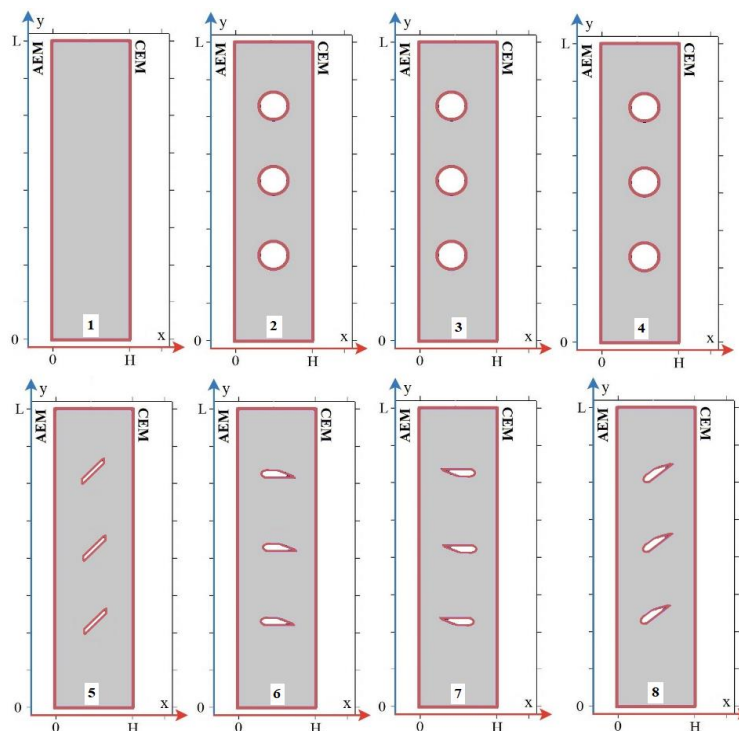


Рисунок 1. Геометрия канала обессоливания, образованного анионо- (АЕМ) и катионообменной мембранами (СЕМ). В канале размещена система спейсеров различной формы: 1 – канал без спейсеров; 2 – круглые спейсеры в центре канала; 3 – круглые спейсеры, сдвинутые к АОМ; 4 – круглые спейсеры, сдвинутые к КОМ; 5 – планки; 6 – профилированные спейсеры хордой вниз; 7 – профилированные спейсеры хордой вверх; 8 – профилированные спейсеры под наклоном 45° .

В области электроконвекции ситуация меняется кардинально. Кривая ВАХ номер 3 имеет самое длинное плато и при далеких запредельных токовых режимах становится ниже всех остальных, т.е. канал с круглыми спейсерами немного сдвинутыми влево к АОМ является самым неэффективным с точки зрения удаления соли из канала обессоливания. Кроме того, кривая ВАХ 4 соответствующая каналу с круглыми спейсерами немного сдвинутыми вправо к КОМ показывает самый быстрый рост. При этом, необходимо отметить, что в области сверхпредельных токовых режимов наилучшие результаты остаются у ВАХ 2, 6 и 7 у каналов со спейсерами круглой формы в центре канала, с профилированными спейсерами хордой вниз и вверх. Также, из рис. 2 видно, что использование планок и профилей, расположенных под наклоном существенно повышает массоперенос по сравнению с пустым каналом,

однако не настолько эффективно, как использование профилированных спейсеров и спейсеров круглой формы, расположенных в центре канала.

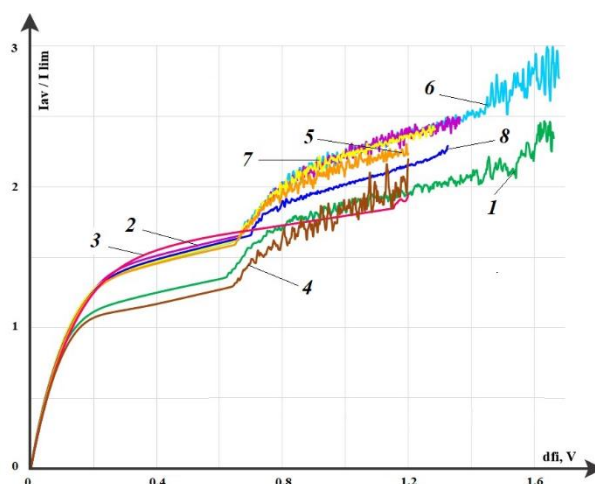


Рисунок 2. ВАХ, соответствующие каналам обессоливания с раствором NaCl с включением разных форм спейсеров, представленных на рис. 1.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-58-12018 ННАО_а «Исследование влияния электроконвекции, диссоциации воды и геометрии спейсеров на электродиализное обессоливание в интенсивных токовых режимах».

Литература:

1. Długołęcki P., Gambier A., Nijmeijer K., Wessling M. // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 6888–6894.
2. Kovalenko A.V., Evdochenko E., Stockmeier F., Köller N., Urtenov M.A.Kh. // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 2131(2). P. 022011.
3. Kovalenko A.V., Wessling M., Nikonenko V.V., Mareev S.A., Moroz I.A., Evdochenko E., Urtenov M. Kh. // J. Membrane Science. 2021. V. 636. 119583
4. Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Sukhinov A.I., Chubyr N.O., Gudza V.A. // XV International Scientific - Technical Conference. 2019. P. 012030. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/680/1/012030>
5. Kovalenko A., Urtenov M. // E3S Web of Conferences. 2020. V. 224, 02010. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202022402010>.
6. Kim B., Choi S., Pham V.S., Kwak Rh., Han J. // J. Membrane Science. 2017. V. 524. P. 280–287.

**СТАЦИОНАРНЫЙ ПЕРЕНОС ИОНОВ СОЛИ В СЕЧЕНИИ КАНАЛА
ОБЕССОЛИВАНИЯ С УЧЕТОМ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ /
РЕКОМБИНАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ ПРИ БОЛЬШИХ СКАЧКАХ
ПОТЕНЦИАЛА**

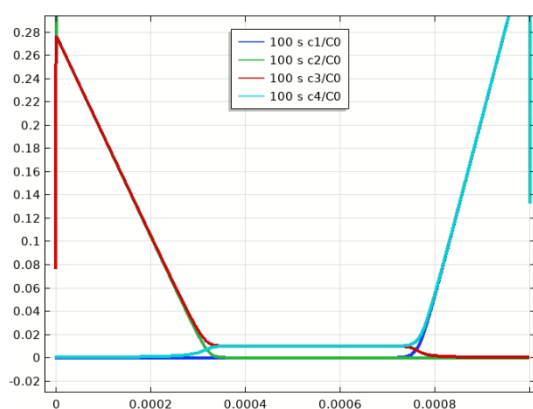
Чубырь Н.О., Коваленко А.В., Гудза И.В., Уртенев М.Х.

Кубанский государственный университет, Краснодар

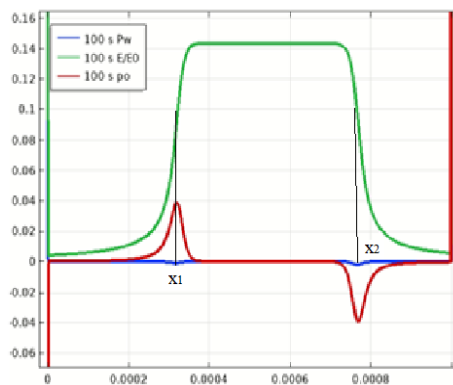
Учет влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды важен для понимания процессов переноса ионов в электромембранных системах, так как появление новых носителей заряда H^+ и OH^- может привести к уменьшению или даже исчезновению пространственного заряда, который лежит в основе других транспортных механизмов, например, электроконвекции. В настоящее время принято считать, что существуют два различных механизма диссоциации воды в электромембранных системах, а именно, каталитический и некаталитический. В данной работе проводится влияние некаталитической реакции на перенос ионов соли.

Анализ численного решения и алгоритм асимптотического решения

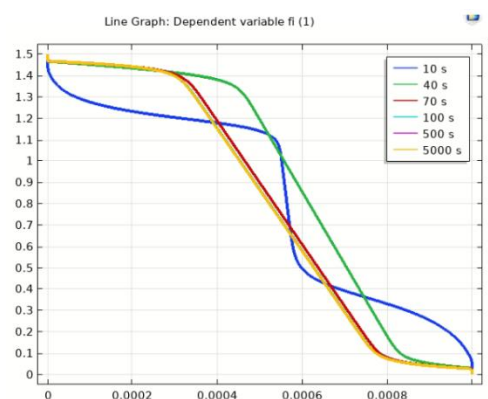
Для численного решения используется метод установления с сочетанием с методом конечных элементов. Было показано, что стационарный режим практически достигается примерно при 100 с. При этом концентрации ионов имеет вид, показанный на рис. 1. Как видно из рисунка 2 графики концентраций имеет четко выделенные пять больших и разных участков изменений. Среди них два погранслоя примыкающих к анионообменной и катионообменной мембране [1], причем в погранслое, примыкающем к анионообменной мембране концентрации ионов Cl^- и водорода H^+ меняются экспоненциально, а концентрации Na^+ и OH^- малы, и наоборот, в погранслое, примыкающем к катионообменной мембране концентрации Na^+ и OH^- меняются экспоненциально, а концентрации ионов Cl^- и водорода H^+ малы. В средней части канала образуется область истощения, где концентрации ионов соли Na^+ и Cl^- малы сами по себе и тем более в сравнении с концентрациями ионов H^+ , OH^- , причем все концентрации практически постоянны.



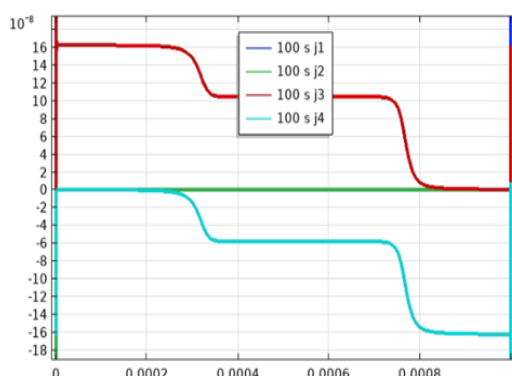
а)



б)



в)



г)

Рисунок 1. Результаты численного решения: а) - графики концентраций при 100 с: синий цвет соответствует концентрациям ионов Na^+ , зеленый – Cl^- , красный – H^+ , голубой – OH^- , б) – графики напряженности электрического поля и плотности заряда, в) – графики потенциала при разных временах, г) – графики потоков

График потенциала также как и графики концентраций имеют такие же 5 участков изменений: погранслои у ионообменных мембран, участки линейного изменения с различными угловыми изменениями. Графики потоков являются кусочно постоянными за исключением погранслоев у ионообменных мембран и двух внутренних погранслоев, где происходит скачок значений потоков, напряженности электрического поля и всплеск плотности заряда.

Исходя из приведенного выше анализа предлагается следующий алгоритм асимптотического решения, основанного на методе сращивания асимптотических решений [2]:

1) решение вырожденной задачи – в областях, где выполняется условие электронейтральности и равновесия, в погранслоях у мембран, во внутренних

погранслоях, 2) сращивание асимптотических разложений (определение постоянных интегрирования и границ областей)

Полученное асимптотическое решение справедливо в широком диапазоне изменения начальной концентрации от 10^{-2} моль/м³ до 10^2 моль/м³, ширине канала Н от 0,1 мм до 10 мм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-58-12018 НННО_а «Исследование влияния электроконвекции, диссоциации воды и геометрии спейсеров на электродиализное обессоливание в интенсивных токовых режимах».

Литература

1. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф. Асимптотические методы в теории сингулярных возмущений. – М., 1990.
2. Чубырь Н.О., Коваленко А.В., Уртенев М.Х. Численные и асимптотические методы анализа переноса 1:1 электролита в мембранных системах / Краснодар, 2018, 106 с.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА ПАРОВЫМ
РИФОРМИНГОМ МЕТАНОЛА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С
МЕМБРАНАМИ ИЗ СПЛАВА Pd-Cu, ОБРАБОТАННЫМИ РАЗЛИЧНЫМИ
МЕТОДАМИ, И КАТАЛИЗАТОРОМ**

Pt-Rh/TiO₂-In₂O₃

Е.Ю. Миронова¹, Л.А. Фарафонова¹, А.И. Донцов², В.М. Иевлев³,

А.Б. Ярославцев^{1, 4}

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской
академии наук, Москва*

² *Воронежский государственный университет, Воронеж*

³ *Московский государственный университет, Москва*

⁴ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук, Москва*

В последнее десятилетие водород рассматривается как один из наиболее перспективных источников энергии. Развитие водородной энергетики и топливных элементов станет в ближайшем будущем основной областью применения водорода [1, 2]. В литературе можно найти многочисленные исследования по производству водорода для топливных элементов, используя кислородсодержащие соединения, например метанол или этанол [3, 4], или углеводороды, такие как природный газ, пропан, бензин и т. д. [5].

Водород, получаемый для низкотемпературных топливных элементов, должен быть высокой чистоты. Проблема очистки водорода может быть решена с использованием мембран на основе сплавов палладия [6]. Их водородопроницаемость во многом определяется поверхностью мембраны и может быть улучшена за счет обработки. Основной целью настоящей работы являлось получение высокочистого водорода паровым риформингом метанола (ПРМ) с использованием палладий-медной мембраны с обработанной различными методами поверхностью в присутствии катализатора Pt-Rh/TiO₂-In₂O₃.

Катализатор Pt-Rh/TiO₂-In₂O₃ был получен последовательным восстановлением прекурсоров металлов (платинохлористоводородной кислоты и хлорида родия III) при комнатной температуре в жидкой фазе с использованием 0,5 М NaBH₄ в качестве восстановителя. Паровой риформинг метанола проводили в мембранном реакторе (МР)

с Pd-Cu (53 ат.%) фольгой толщиной 18-20 мкм в интервале температур 280-400°C. Для фольги Pd-Cu использовались следующие методы очистки поверхности: отжиг при 900°C, ультразвуковая, ионная фотонная обработка (ИФО). Кроме того были исследованы мембраны, оптимизированные по фазовому составу (β -модификация).

При прокатке на поверхности мембраны накапливаются продукты сорбции углерода. Кроме того, на ее поверхности происходит сорбция газов из окружающей среды. Значительная часть поверхности при этом исключается из процесса переноса. Поэтому можно ожидать, что ее очистка может привести к повышению проницаемости, аналогичному нанесению на мембрану поверхностных структур из палладия, существенно повышающих площадь поверхности.

Общий выход водорода для исследованных мембран был практически одинаковым при температурах до 340°C (рис. 1). При более высоких температурах выход водорода был значительно выше для мембраны с оптимизированным фазовым составом. Это определяется тем, что потоки водорода через мембрану при низких температурах очень малы и в первом приближении можно предположить, что он не оказывает существенного влияния на каталитический процесс. В то же время при температурах выше 340°C потоки водорода через мембраны становились значительно выше. Это приводит к значительному смещению термодинамического равновесия для реакторов с мембраной с высокой водородопроницаемостью.

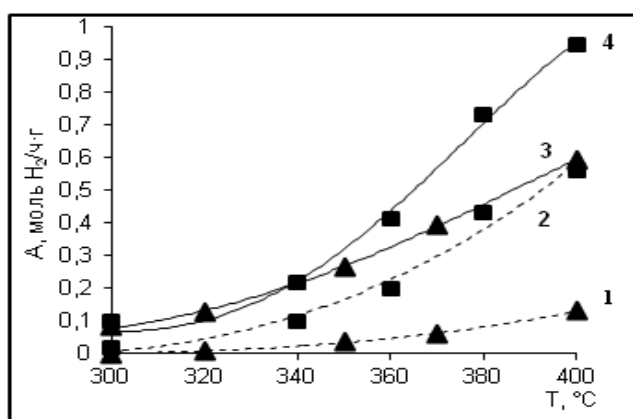


Рисунок 1. Выход водорода при ПРМ в МР на очищенных фольгах: 1, 3 – отжиг 900 °C, УЗ очистка и ИФО; 2, 4 – образец с оптимизированным фазовым составом. Сплошной линией обозначен суммарный выход водорода, а пунктирной – выход водорода в зоне пермеата.

Степень извлечения водорода на образце с оптимизированным фазовым составом достигла 60%, тогда как для фольги, обработанной ультразвуковой очисткой и ИФО, данный параметр не превысил 20% (рис. 2).

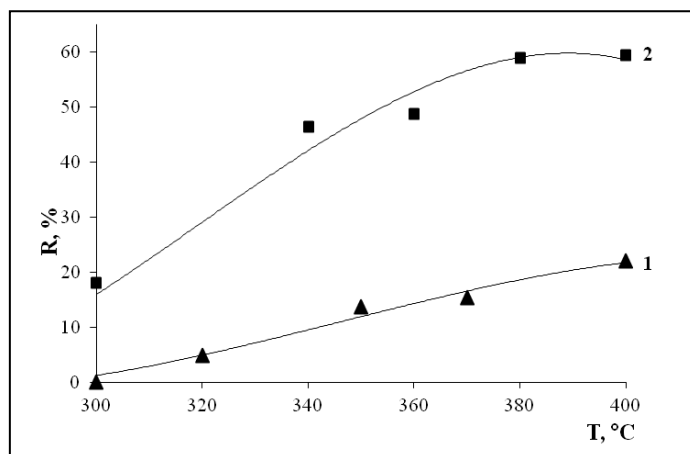


Рисунок 2. Степень извлечения водорода для мембран после очистки: 1 – отжиг 900 °С, УЗ очистка и ИФО; 2 – образец с оптимизированным фазовым составом

Таким образом, наибольшая водородопроницаемость и выход водорода были достигнуты при использовании мембранно-каталитической системы Pt-Rh/TiO₂-In₂O₃ катализатора и мембраны Pd-Cu с оптимизированным фазовым составом.

Литература:

1. *Murmura M.A., Vilardi G. // Energy Convers. Manag. 2021. V. 247. P. 114761.*
2. *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 627-643.*
3. *Nair B.K.R. Harold M.P. // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 6616.*
4. *Mateos-Pedrero C., Silva H., Tanaka D.A., Liguori S., Iulianelli A., Basile A., Mendes A. // Appl Catal B Environ. 2015. V. 174. P. 67.*
5. *Heinzel A., Vogel B., Hubner P. // J. Power Sources. 2002. V. 105. P. 202-207.*
6. *Alent'ev A.Yu., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V., Maksimov A.L., Yaroslavtsev A.B. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. P. 255–273.*

**ОБРАТНООСМОТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА
ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С
ВНУТРИЦИКЛОВЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ**

Т.А. Павлищева, А.В. Десятов

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва*

Ограниченные ресурсы пресной воды совместно с ужесточением экологических требований определяют актуальность вопроса поиска новых, более эффективных методов очистки вод, в частности, поиск способов обессоливания с помощью мембранных технологий.

Высокоминерализованные сточные воды необходимо подвергать тщательной очистке и, исходя из требований безопасности, обессоливаю. Поэтому одной из актуальных задач в наше время является создание и внедрение эффективной технологии очистки минерализованных вод, позволяющую должным образом обессоливать воду и снижать антропогенную нагрузку на окружающую среду.

Среди существующих методов обессоливания минерализованных вод особое внимание уделяется мембранным технологиям, прежде всего, обратному осмосу. Очистка сточных вод методом обратного осмоса не только высоко эффективна, но и оказывает минимально возможное экологическое воздействие на окружающую среду.

Однако, обессоливание высокоминерализованных сточных вод методом обратного осмоса вызывает затруднения из-за вероятности загрязнения обратноосмотической мембраны образованными на ней солевыми отложениями. Это может привести к существенному уменьшению срока службы мембран и повысить эксплуатационные затраты [1]. Увеличить срок службы мембран можно предотвращая процессы осадкообразования на поверхности.

Высаливание сульфатов в процессе обратноосмотического обессоливания может снизить затраты на производство пресной воды, позволяет свести к минимуму проблему утилизации солевых концентратов, а также дает возможность получить вторичный товарный продукт.

Разработана технология глубокой переработки высокоминерализованных

сточных вод завода по утилизации отходов I и II класса опасности с получением высококачественной обессоленной воды и товарного продукта – кристаллического сульфата натрия, путем внутрициклового изогидрической кристаллизации солевого концентрата после обратноосмотической обработки. Краткая технологическая схема представлена на рисунке 1.

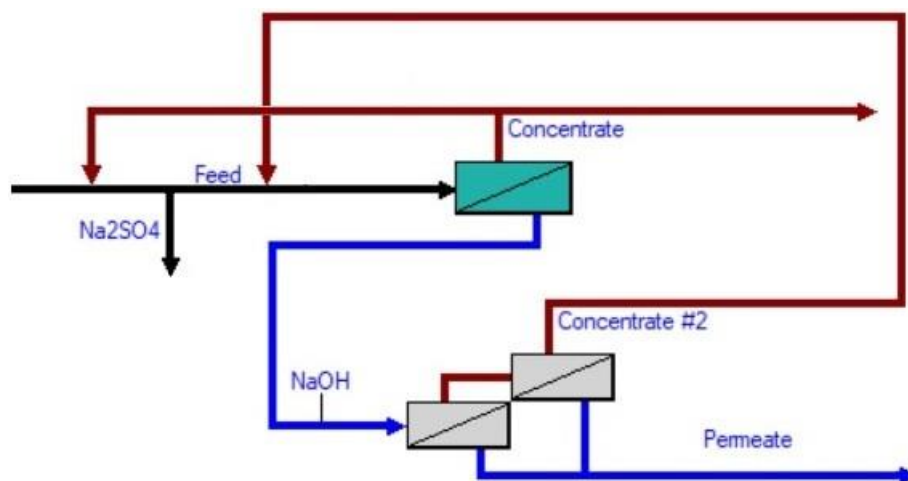


Рис.1. Краткая технологическая схема обратноосмотической очистки сточных вод с выводом мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$).

Разработанная технология кристаллизации мирабилита из водного раствора смеси солей была экспериментально изучена в работе [2]. Согласно расчётной модели полученным экспериментальным данным, из 1 м^3 минерализованных вод с концентрацией сульфата натрия более 100 г/дм^3 может быть получено примерно 57 кг безводного сульфата натрия. Концентрация сульфата натрия в маточном растворе не превышает 48 г/дм^3 .

С помощью программного обеспечения ROSA9 (DOWChemical) спроектирована модель технологического процесса.

Для данной модели было выбрано три варианта высоконапорных мембран: SW30ULE-440i, SW30XLE-440i и SW30XHR-440i, и низконапорная мембрана BW30-2540. Для оценки характеристик изменялось количество высоконапорных мембран от 2 до 8, количество же низконапорных мембран оставалось неизменным – 8 шт на стадию.

Согласно данным, с ростом числа мембран в системе, уменьшается давление поступающей воды и, соответственно, уменьшается электроэнергия, необходимая для создания этого давления. Наименее энергозатратной высоконапорной мембраной

является SW30ULE-440i - не более 16 кВтч/м³ на 6 мембран, наиболее - SW30XHR-440i, до 18,6 кВтч/м³ на те же 6 мембран. При этом пермеат соответствует качеству питьевой воды[3]. Ориентируясь на энергосбережение, которое позволяет снизить стоимость обессоливания, в данном случае рационально использовать мембраны SW30ULE-440i на первой ступени и BW30-4040 на второй.

Литература:

1. K. Karakulski. Production of process water using integrated membrane processes [Текст] / Karakulski, K., Gryta, M., Sasim, M. // Chemical Papers.- 2006.- 60 (6).
2. И.А. Почиталкина. Получение сульфата натрия путём изогидрической кристаллизации при обратноосмотической очистке минерализованных сточных вод и обезвреживании растворов [Текст] / Почиталкина И.А., Десятов А.В., Павлицева Т.А., Сибирякова И.Б., Костанов И.М., Колесников А.В. // Теоретическая и прикладная экология.-2021.- №4- с. 43-49
3. СанПиН 2.1.4.1074-01

НЕЙТРАЛИЗАЦИОННЫЙ ДИАЛИЗ ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ ФЕНИЛАЛАНИНА И ХЛОРИДА НАТРИЯ ПРИ ЕЕ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

М.В. Порожный, А.Э. Козмай, А.А. Мареев, В.В. Гиль

Кубанский государственный университет, Краснодар

Особенно привлекательным для деминерализации, концентрирования, фракционирования амфолитов является применение ионообменных мембран в составе диализных, электродиализных модулей, комбинированных установок с ультрафильтрационными и ионообменными мембранами и других систем, так как позволяет использовать для разделения не только различие в подвижности частиц, но и в знаке и величине их электрического заряда. Особый интерес вызывает метод нейтрализационного диализа (НД) в силу простоты технической реализации и отсутствия необходимости добавления реагентов для контроля pH при переработке амфолит-содержащих растворов. Управлять кинетикой процесса НД можно путем варьирования как свойств мембран (толщина, значение обменной емкости, степень сшивки матрицы, природа функциональных групп), так и параметров процесса (концентрации растворов кислоты, щелочи, амфолит-содержащего раствора в кислотной, щелочной камерах и камере обессоливания, соответственно; скорости прокачки растворов в соответствующих камерах). В данной работе проведено экспериментальное исследование НД смешанного раствора фенилаланина и хлорида натрия при различных концентрациях.

НД проводили в трехкамерной диализной ячейке, состоящей из кислотной и щелочной камер, а также камеры обессоливания, разделенных гомогенными мембранами CSE и ASE (Astom, Япония) (рис. 1). Площадь активной поверхности мембран составляла 2.7 см × 2.7 см, межмембранное расстояние и толщина каждой камеры составляли 0.6 см. Линейная скорость протока растворов в каждой камере составляла 1.5 см·с⁻¹. Через кислотную и щелочную камеры циркулировали 2 л 0.1 н раствора HCl и 2 л 0.1 н раствора NaOH, соответственно. Через камеру обессоливания прокачивали 0.5 л смешанного раствора NaCl и Phe (фенилаланина), содержащего растворенные компоненты в эквимольном соотношении (0.05, 0.02, 0.005 М). Для более полного анализа влияния амфолита в обессоливаемом растворе на закономерности процесса НД проведена серия экспериментов с использованием

индивидуального раствора NaCl различных концентраций (0.05, 0.02, 0.005 М) в качестве обессоливаемого раствора.

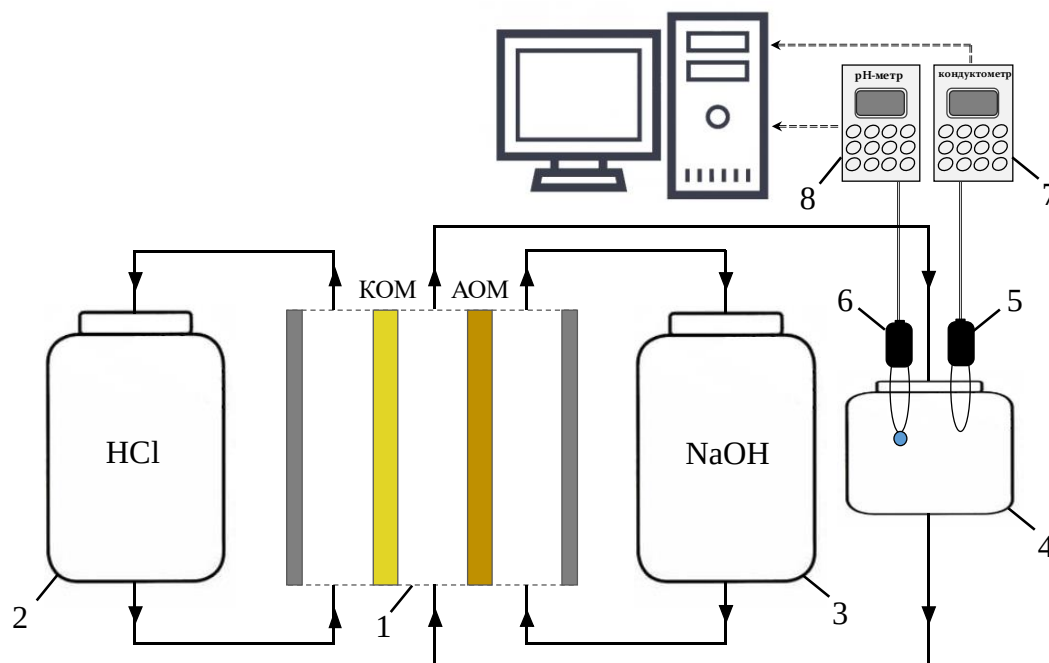


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: трехкамерная диализная ячейка (1), состоящая из камеры обессоливания, кислотной и щелочной камер, разделенных катионообменной мембраной (КОМ) и анионообменной мембраной (АОМ); емкости с кислотой (2), щелочью (3), обессоливаемым раствором (4); кондуктометрический датчик (5); pH-электрод (6); кондуктометр (7) и pH-метр (8), подключенные к ПК.

При всех исследованных концентрациях pH обессоливаемого раствора в ходе процесса смещается в кислотную область. Из-за относительно высокой подвижности ионы H^+ определяют более быстрый обмен с ионами Na^+ через КОМ (по сравнению с обменом OH^-/Cl^- через АОМ) и, попадая в камеру обессоливания, вступают в реакцию протонирования фенилаланина. В результате образуются новые носители положительного заряда и растет градиент концентрации Phe^+ между камерой обессоливания и кислотной камерой. Это стимулирует рост скорости обмена через КОМ и поступление большего количества H^+ в камеру обессоливания, поддерживая избыток этих ионов по сравнению с концентрацией ионов OH^- . Однако, на определенном этапе процесса избыток ионов H^+ к камере обессоливания снижает градиент концентрации этих ионов между кислотной камерой и камерой обессоливания, что приводит к уменьшению скорости обмена через КОМ и

уравнению потоков через КОМ и АОМ. При этом pH обессоливаемого раствора практически не изменяется во времени.

Стоит отметить, что в случае НД смешанного раствора изменения pH обессоливаемого раствора менее выражены по сравнению с индивидуальным раствором NaCl, что обусловлено буферной емкостью фенилаланина, обеспечиваемой реакциями протонирования/депротонирования.

Как показали результаты исследований, скорость уменьшения электропроводности раствора в камере обессоливания в случае смеси NaCl + Phe ниже по сравнению со случаем индивидуального раствора NaCl, что объясняется конкурентным переносом заряженных форм фенилаланина, ионов соли и ионов H^+ и OH^- . Характеризуясь сравнительно низкими коэффициентами диффузии, ионы Phe^+ и Phe^- снижают диффузионный потенциал, приводя к уменьшению скорости обмена и, соответственно, скорости обессоливания.

Проведенные оценки потерь фенилаланина показали, что минимальные потери по окончании процесса НД (24 часа) наблюдались для случая 0.05 М смешанного раствора и составили 5.9 %.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00114, <https://rscf.ru/project/21-79-00114/>.

NIOBIUM DOPED STRONTIUM COBALTITE AS PROMISING MEMBRANE MATERIAL

M.P. Popov, S.A. Chizhik, A.P. Nemudry

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk

Mixed oxides have attracted attention due to their applicability as separation membranes for oxygen production and oxygen sensors. One of these oxides is the nonstoichiometric oxide $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, which has high ionic and electronic conductivity and high catalytic activity in oxygen exchange reactions. Since oxides are used in the high-temperature region at different values of the partial pressure of oxygen, the oxide stoichiometry can vary over a wide range, affecting the crystal and electronic structure of the oxide and its magnetic properties [1], which, in turn, affects the catalytic and transport properties of the oxide. In this regard, of particular interest is the relationship between the electronic structure of the oxide and the thermodynamic characteristics of the oxide. In a number of works, it was shown that the description of the equilibrium properties of cobalt-containing oxides should be considered from the point of view of the metal-like structure of the electron band, the degree of filling of which determines the Fermi level of electrons [2].

A number of perovskite-like oxides with mixed conductivity $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.02$ and 0.05) were chosen as the object of study. A feature of this system is the T -phase discovered for the first time in samples doped with niobium, which leads to the appearance of features in the equilibrium dependences $p\text{O}_2(\delta)$ and, consequently, in the chemical potential of the electrons.

References:

- [1] Petrov A.N. et. al. // Solid State Ionics, 1995, V. 80, P. 189.
- [2] Lankhorst M.H.R. et. al. // J. Solid State Chem., 1997, V. 133, P. 555.

Acknowledgements *The reported study was funded by Russian Science Foundation (Project № 21-79-30051).*

ВОЗМОЖНОСТЬ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ ПЛАЗМОФИЛЬТРОВ ОТЕЧЕСТВЕННЫМ СПИРАЛЬНЫМ ПЛАЗМОФИЛЬТРОМ

А.И. Саркисов

«Научно-производственное предприятие Биотех-М», Москва,

Усовершенствована конструкция и исследованы улучшенные фильтрационные характеристики спирального плазмодифльтра «Гемос-ПФС». Показано, что, увеличив рабочую площадь мембраны до 420 см² (исполнение Н10), спиральный плазмодифiltr может использоваться для плазмодобмена и высокообъемного плазмодифереза наряду с импортными половолоконными плазмодифiltrами.

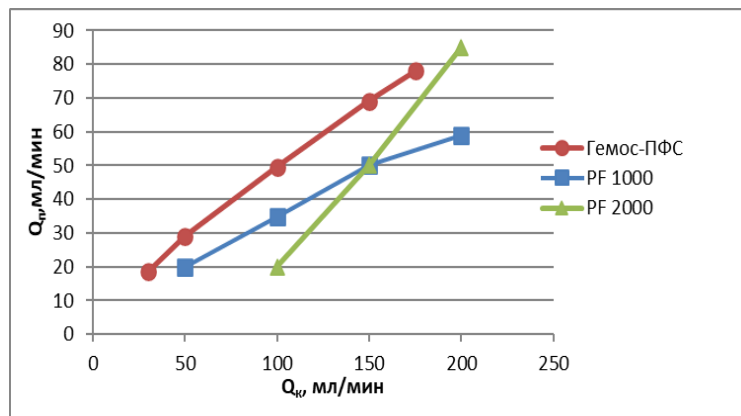
Для лечения ряда тяжелых заболеваний необходимо быстро провести плазмодобмен, когда большой объем плазмы пациента, содержащей патологические субстраты, замещают донорской плазмой. Плазмодобмен проводят, используя импортные высокопроизводительные половолоконные плазмодифiltrы PlasmaFlux (P1dry, P2dry), Haemselect 0,5 H.E.L.P., PF 1000/2000, PlasmaFlo OP-05W и др. на диализных аппаратах, которые обеспечивают высокую объемную скорость (расход) перфузии крови $Q_k = 200 - 300$ мл/мин и выход плазмы $Q_{\Pi} = 2000 - 3000$ мл/час.

Отечественные плазмодифiltrы ПФМ-500/800, ПФМ-01-ТТ на основе трековых мембран не предназначены для плазмодобмена, т.к. в силу своей конструкции и используемых мембран работают при скоростях перфузии крови до 50 – 60 мл/мин.

Исследования, проведенные «НПП Биотех-М» в клиниках, показали, что с увеличением рабочей площади мембраны МФФК-3Г до $S_p - 420$ см² (исполнение Н10) за счет увеличения длины модуля при сохранении его диаметра спиральный плазмодифiltr приобретает фильтрационные характеристики, необходимые для плазмодобмена, и потенциально может заместить импортные половолоконные плазмодифiltrы. Плазмодифiltr «Гемос-ПФС», снабдив большими коннекторами 1½ DIN по ISO 594-2, присоединяли к магистралям различных диализных аппаратов: Multifiltrate, PrismaFlex, Octo-Nova, Innova Hospital, Aquarius и др. Для сравнения были выбраны типовые половолоконные плазмодифiltrы PF 1000/2000 (Швеция), обладающие высокими фильтрационными характеристиками. Параметры крови и гемодинамики в экспериментах с плазмодифiltrом «Гемос-ПФС» были такие же, как указаны в паспортах плазмодифiltrов PF 1000/2000. Результаты исследований

представлены в виде графиков на рис. 1. Для «Гемос-ПФС» - экспериментальные результаты, для PF 1000/2000 – паспортные данные.

Рис. 1. Сравнение производительности фильтрации плазмы плазмофильтрами «Гемос-ПФС Н10» (Россия) и PF 1000/2000 (Швеция).



Характеристики плазмофильтров систематизированы в таблице.

Таблица. Сравнительные характеристики плазмофильтров

Наименование	Гемос-ПФС, Н10	PF 1000	PF 2000
Страна происхождения	Россия	Швеция	
Конструкция	Спиральная	Половолоконная	
Площадь мембраны, см ²	420	1000	2000
Объем заполнения кровью, мл	7	23	41
Минимальная/максимальная скорость кровотока, мл/мин	30/200	50/180	100/250
Поток плазмы в % от потока крови	35-45	30-40	35-45
Максимальное ТМД, мм рт. ст.	250	190	193

Удельная производительность фильтрации плазмы, как следует из таблицы, у мембраны МФФК-3Г спирального плазмофильтра «Гемос-ПФС, Н10» в 2,5 раза выше, чем у мембраны ПЭС половолоконных плазмофильтров PF 1000/2000. Обусловлено это тем, что поверхностная пористость 80%, средний размер пор 0,45 мкм – больше, а краевой угол смачивания 38° – меньше у МФФК-3Г, чем у ПЭС. Так, характерный размер вытянутых в силу способа образования пор в полых волокнах не превышает 0,3 мкм. Если поры больше, то эритроциты (6-8 мкм), деформируясь, проникают через мембрану в плазму. Гидрофильность МФФК-3Г выше, чем у ПЭС и позволяет использовать меньше антикоагулянта. Кроме того, производитель плазмофильтров PF 1000/2000 не рекомендует работать при скоростях перфузии крови меньше 50 и 100

мл/мин соответственно, при которых плазмофильтры быстро тромбируются. Плазмофильтр «Гемос-ПФС, Н10» устойчиво работает при перфузии крови с объемной скоростью от 30 мл/мин, имеет минимальный объем заполнения кровью – 7 мл и, в силу этого, применим у детей и взрослых пациентов.

Таким образом, плазмофильтр «Гемос-ПФС, Н10» превосходит плазмофильтр PF 1000 во всем диапазоне допустимых скоростей перфузии крови Q_k (график рис. 1). Сравним с PF 2000 при $100 \leq Q_k \leq 200$ мл/мин, но уступает в диапазоне $200 \leq Q_k \leq 250$ мл/мин, который редко используют в клинической практике.

Результаты пострегистрационных клинических исследований спирального плазмофильтра «Гемос-ПФС, Н10» с увеличенной площадью мембраны позволили создать OEM производство, получить европейский сертификат качества CE и поставлять плазмофильтр в Турцию. Спиральный плазмофильтр используют для обменного плазмафереза, наряду с полволоконными плазмофильтрами (рис. 2).

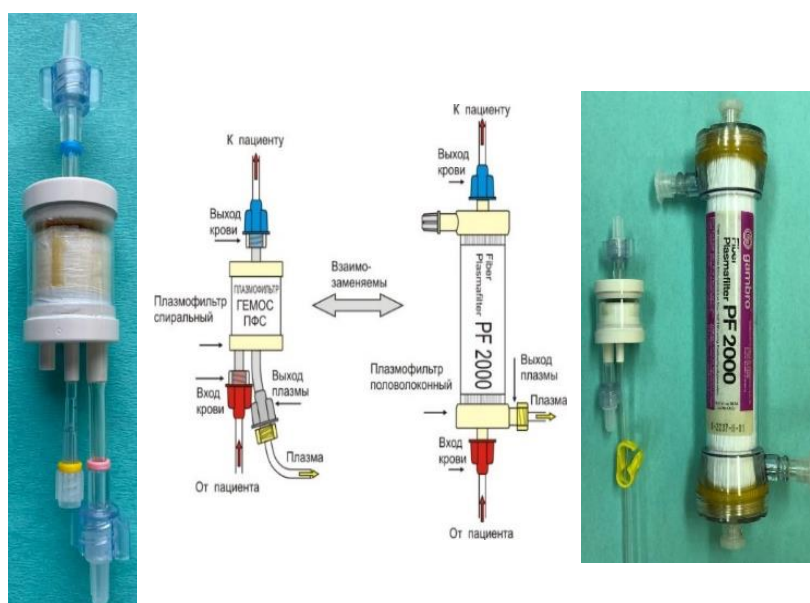


Рис. 2. Плазмофильтр «Гемос-ПФС» (слева), сравнение с плазмофильтром PF 2000 (справа), схема взаимозаменяемости – в центре.

В случае ограничения поставок из-за рубежа полволоконных плазмофильтров спиральный плазмофильтр «Гемос-ПФС», исполнение Н10 может служить импортозамещающей альтернативой.

ИМПУЛЬСНЫЕ РЕЖИМЫ МИКРОФИЛЬТРАЦИИ ПЛАЗМЫ - ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

А.И. Саркисов

«Научно- производственное предприятие Биотех-М», Москва

Плазму крови для донорских или лечебных целей часто получают баромембранной микрофильтрацией крови в плазмофилт্রে (плазмаферез). Различные по конструкции плазмофилтры: плоскостные, полуволоконные, спиральные, встраивают в одноразовый экстракорпоральный контур (ЭК), соединяемый с веной. Конструкция ЭК и параметры перфузии крови подбирают так, чтобы безопасно для донора или пациента можно было длительно, производительно и высокоселективно разделять кровь на плазму и клетки. При этом необходимо на приемлемом уровне удерживать концентрационную поляризацию (КП), неизбежно снижающую выход плазмы.

Эффективный метод снижения КП - пульсации давления и потока крови в ЭК. Разработан 1-игольный и 2-игольный ЭК, содержащий пульсовый насос (рис.1 и 2). На рис. 3 для сравнения приведена схема стандартного ЭК.

Состав ЭК: пульсовый насос создает пульсирующий ток крови, а роликовый - постоянный поток - 1, спиральный плазмофилтър - 2, воздушная ловушка - 3, контейнер для сбора плазмы - 4, обратный клапан - 5. Линии отбора и возврата крови объединены тройником (рис. 1). T_c - длительность фазы давления в ЭК. Кровь нагнетают в контур, сжимая упругую камеру насоса. Плазма фильтруется. Одновременно в вену возвращается деплазмированная кровь. T_d - длительность фазы разрежения насоса, когда происходит отбор крови из вены и введение антикоагулянта в распрямляющуюся камеру насоса. В это время плазма не фильтруется.

Параметры экспериментов: Плазмофилтър спиральный «Гемос-ПФС», исполнение Н12. Мембрана МФФК-3Г (S_p - 340 см) производства НТЦ «Владипор». ЭК с пульсовым насосом объемом 5 мл, создающим за счет собственной упругости постоянное разрежение - 100 мм рт.ст. и плазмофилтром (рис.1 и 2) устанавливали в аппарат для плазмафереза «Гемос-ПФ», а ЭК (рис. 3) - в роликовый насос Н1.

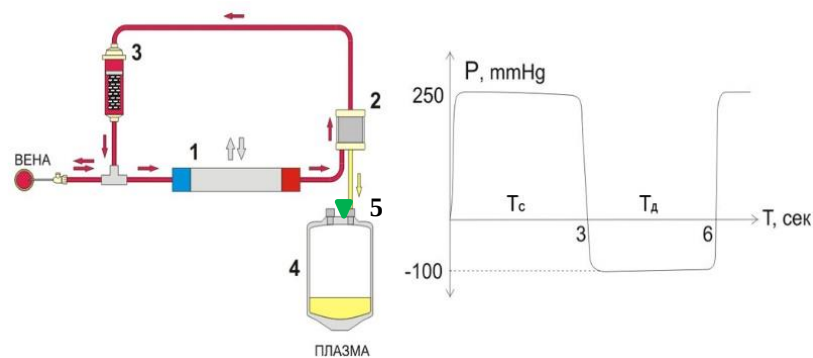


Рис. 1. Схема 1-игольного петлевого ЭК с пульсовым насосом.

Справа (рис. 1 - 3) – графики изменения давления крови над мембраной.

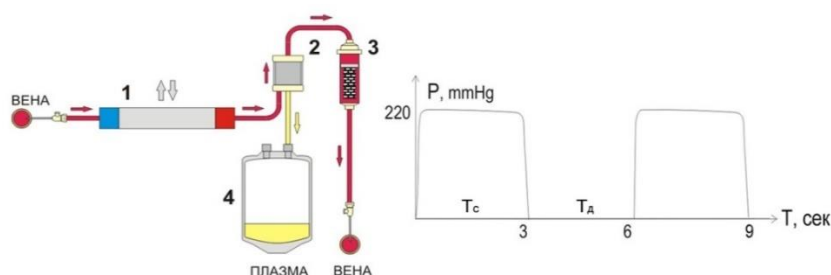


Рис.2. Схема 2-игольного линейного ЭК с пульсовым насосом.

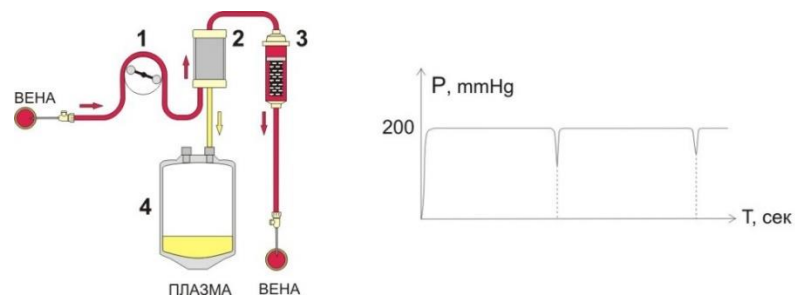


Рис. 3. Схема 2-игольного стандартного ЭК с роликовым насосом.

Количество экспериментов с кровью пациентов ($n = 9$). Гематокрит в диапазоне $40\% \leq Ht \leq 48\%$. Антикоагулянт – 4% раствор NaCit в соотношении с кровью 1:12. Поток крови был равен в среднем 50 мл/мин. Потока плазмы измеряли по завершении процессов установления. Отклонение измеренных значений параметров от средних величин – не более 10%. Результаты экспериментов представлены на рис. 4.

Соотношение потоков плазмы Q_p в экспериментах с различными ЭК: $Q_p^1/Q_p^2/Q_p^3=16,4/13,6/12,3$ мл/мин. При этом оптимальная частота пульсаций насоса была равна 10 ± 2 цикла/мин, а $T_c = T_d = 3$ сек. Предельные давления в контурах крови: $P_1/ P_2/ P_3 = 250/220/200$ мм рт. ст., выше которых эритроциты через поры мембраны 0,45 мкм проникают в плазму, ухудшая ее качество. Эффективность плазмофильтрации существенно зависит от использованной схемы разделения. При пульсирующем потоке

в 1-игольном ЭК выход плазмы на 20,5 % больше, чем при пульсирующем потоке в 2-игольном ЭК и на 33 %, чем при постоянном потоке. Поток плазмы в 1-игольном ЭК составил 32,8% от потока крови, а гематокрит, возвращаемой в организм сконцентрированной крови, достигал 70-75% и не вызывал значимого повреждение клеток. Гемолиз – менее 1 мл/час.

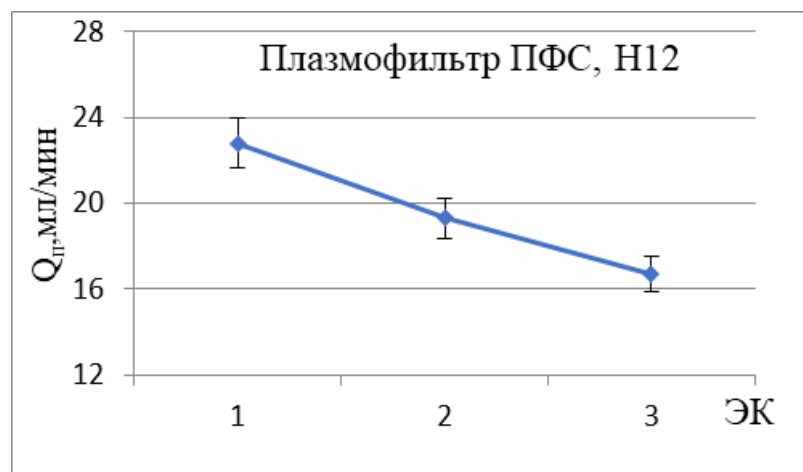


Рис. 4. Средний ($n = 8$) поток плазмы Q_p в зависимости от вида ЭК (рис. 1 – 3).

Механизм этого явления связан с различным характером воздействия пульсирующих потоков и давлений крови на степень концентрации клеток у поверхности мембраны. В ЭК (рис.1) разрежение (с потерями) передается через тройник на селективную поверхность мембраны и вызывает ограниченный клапаном небольшой обратный ток плазмы, который в каждом цикле частично разрушает КП. Клетки приподнимаются над мембраной и уносятся набегающим потоком следующего цикла. В ЭК (рис. 2 и 3) обратный ток плазмы не возникает.

Таким образом, 1-игольный ЭК с пульсовым насосом и плазмофильтром «Гемос-ПФС, Н12» обладает конструктивной возможностью для снижения КП и повышения выхода плазмы. Разработанный ЭК производится серийно для комплектации аппаратов плазмафереза «Гемос-ПФ». Проводя плазмаферез, поддерживают экспериментально найденные оптимальные параметры пульсаций потока крови.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ НА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАРБОНАТ-ИОНАМИ

И.Н. Фадейкина^{1,2}, Е.В. Андреев¹, О.В. Криставчук¹, В.В. Трофимов¹, П.Ю.

Апель¹

¹*Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна*

²*Государственный университет «Дубна», г. Дубна*

Создание новых наноструктурированных композиционных материалов на основе трековых мембран является важной и востребованной областью химии и материаловедения. Наночастицы многих металлов, в том числе серебра, используют для изготовления сенсоров, работающих на основе гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. Спектроскопия ГКР применяется для обнаружения биологических объектов (белков, бактерий, вирусов) за счет явления плазмонного резонанса при котором происходит усиление сигнала комбинационного рассеяния, что и обеспечивается наночастицами металла. Использовать такие наночастицы можно в растворе, но более удобным способом можно считать формирование нанорельефа на подложке, например, на пористой мембране.

Одна из главных проблем при изготовлении композитов из трековой мембраны (ТМ) и наночастиц – обеспечение надежного и равномерного нанесения частиц на поверхность. Для решения этой задачи в данной работе получали наночастицы серебра (НЧС), поверхность которых была в процессе синтеза модифицирована карбонат-ионами. Исследование таких НЧС показало, что они обладают хорошей стабильностью, в спектрах поглощения наблюдается симметричный и высокоинтенсивный пик плазмонного резонанса при длине волны вблизи 400 нм, что свидетельствует о высокой концентрации частиц в растворе и узком распределении по размерам.

Наличие отрицательно заряженной карбонатной оболочки обеспечивает сорбцию наночастиц серебра на трековой мембране, модифицированной полиэтиленмином (ПЭИ), создающим положительный заряд на ТМ. Карбонатная оболочка наночастиц нетоксична, получение отличается простотой, не увеличивает существенно размеры, что является важной характеристикой для применения в качестве материала для сенсоров.

Электроискровой метод, которым получали НЧС, и основные подходы к иммобилизации НЧС на ТМ описаны в работе [1]. Для синтеза применяли систему с двумя серебряными электродами с межэлектродным расстоянием ~ 100 мкм, один из которых вращался относительно другого в жидкой среде. Схема установки представлена в работе [2]. Наночастицы серебра формируются при протекании импульсного искрового разряда между электродами.

Для синтеза НЧС в качестве рабочей среды была использована деминерализованная (ДМ) вода и серия растворов на основе деионизованной воды с различным содержанием карбонат-ионов - 0.010, 0.050 и 0.075 г/л. Использование добавки карбонат-ионов способствует росту отрицательного значения дзета-потенциала с -24 до -52 мВ, что положительно сказывается как на стабильности НЧС, так и на их адсорбции на ТМ.

Полученные НЧС использовали для иммобилизации на поверхности ТМ. Была выбрана трековая мембрана на основе полиэтилентерефталата с диаметром пор $d=0,3$ мкм, толщиной 19 мкм, плотностью пор $2,7 \cdot 10^8$ см⁻². Модификация данной мембраны проводилась при помощи полиэтиленimina по методике, представленной в работе [1]. Адсорбцию наночастиц проводили путем однократной фильтрации коллоидного раствора НЧС объемом 50 мл через модифицированную мембрану.

Микрофотографии образцов ТМ получали на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8020 с использованием детектора вторичных электронов. На образцы предварительно был напылён проводящий слой Pt/Pd толщиной 5 нм. Микрофотографии образцов ТМ с осажденными НЧС, полученными с добавлением стабилизатора и без него, представлены на рисунке 1.

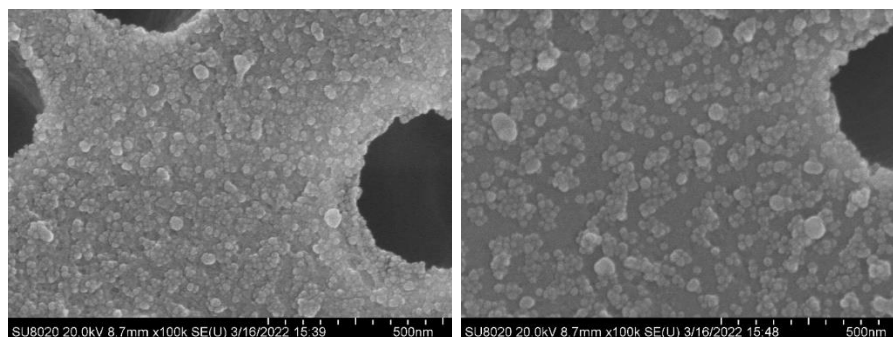


Рисунок 1 –Микрофотографии ТМ с осажденными НЧС, синтезированными с добавлением стабилизатора K_2CO_3 с концентрацией 0,050 г/л (слева) и синтезированными на основе ДМ воды без стабилизатора (справа), полученные при помощи РЭМ.

НЧС, полученные с использованием карбонат-ионов, образуют сплошной слой на поверхности ТМ. НЧС, полученные в ДМ воде без использования карбонат-ионов, образуют островковое покрытие, сквозь которое можно увидеть поверхность ТМ.

Использование карбонат-ионов в растворе на основе деионизованной воды позволяет получить стабильные наночастицы серебра при использовании электроискрового метода. Формирование двойного электрического слоя и наличие значительного дзета-потенциала на поверхности частиц делает их более устойчивыми по сравнению с вариантом использования воды без добавок. Наличие карбонатной оболочки не мешает получению эффекта плазмонного резонанса наночастиц серебра, что позволит их использовать для модификации трековых мембран с целью получения эффекта ГКР света в дальнейшем.

Литература:

1. *Криставчук О.В., Никифоров И. В., Кукушкин В. И., Нечаев А. Н., Апель П. Ю.* // Коллоидный журнал, 2017, Т. 79, № 5, С. 596–605.
2. *Остроухов Н.Н., Тянгинский А.Ю., Слепцов В.В., Церулев М.В.* // Физика и химия обработки материалов, 2013, №1, С.77-82.

МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА РАСТВОРАМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.Л. Яскевич, В.П. Касперчик, А.В. Бильдюкевич

ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», г. Минск

Широкое применение мембранных методов разделения в различных областях – энергетике, медицине, биотехнологии, пищевой промышленности – способствует разработке мембран с требуемыми характеристиками, при этом используются как новые полимерные материалы, так и модификация уже известных различными физико-химическими методами [1].

В данной работе исследован процесс модификации ультрафильтрационных мембран из полиэфирсульфона производства компании РМ-Нанотех (Россия), дополнительно исследованы мембраны из полиэфирсульфона производства Microdyn-Nadir (Германия), характеристики мембран приведены в таблице 1. Мембранный перенос исследовали на ультрафильтрационной ячейке с радиальным перемешиванием УФЯ-67 (Россия). Рабочее давление в системе создавали при помощи сжатого азота и контролировали образцовым манометром.

Таблица 1. Транспортные характеристики исходных мембран

Марка мембраны	НММП*, кДа	J ₀ , л(м ² ч), P=0,1 МПа	R, %		
			ПВП К 15	ПВП К 30	ПЭГ 1000
Nadir UP	5	12-15	92-95	>98	27-30
	10	85-100	77-80	>95	5-7
	20	150-180	37-42	84-87	<2
УРМ Нанотех	20	120-170	35-40	83-85	4-6
	50	200-260	25-30	73-75	<2

* Данные производителей

Как ранее было показано для ультрафильтрационных мембран из полиамида и полисульфона, модификация поверхности мембран растворами полиэлектролитов позволяет получить композитные мембраны с узким распределением пор по размерам, повышенной гидрофильностью поверхности, устойчивостью к загрязнению фильтруемыми веществами [2, 3]. Подбор модифицирующих агентов и условий

обработки мембранной матрицы позволяет тонко регулировать свойства получаемых композитных мембран.

Процесс модификации мембран УРМ заключался в формировании дополнительных селективных слоев на их поверхности при обработке разбавленными водными растворами полиэлектролитов (0,1-10 мг-экв/л) в динамическом режиме. В качестве модифицирующих агентов использованы поли-[N, (2-аминоэтил) акриламид] (ПАЭАА) и лигносульфоновые кислоты (ЛС-Н), в качестве сшивающего агента - глутаровый альдегид (ГА). Транспортные свойства модифицированных мембран приведены в таблице 2.

Таблица 2. Транспортные характеристики модифицированных мембран

Марка исходной мембраны	Способ модификации	J, л(м ² ч), P=0,1 МПа	R, %	
			ПВП К 15	ПЭГ 1000
УРМ-20	ГА, ПАЭАА	4-6	92-95	78-81
УРМ-50	ГА, ПАЭАА	20-25	90-92	65-70
	ГА, ПАЭАА, ЛС-Н	8-12	95-97	85-90

Как видно из таблицы 2, формирование дополнительного селективного слоя из ПАЭАА на мембранах УРМ-20 приводит к значительному повышению их задерживающей способности и снижению проницаемости. При таком же способе модификации на мембране УРМ-50 образуется композитная структура с сопоставимыми значениями коэффициента задержания по ПВП К 15, но с большей проницаемостью. При формировании полиэлектролитного комплекса ПАЭАА – ЛС-Н на УРМ-50 образуется наиболее плотный селективный слой. Сопоставление характеристик мембран УРМ-50, модифицированных комплексом ПАЭАА-ЛС-Н, и мембран Nadir UP с НММП = 5 кДа показывает, что модифицированные мембраны УРМ обладают большей задерживающей способностью при одинаковой проницаемости. Высокая задерживающая способность модифицированных мембран УРМ по ПЭГ 1000 свидетельствует не только об уменьшении размеров пор, но и о повышении гидрофильности поверхности.

Таким образом, модификация полиэфирсульфоновых мембран водными растворами полиэлектролитов позволяет получать композитные мембраны с большей

задерживающей способностью и гидрофильностью поверхности на основе серийно выпускаемых мембран.

Литература:

- [1] *Абдуллин И.Ш., Нефедьев Е.С., Ибрагимов Р.Г., Галлямов Р.Т.* // Вестник технологического университета, 2015, Т. 18, № 11, С. 137–143.
- [2] *Праценко С.А., Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В., Мовчанский М.А.* // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2002, Т. 44, № 7, С. 1192–1200.
- [3] *Касперчик В.П., Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В.* // Критические технологии. Мембраны, 2005, № 28, С. 35–40.

РАЗРАБОТКА АНАЛИТИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН

К.А. Смородин, С.С. Крючков, А.А. Атласкин, А.Н. Степакова, А.Н. Петухов,
И.В. Воротынцев

*Лаборатория мирового уровня SMART Полимерных материалов и технологий,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва*

В задачах очистки природного газа и биогаза, а также в задачах выделения CO_2 из дымовых газов ТЭЦ, мощностей традиционных методов со временем становится недостаточно. На сегодняшний день данная проблема становится все более актуальной и ведутся разработки более совершенных, экономичных и экологических технологий разделения. Все больше внимания уделяется технологическим решениям, основанным на методе мембранного газоразделения.

В газоразделительных полимерных мембранах процесс массопереноса описывается механизмом растворения-диффузии. Наиболее распространенным подходом к изучению их транспортных свойств является метод «time-lag». Данный метод позволяет определять коэффициенты проницаемости и диффузии в рамках одного эксперимента и рассчитывать коэффициент растворимости.

Целью настоящей работы является разработка универсального аналитического устройства для «in-situ» масс-спектрометрического исследования эффективных газотранспортных характеристик мембран. Данный подход позволит проводить оценку поведения мембраны при переходных процессах, отслеживая накопления проникших компонентов в подмембранное пространство используя детектор масс-спектрометра в режиме реального времени с необходимой частотой детектирования. В ряде промышленных задач газовый поток может содержать значительное количество паров воды или летучих органических соединений, которые являются сильными пластификаторами. Этот факт делает необходимым проведение оценки влияния их присутствия в смеси газов на газотранспортные характеристики полимерных газоразделительных мембран. Метод позволяет определять коэффициенты проницаемости и диффузии для многокомпонентных газовых смесей независимо для каждого компонента смеси.

В рамках настоящего исследования было разработано универсальное аналитическое устройство на основе масс-спектрометрического комплекса Pfeiffer PrismaPro™ QMG 250, также устройство было модифицировано системой СЕМ (Controlled Evapcohol and Mixing), позволяющей осуществить приготовление газовых смесей с парами воды или летучих органических соединений методом динамического смешения потоков, т.е. в реальном времени. Принципиальная схема такого устройства приведена на рисунке 1

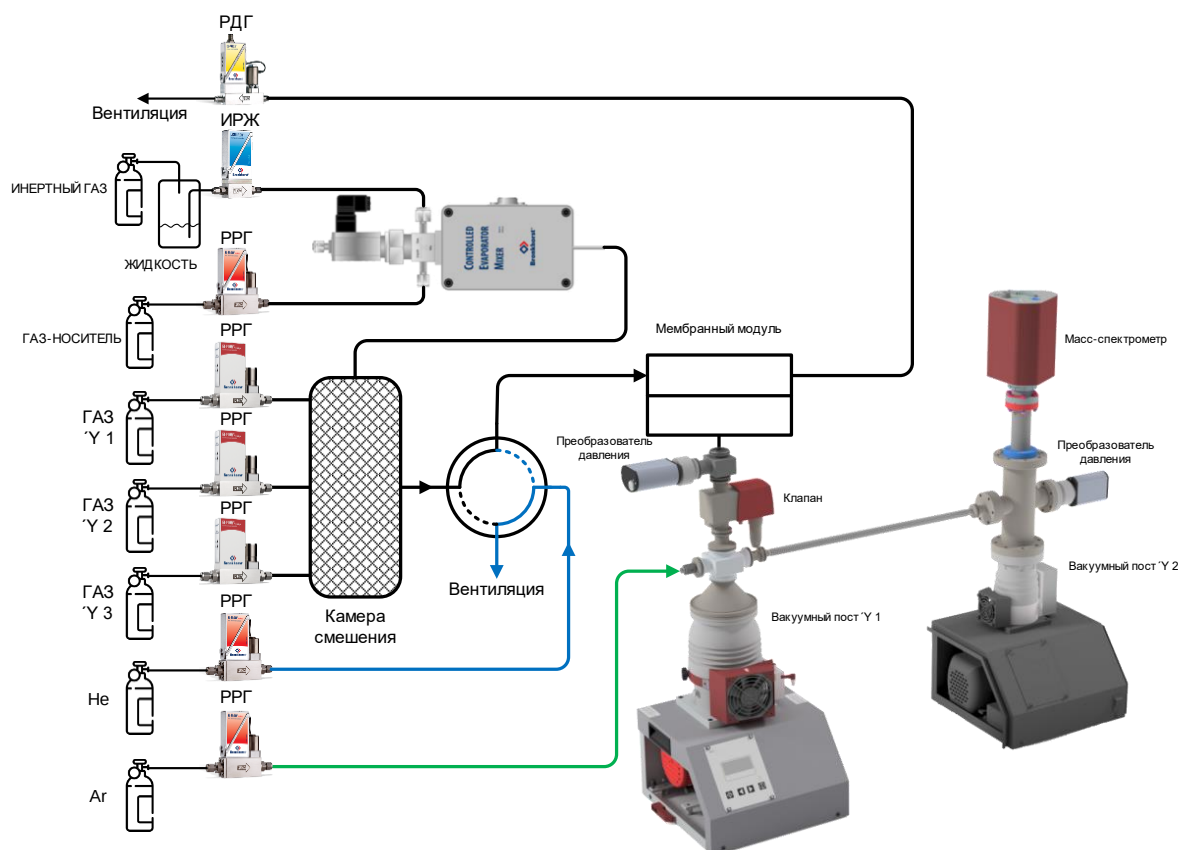


Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментального стенда для осуществления *in-situ* измерений эффективных газотранспортных характеристик полимерных мембран

Газораспределительная система устройства включает в себя 3 регулятора расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) для подачи в установку чистых газов, которые могут использоваться по отдельности или в виде смеси газов, полученной методом динамического смешения потоков в специальной камере смешения. Другие два РРГ (Bronkhorst F201CV и Bronkhorst F201CM) используются для подачи в систему гелия и аргона. Гелий используется для очистки газораспределительной системы между экспериментами, а аргон в качестве внутреннего стандарта для масс-спектрометра. Четырехпортовый двухпозиционный кран соединяет полость высокого давления

(ПВД) мембранного модуля с камерой смешения или линией подачи гелия. Полость высокого давления модуля соединена с регулятором давления газа «до себя» (Bronkhorst P702CM) который поддерживает постоянное давление газа в мембранном модуле. Полость низкого давления (ПНД) мембранного модуля соединена с вакуумным постом, который состоит из мембранного и турбомолекулярного вакуумных насосов (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающим разряжение в подмембранном пространстве. Давление в ПВД осуществляется с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200), а диафрагменный клапан с электромагнитным актуатором (Pfeiffer DVC 025 PX) отсекает вакуумное оборудования от газораспределительной системы в случае повреждения мембраны и резкого роста давления в системе. Вакуумный пост соединен с камерой масс-спектрометра (Pfeiffer PrismaPro QMG 250 M2), вакуум в которой обеспечивается вторым постом (Pfeiffer Hi-Cube 80 Eco), а его уровень определяется с помощью второго преобразователя давления той же модели. Аналитическое устройство также включает в себя систему CEM (Controlled Evapcohol and Mixing), которая позволяет позволяющей осуществить приготовление газовых смесей с парами воды или летучих органических соединений методом динамического смешения потоков, т.е. в реальном времени.

В результате настоящего исследования было разработано универсальное аналитическое устройство для «in-situ» масс-спектрометрического исследования эффективных газотранспортных характеристик мембран, также экспериментально был определен полный спектр газотранспортных характеристик (коэффициенты проницаемости, диффузии и сорбции) для компонентов различных модельных газовых смесей.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-00222.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АМИНОВ ИЗ ИХ СОЛЕЙ, С ПОМОЩЬЮ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Т.В.Карпенко, Н.В.Ковалев, В.В. Шраменко, Н.В.Шельдешов, В.И.Заболоцкий

Кубанский государственный университет, Краснодар

Электродиализ с биполярными мембранами широко применяется в настоящее время для получения кислот и щелочей из их солей [1]. Кроме неорганических кислот и щелочей такой метод открывает возможность получения органических оснований, в том числе аминов, из их солей [2, 3]. Техничко-экономические показатели процесса электродиализа существенно зависят от электрохимических характеристик всех мембран, входящих в мембранный пакет аппарата: как биполярных, так и анионообменных. Целью данной работы является исследование характеристик процесса получения диэтиламина с помощью электродиализатора с биполярными мембранами, а также исследование диффузионного переноса сульфата диэтиламмония через анионообменные мембраны.

Исследование процесса получения диэтиламина проводили в лабораторном электродиализаторе, мембранный пакет которого содержал пять двухкамерных элементарных ячеек. Каждая элементарная ячейка электродиализатора включала в себя основно-солевую и кислотную камеры, образованные последовательно расположенными анионообменной и биполярной мембранами. По полученным зависимостям количеств серной кислоты и диэтиламина от времени работы лабораторного электродиализатора рассчитывали основные электрохимические характеристики аппарата.

Диффузионный перенос сульфата диэтиламмония исследовали в ячейке, камеры которой были разделены исследуемой анионообменной мембраной. В одну из камер ячейки заливали раствор электролита, в другую – деионизованную воду. Удельную электропроводность в камере с деионизованной водой во времени измеряли с помощью кондуктометра Эксперт-002. Из экспериментально полученной зависимости электропроводности раствора во второй камере от времени по формулам (1)-(3) рассчитаны диффузионный поток (j_m), интегральный (P_m) и дифференциальный (P_m^*) коэффициенты проницаемости:

$$j_m = \frac{V}{S} \frac{dC}{d\tau} \quad (1)$$

$$P_m = \frac{j_m d}{C} \quad (2)$$

$$P_m^* = \beta P_m \quad (3)$$

Показано, что при увеличении плотности тока на электродиализном аппарате процесс получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония происходит интенсивнее, что подтверждается увеличением наклона зависимости концентраций соли, амина и кислоты от времени работы электродиализного аппарата (рисунок 1). Загрязнение получаемого раствора серной кислоты катионами диэтиламмония растет с увеличением концентрации получаемой серной кислоты, при этом содержание катионов диэтиламмония не превышает 5%. Присутствие солевых ионов в кислотной камере вызвано диффузией амина через анионообменный слой биполярной мембраны, а также диффузией амина и соли амина через анионообменную мембрану в раствор серной кислоты.

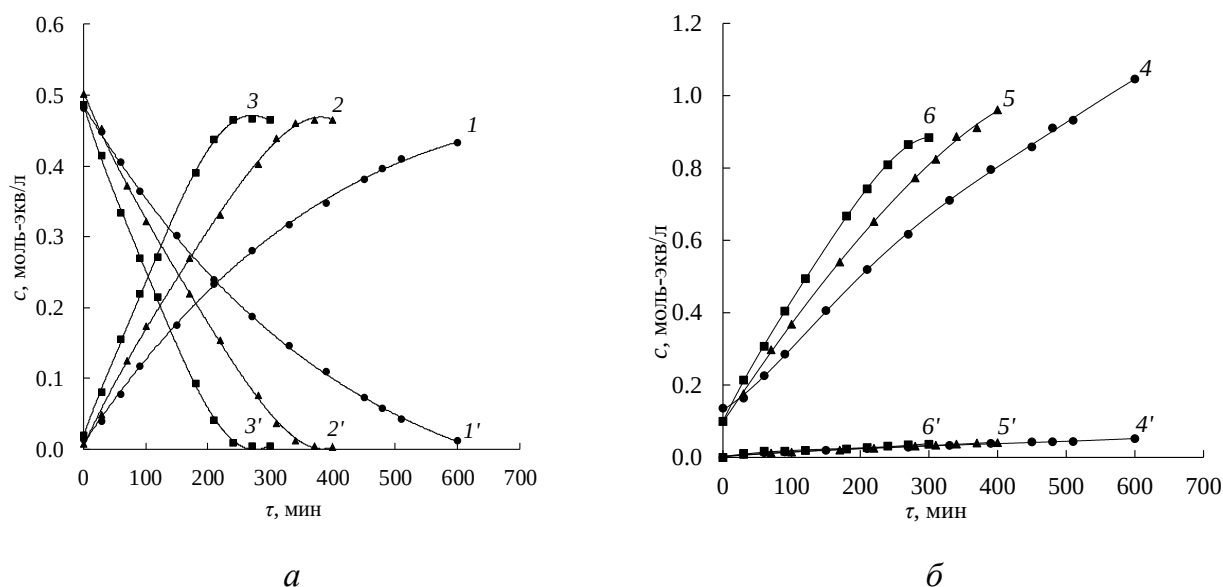


Рисунок 1. Зависимость концентраций диэтиламина (1, 2, 3) и сульфата диэтиламмония (1', 2', 3') в растворе, циркулирующем через основно-солевые камеры электродиализатора (а) и концентраций серной кислоты (4, 5, 6), и сульфата диэтиламмония (4', 5', 6') в растворе, циркулирующем через кислотные камеры электродиализатора (б), от времени его работы при разных плотностях тока: 1, 1', 4, 4', – 2 А/дм², 2, 2', 5, 5', – 2,5 А/дм², 3, 3', 6, 6' – 3 А/дм². Сплошными линиями показаны аппроксимирующие кривые.

Сравнение диффузионной проницаемости анионообменной мембраны Ralex АМН и анионообменной мембраны МА-41 показало, что значения дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости сульфата диэтиламмония через обе

мембраны слабо зависят от концентрации сульфата диэтиламмония (рисунок 2). Это может быть связано с незначительной сорбцией коиона диэтиламмония в гелевой части анионообменных мембран. Несмотря на одинаковый тип ионогенных групп, входящих в состав анионообменных мембран (четвертичные аммониевые группы), коэффициенты диффузионной проницаемости через мембрану МА-41 ниже, чем через мембрану Ralex АМН. Такое различие может быть связано с особенностями способов получения этих мембран.

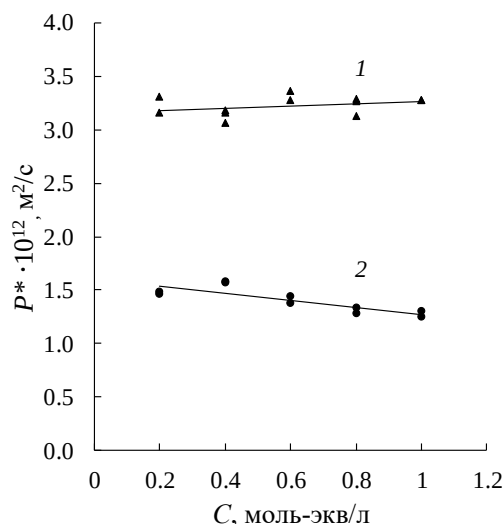


Рисунок 2. Зависимость дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменной мембраны Ralex АМН (1) и анионообменной мембраны МА-41 (2) от концентрации сульфата диэтиламмония. Сплошными линиями показаны аппроксимирующие кривые.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, грант № 20-38-90116.

Литература:

1. Tanaka Y. Ion exchange membranes: fundamentals and applications, Elsevier. 2015. 531 p.
2. De Groot M., de Rooij R.M., Bos A.A.C.M., Bargeman G. // J. Membr. Sci. 2011. V. 378, № 15. P. 415-424.
3. Feng H., Huang C., Xu T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47, № 20. P. 7552-7557.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПАРОВ ВОДЫ И МЕТАНОЛА В ПРОЦЕССЕ ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Д.В.Мирошниченко, В.В.Тепляков, М.Г.Шалыгин

ИНХС РАН, Москва

Природный газ (ПГ) считается одним из самых «чистых» источников энергии по сравнению с углём и нефтью. Большая часть ПГ в РФ добывается в холодных климатических районах, расположенных преимущественно на территории Западной Сибири в области вечной мерзлоты. Наиболее крупные газовые месторождения: Уренгойское, Ямбургское, Медвежье, Заполярное, Бованенковское [1]. При подъёме газа на поверхность вследствие его высокого давления и присутствия насыщенных паров воды возникают условия для формирования газовых гидратов, вызывающих закупорку скважин и трубопроводов ледяными пробками. Для предотвращения данного эффекта на местах добычи в скважину вводят метанол в качестве эффективного ингибитора гидратообразования [2].

Доставка природного газа потребителям осуществляется через газопроводную сеть. Для газа, принимаемого к транспортировке по магистральным трубопроводам, предъявляются определённые требования согласно СТО Газпром 089-2010, регламентирующие в том числе содержание паров воды.

Таблица 1. Выдержка из требований СТО Газпром 089-2010, предъявляемых к газу для транспортировки по магистральным трубопроводам.

Наименование показателя	Значение для макроклиматических районов			
	Умеренный		Холодный	
	01.05-30.09	01.10-30.04	01.05-30.09	01.10-30.04
1. ТТР по влаге, °С, не выше	-3	-5	-14	-20
2. ТТР по УВ, °С, не выше	0	0	-5	-10

Основным показателем технологического процесса подготовки ПГ является температура точки росы по воде (ТТРв). Для осушки ПГ в промышленности применяются абсорбционные, адсорбционные методы, низкотемпературная конденсация, сепарация и мембранное разделение (Таблица 2).

Таблица 2. Сравнение основных технологий подготовки ПГ.

Процесс	Преимущества	Недостатки
Абсорбция	• Непрерывный процесс • Использование недорогого и легкодоступного абсорбента • Низкие эксплуатационные расходы	• Высокие капитальные затраты • Необходима стадия регенерации абсорбента • Потери абсорбента
Адсорбция	• Изменение температуры и давления не оказывает существенного влияния на качество осушки • Глубокая степень очистки (ТТРв -50 °С и ниже)	• Периодичность процесса • Высокие капитальные затраты • Снижение ёмкости адсорбента и его деградация в процессе эксплуатации (регенерация или замена адсорбента) • Потери части продукта
Низкотемпературная сепарация	• Простота реализации • Низкие капитальные и эксплуатационные расходы • Отсутствие реагентов • Простота обслуживания	• Потеря давления газового потока при дросселировании (требуется последующее компримирование) • Зависимость глубины осушки от давления потока
Низкотемпературная конденсация	• Отсутствие реагентов • Простота реализации	• Высокие энергозатраты для достижения низких температур • Высокие капитальные затраты
Мембранный метод	• Отсутствие фазовых переходов • Отсутствие реагентов • Простота обслуживания • Модульность, компактность	• Неустойчивость некоторых мембран в присутствии C_{3+} УВ • Потери части продукта

С экологической и экономической точек зрения метанол выгодно извлекать при подготовке ПГ для возможности его повторного использования. В связи с ограниченностью литературных данных относительно проницаемости полимерных материалов для паров воды и особенно метанола в данной работе была проведена их оценка с применением корреляционного метода [3] и выполнен расчёт процесса осушки ПГ на примере модельной тройной парогазовой смеси $CH_4/H_2O/MeOH$ при следующих параметрах: давление исходного газового потока 80 атм, абсолютное

давление пермеата 0,2–1,0 атм, ТТРв для холодных макроклиматических районов (-20 °С).

Результаты расчёта (Рисунок 1) показывают малое влияние давления пермеата и высокую степень извлечения метанола для мембран на основе ПДМС, но при этом самые высокие потери метана (9-12%) вследствие наименьшей селективности. Низкие потери метана обеспечивают мембраны Romakon PM102 и на основе АЦ, при этом для достижения ТТРв требуются наибольшие площади.

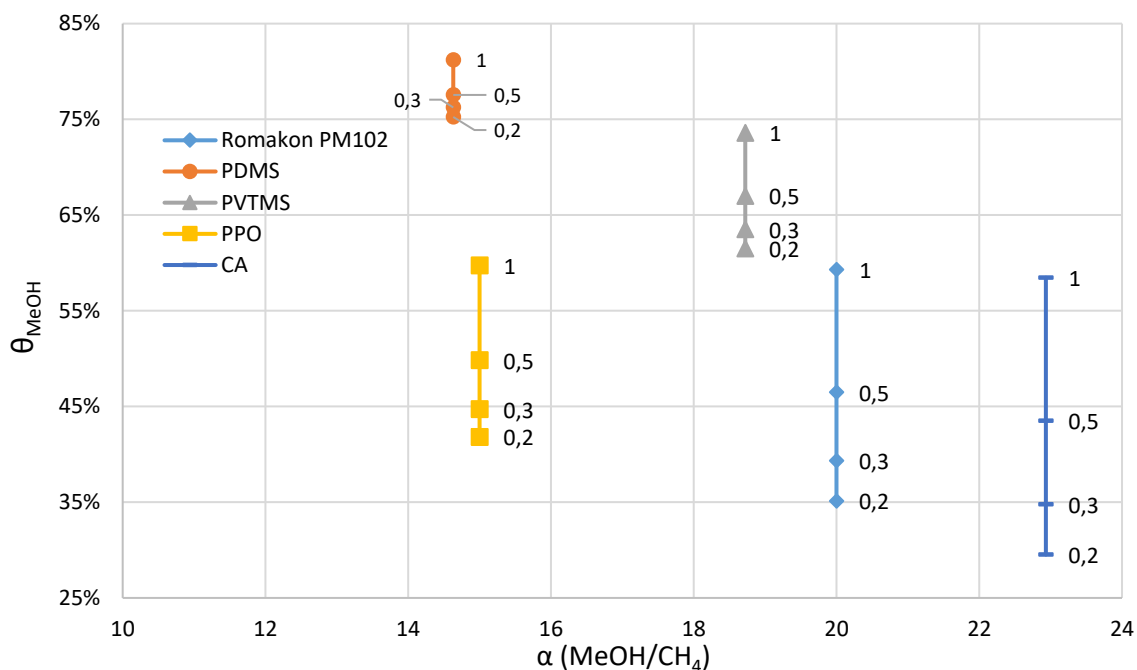


Рисунок 1. Зависимость степени извлечения MeOH от селективности мембран по паре MeOH/CH₄ при варьировании давления пермеата от 0,2 до 1 атм.

Предложенный подход позволяет осуществить предварительный выбор мембраны для решения задачи осушки ПГ с параллельным извлечением паров метанола.

Литература:

1. Давыдова Е.С., Кананыхина О.Г., Ковалёва Е.Д. //Вести газовой науки, 2014, с.77-81.
2. Истомин В.А., Минигулов Р.М., Грицишин Д.Н., Квон В.Г. //Газохимия, 2009, № 6, с.32-40.
3. O.V. Malykh, A.Yu. Golub, V.V. Teplyakov //Adv. Coll. Interface Sci, 2010, v. 164, p.89.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Алентьев А.Ю. 164, 201, 204, 225, 233, 374, 377, 479, 482

Алентьев Д.А. 177, 186, 209

Алтынов В.А. 137

Акберова Э.М. 89, 241, 305

Акимов С.А. 83

Алимов В.Н. 170

Амелина М.А. 319

Андреев Е.В. 52, 137, 206, 537

Андреев Г.А. 161, 391, 412, 415

Андреянов Ф.А. 177, 209

Анисимов А.А. 211

Анохина Т.С. 29, 211, 233, 275, 278, 363, 418

Апаркина Д.Г. 507

Апель П.Ю. 52, 308, 537

Астахова А.Ю. 302

Атласкин А.А. 143, 158, 171, 311, 440, 453, 498, 546

Атласкина М.Е. 498

Афоницева П.К. 114

Ачох А.Р. 283, 366

Ашимов Р.Е. 262

Б

Баженов С.Д. 174, 214, 220, 262, 297, 351

Балынин А.В. 66, 174, 217, 262

Барыкин А.В. 498

Барышев М.Г. 161, 391, 412, 415

Батищев О.В. 83

Бахтин Д.С. 174, 220, 278, 297, 424

Безгин Д.А. 167, 180, 204, 222, 225

Белов Н.А. 164, 177, 180, 204, 222, 225, 374, 377, 421, 479, 482

Бекешев В.Г. 204

Бермешев М.В. 177, 186, 209

Бернандес А.М. 294

Беспалов А.В. 366

Бильдюкевич А.В. 24, 32, 38, 48, 58, 228, 238, 256, 343, 394, 489, 543

Бишавель П.М. 80

Благодатских И.В. 204

Бланко-Педрехон А.М. 41, 231, 292

Бобрешова О.В. 97

Богославский А.А. 85

Бондарев Д.А. 366

Бондаренко Г.Н. 214

Борисов И.Л. 29, 152, 177, 186, 209, 211, 220, 233, 244, 278, 360, 418, 424, 427, 450

Бородастов А.К. 44

Бородулина Н.М. 319

Бровкина М.А. 117, 235

Бузин М.И. 204, 377

Букатин А.С. 114

Бурть Е.С. 38, 48, 58, 238, 394

Буснюк А.О. 170

Бут А.Ю. 283

Бутыльский Д.Ю. 78, 464, 502

Быков В.И. 100, 290, 495

Бычков С.Ф. 516

В

Валиев Х.Х. 505
Василевский В.П. 29, 152, 244, 360, 363
Васильева В.И. 89, 241, 283, 305, 324, 327, 368
Варежкин А.В. 149
Ваулин Н.В. 114
Вдовин П.А. 44
Вершинина Т.М. 137
Виноградов И.И. 52, 137, 206
Власов А.Н. 505
Волков А.В. 29, 55, 66, 152, 174, 177, 186, 209, 211, 214, 217, 220, 233, 244, 262, 275, 278, 294, 348, 351, 418, 424, 450, 489
Волков В.В. 55, 152, 220, 244, 247, 418, 450
Волкова Ю.А. 374
Возняк А.И. 186
Воробей А.М. 402
Воропаева Д.Ю. 102, 385
Воротынцев А.В. 498
Воротынцев И.В. 143, 158, 311, 440, 453, 498, 546
Воротынцев В.М. 191

Г

Гаврилова Н.Н. 186, 199
Гиль В.В. 111, 250, 253, 530
Гильман А.Б. 458
Гифер П.К. 83
Глазкова Ю.С. 161, 391, 412, 415
Глевицкая Т.А. 32, 228, 256, 343, 489

Годон Л.А. 468, 471

Гойхман М.Я. 410
Голубев Г.С. 294, 348, 424, 427
Голубенко Д.В. 95, 356
Горбоченко А.Д. 92, 111, 253, 380, 382, 397
Гош С. 294
Греков К.Б. 404
Григорьев В.С. 493
Грингольц М.Л. 421
Грицай М.В. 259
Грушевенко Е.А. 55, 152, 174, 244, 262, 427, 450
Губин С.А. 17
Гузда И.В. 521
Гулянский М.А. 146
Гусева М.А. 177
Густова М.В. 137
Гуськов Р.Д. 508, 516
Гуркин В.Н. 265
Гурьянов К.Е. 189

Д

Давлетбаева И.М. 35, 440
Давыдов Д.В. 283
Дадаханова Х.С. 206
Девятов А.В. 527
Денисова Ю.И. 421
Демиденко К.С. 268, 270, 430
Дерягина Е.Э. 272
Джаббаров И.М. 440
Дзюбенко В.Г. 44
Диденко А.Л. 278

Дирш А.В. 505
Дмитриева Е.С. 275, 278
Дмитриенко М.Е. 48, 58, 64, 72, 281,
286, 288, 314, 346, 370, 372, 477
Добрыдень С.В. 241
Донцов А.И. 524
Долуденко И.М. 134
Дубяга В.П. 319, 321, 437

Е

Евдокимова С.А. 507
Евстрапов А.А. 114
Евсюнина М.В. 95
Егорушкина А.А. 340
Елисеев А.А. 155, 189, 400, 408
Елисеева Т.В. 125
Ельникова А.С. 97
Еремеев И.С. 348
Ермаков С.С. 64, 314
Ершова Т.О. 211
Етерековска С.И. 131
Ефимов М.Н. 66, 217, 489

Ж

Жанситов А.А. 418
Жиляева Н.А. 513
Жмакин В.В. 196

З

Заболоцкий В.И. 8, 86, 131, 283, 324,
327, 366, 388
Загорский Д.Л. 134
Закиров И.Н. 35
Зарубин Д.М. 171, 191, 498
Запасная С.С. 507

Захаров С.Л. 437
Зиновьев А.В. 180, 458
Золотарев А.А. 48, 58, 64, 281, 286, 288,
314, 370, 372, 477

Зоолшоев З.Ф. 406
Зоткин М.А. 186

И

Иванец А.И. 238
Иванов Д.А. 380
Иевлев В.М. 524
Ильина С.И. 100, 290, 495
Ильяшенко А.Н. 41, 292

К

Каграманов Г.Г. 41, 69, 231, 265, 292,
487
Казарина О.В. 498
Калмыков Д.О. 174, 294, 297, 348
Калуцкий М.А. 83
Каневский В.М. 134
Капитонов А.А. 435
Кардаш М.В. 140
Кареткин Б.А. 507
Карнет Ю.В. 505
Карпенко Т.В. 131
Касперчик В.П. 543
Кашпарова В.П. 445
Кимани Э.М. 80
Кислов А.Г. 78
Кириков С.А. 186
Кириченко Е.В. 299
Кириченко К.А. 299
Кечекьян А.С. 479, 482

Кечекъян П.А. 479, 482
Клинов А.В. 35
Клушин В.А. 445
Кобешев А.С. 85
Ковалев И.В. 508, 516
Ковалев Н.В. 131
Коваленко А.В. 518, 521
Ковальчук Н.О. 86
Козлова А.А. 485
Козмай А.Э. 92, 530
Колганов И.М. 302, 340
Колганова Т.С. 97, 305
Комкова М.А. 408
Кондрашов О.В. 83
Кононенко Н.А. 108, 117, 259, 270, 330, 467
Коссов А.А. 167, 354
Костин А. И. 272
Костяная М.И. 297
Костылев Д.В. 241
Котенко А.А. 146
Коржов А.Н. 86, 332
Корнилова А.А. 505
Корняк А.С. 64, 281, 288, 370, 477
Кравец Л.И. 49
Крашенинников Е.Г. 146
Криставчук О.В. 206, 537
Крючков С.С. 158, 171, 311, 453, 546
Кудашова Д.С. 268
Кудрявцев В.В. 278
Кудрявцев Я.В. 421
Кудрявцева М.С. 191

Кузенов С.Р. 170
Кузнецов А.А. 180, 394, 482, 458
Кузнецова А.С. 105
Кузьменко М.Е. 146
Кузьмина Н.В. 83
Кузьминова А.И. 48, 64, 72, 281, 286, 288, 314, 370, 372, 477
Кулова Т.Л. 385
Кутенко Н.А. 235, 337
Кутузов К.А. 360, 489
Куц Г.И. 319, 321

Л

Ларионов А.В. 85
Лебедев Д.В. 114
Лебедев К.А. 8, 324, 327
Легков С.А. 214, 297, 479
Левин И.С. 204, 354
Ли С.А. 385
Лившиц А.И. 170
Лоза Н.В. 108, 117, 330, 335, 337
Лоза С.А. 86, 332
Лоза Ю.С. 332, 335, 337
Лойко А.В. 41, 292
Лоймер Т. 400
Логинов В.Я. 100, 290, 495
Лопатина О.М. 302, 340
Лощина Ю.М. 286
Любимова Е.С. 32, 228, 256, 343
Лямин В.П. 72, 346

М

Макаев С.В. 294, 348, 351
Макрушин В.П. 167, 354

Малахов А.О. 247
Малыгин А.В. 35
Мальков Т.И. 161, 391, 412, 415
Манин А.Д. 356
Мареев А.А. 253, 530
Мареев С.А. 78, 92, 380, 382, 397
Маркелов А.В.45
Маркова С.Ю. 196, 358, 450
Масленин С.Б. 272
Маслов А.А. 498
Матвеев Д.Н. 152, 244, 360, 363, 418
Матсон С.М. 167, 183, 354, 402
Мельников С.С. 120, 366, 388
Мельникова Г.Б. 32, 238
Мельникова Г.С. 256
Мещерякова Е.Е. 368
Миленин С. 222
Миронова Е.Ю. 524
Мирошниченко Д.В. 14, 485, 552
Михалко А.М. 32
Молоканова Л.Г. 52
Мороз И.А. 92
Музафаров А.М. 211, 222
Муслимов А.Э. 134
Муханов М.А. 161, 391, 412, 415
Мухин И.С. 114
Мячина М.А. 199
Мызников Д.Д. 370, 372

Н

Назаров В.В. 199
Назаров Е.А. 256, 489
Нгуен Ч.З. 348

Немудрый А.П. 508, 516, 533
Нетрусов А.И. 14, 485
Нечаев А.Н. 52, 137
Никифоров Р.Ю. 177, 180, 201, 204.
222, 225, 374, 377, 421, 479, 482
Никоненко В.В. 78, 380, 382, 461, 464
Николаев А.Ю. 482
Ничка В.С. 92
Новиков А.С. 404
Новикова С.А. 385
Новицкий Э.Г. 214
Носова Е.Н. 388

О

Орелович О.Л. 52
Орлова А.М. 394, 482
Отвагина К.В. 498
Осадчий Ю.В. 45
Ощепков М.С. 250

П

Павлищева Т.А. 527
Павлов В.Ф. 61
Павлов М.В. 61
Панфилов В.И. 507
Парада С. 80
Паренаго О.О. 402
Парилова О.Ф. 44
Паршина А.В. 97, 123
Пасечная Е.Л. 474
Пашкевич Д.С. 164, 180, 225
Пенькова А.В. 48, 58, 64, 72, 286, 281,
288, 314, 346, 370, 372, 477
Передистов Е.Ю. 170

Петриев И.С. 161, 391, 412, 415
Петрова И.В. 217, 351
Петухов А.Н. 143, 158, 171, 191, 311, 546
Петухов Д.И. 155, 189, 400, 408
Пестрикова А.А. 482
Пискарев М.С. 180, 458
Писменская Н.Д. 78, 92, 397, 464, 474
Плиско Т.В. 32, 38, 48, 58, 238, 394, 489
Подголин С.К. 400
Подешво И.В. 410
Полевая В.Г. 183, 402
Полоцкая Г.А. 27, 404, 406, 410
Полын А.С. 256
Пономарев И.И. 201, 233, 374
Пономарев Ив.И. 374
Пономарь М.А. 464
Попов М.П. 508, 516, 533
Попова В.В. 125
Порожный М.В. 250, 530
Потехин С.В. 146
Праник М. 80
Прихно И.А. 408
Прозорович В.Г. 238
Прудников В.С. 513
Пулялина А.Ю. 27, 404, 406, 410
Пушанкина П.Д. 161, 391, 412, 415

Р

Равичев Л.В. 100, 290, 495
Раева А.Ю. 418
Разоренов Д.Ю. 374
Рид А.А. 69

Рогачев А.А. 32
Рогачев А.В. 49
Роечко А.В. 421
Романюк Н.А. 8, 86, 332, 388
Ростовцева В.А. 27, 406
Рохманка Т.Н. 55, 424, 427
Рыбалко М.В. 430
Рыбалкина О.А. 92, 397
Рыжих В.Е. 432
Рыжков И.И. 61, 80, 435

С

Саббатовский К.Г. 447
Савков И.М. 437
Садиллов И.С. 193
Салазский С.В. 377
Сазонов О.О. 35, 440
Сазанова Т.С. 171
Сапегин Д.А. 485
Сарапулова В.В. 299
Саркисов А.И. 321, 534, 537
Сафронова Е.Ю. 123, 443
Сауд А.М. 89, 305
Свтицов А.А. 100, 290, 495
Селютин А.А. 64
Сенчукова А.С. 404
Серпионов Г.В. 52
Сивцев В.П. 516
Симуним М.М. 61
Скрылева Е.А. 180, 458
Скудин В.В. 17
Смирнова Н.В. 445
Снегирева Н.С. 505

Слонов А.Л. 418

Сморodin К.А. 158, 171, 311, 453, 546

Скупов К.М. 374

Соболев В.Д. 447

Соколов А.В. 45

Соколов С.Е. 262, 450

Солдатова А.В. 394

Солонченко К.В. 92, 299, 397

Сорокина А.С. 406

Сохацкий А.С. 137

Стенина И.А. 95, 97, 128

Степакова А.Н. 158, 311, 453, 546

Степанова Е.А. 191

Суслов А.В. 455

Сырцова Д.А. 164, 167, 180, 225, 458

Т

Тарасов А.В. 272

Тверской В.А. 513

Тимофеев С.В. 108

Тепляков В.В. 14, 180, 196, 358, 458,
485

Терин Д.В. 140

Титов А.А. 100, 290, 495

Титова Т.С. 97

Титорова В.Д. 111, 461, 464

Тройцкий В.А. 502

Трофимов В.В. 537

Тян Н.С. 410

У

Узденова А.М. 518

Ульрих С.В. 302

Урtenов М.Х. 518, 521

Ф

Фадеева Н.П. 61

Фадейкина И.Н. 537

Файков И.И. 27, 404, 406

Фазлыев А.Р. 35

Фалина И.В. 259, 268, 368, 430, 467

Фарафонова Л.А. 524

Федосов С.В. 45

Федотов А.А. 146, 455

Финкельштейн Е.Ш. 177, 209

Филиппов А.Н. 11, 447

Х

Ханукаева Д.Ю. 20

Харина А.Ю. 125

Харченко И.А. 61

Хаширова С.Ю. 418

Хе Т. 294

Хоанг Т.Л. 348

Ц

Цапко Ю.В. 468, 471

Царин П.Г. 302, 340

Цыгурина К. А. 92, 299, 474

Цюпко Т.Г. 474

Ч

Чарушина О.Е. 125

Чепелева А.Д. 72, 346, 477

Чижик С.А. 516, 533

Чирков С.В. 180, 204, 225, 374, 377,
479, 482

Чубырь Н.О. 521

Чупрынина Д.А. 474

Ш

Шабанова К.А. 61
Шабылкин Д.Н. 191
Шалыгин М.Г. 14, 196, 351, 358, 450,
485, 552
Шакир И.В. 507
Шантарович В.П. 204
Шапошникова М.В. 377
Шарафан М.В. 111, 253
Шельдешев Н.В. 8, 131, 324, 327
Шердани А.Д. 487
Шибанов И.В. 231
Шкирская С.А. 108, 270, 467
Шумская Е.М. 32

Щ

Э

Э де Кок Л. 294

Ю

Юрова П.А. 97, 128
Юшин Н.С. 137
Юшкин А.А. 66, 174, 217, 297, 489

Я

Ямпольский Ю.П. 204, 222
Яскевич А.Л. 489, 543
Яснева Т.А. 149
Ярмоленко М.А. 49
Ярославцев А.Б. 75, 95, 97, 102, 123,
128, 356, 385, 443, 513, 524

А

Antropova T.V. 105

Д

Dinescu G. 49

Е

Ermakova L.E. 105

Г

Girsova M.A. 105

К

Kuznetsova A.S. 105

М

Markelov D.A. 48, 281, 477

Mitu B. 49

Myznikov D. D. 372

С

Sadeghi M. 262

Satulu V. 49

Научное издание

МЕМБРАНЫ-2022

XV Юбилейная всероссийская научная конференция
с международным участием

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Адрес сайта в сети Интернет www.rusmem.ru

Компьютерная верстка: Грушевенко Е.А.

Текст репродукции с оригинала авторов

Подписано в печать 19.09.2022 г. Формат 60 x 84 1/16.

Тираж 20 экз. Заказ №46

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Издательский центр.

Адрес университета и издательского центра

125047 Москва, Миусская пл., 9.