

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 12, номер 4, 2022

---

---

Влияние режимов формования на структуру и свойства полуволоконных ультрафильтрационных мембран из полиэфирсульфона <i>А. В. Бильдюкевич, Т. А. Глевицкая, Т. Н. Невар</i>	223
Экспериментальное определение влияния температуры на газотранспортные характеристики полимерных газоразделительных волокон на основе полисульфона <i>К. А. Смородин, А. А. Атласкин, Д. М. Зарубин, А. Н. Петухов, С. С. Крючков, А. Н. Петухова, М. Е. Атласкина, А. Н. Степакова, А. Н. Марков, И. В. Воротынцев</i>	235
Мембраны МФ-4СК, модифицированные карбоксилированными углеродными нанотрубками, для потенциометрического определения аланина, валина и фенилаланина в щелочных растворах <i>А. В. Паршина, Е. Ю. Сафронова, Т. С. Колганова, В. А. Кулешова, О. В. Бобрешова</i>	245
Влияние параметров униполярного коронного разряда на эффективность разделения водонефтяных эмульсий ацетатцеллюлозными мембранами <i>Р. Р. Набиев, В. О. Дряхлов, И. Г. Шайхиев, М. Ф. Галиханов, Д. Д. Фазуллин, И. Р. Низамеев</i>	254
Испарительно-экстракционный мембранный процесс извлечения лития из соляных озер <i>Д. О. Калмыков, С. В. Макаев, Г. С. Голубев, А. В. Волков</i>	264
Термопервапорация с пористой конденсирующей поверхностью для дегидратации триэтиленгликоля <i>Г. С. Голубев, А. В. Бальнин, И. Л. Борисов, А. В. Волков</i>	276
Формование многослойных мембран из одного полимера с использованием обработки ИК-излучением <i>А. А. Юшкин, А. В. Бальнин, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, Г. П. Карпачева, А. В. Волков</i>	286
Парофазное разделение водно-спиртовых смесей промышленной наночистоты мембраной NaPM <i>М. Г. Шалыгин, А. А. Козлова, В. В. Тепляков</i>	294
О влиянии условий сульфирования на свойства ионпроводящих мембран на основе полистирола, привитого на гамма-облученные пленки поливинилиденфторида <i>Д. В. Голубенко, В. Р. Малахова, П. А. Юрова, М. В. Евсюнина, И. А. Стенина</i>	305
Полимерный электролит для литиевых аккумуляторов на основе мембраны Nafion и диметилацетамида <i>Д. Ю. Воропаева, А. Б. Ярославцев</i>	315

---

---

## ХРОНИКА

К 75-летию Заболоцкого Виктора Ивановича	320
--	-----

---

---

# Contents

---

---

Vol. 12, No. 4, 2022

---

---

Formation of Polyethersulfone Membranes by Free Fall Spinning Method <i>A. V. Bilyukevich, T. A. Hliavitskaya, and T. N. Nevar</i>	223
Experimental Determination of Temperature Influence on the Gas Transport Characteristics of Polysulfone Hollow Fiber Membrane <i>K. A. Smorodin, A. A. Atlaskin, D. M. Zarubin, A. N. Petukhov, S. S. Kryuchkov, A. N. Petukhova, M. E. Atlaskina, A. N. Stepakova, A. N. Markov, and I. V. Vorotyntsev</i>	235
MF-4SC Membranes with Carboxylated Carbon Nanotubes for Potentiometric Determination of Alanine, Valine and Phenylalanine in Alkaline Solutions <i>A. V. Parshina, E. Yu. Safronova, T. S. Kolganova, V. A. Kuleshova, and O. V. Bobreshova</i>	245
Influence of Unipolar Corona Discharge Parameters on the Efficiency of Separation of Oil-Water Emulsions Based on Devonian Oil Acetate Cellulose Membranes <i>R. R. Nabiev, V. O. Dryakhlov, I. G. Shaikhiev, M. F. Galikhanov, D. D. Fazullin, I.R. Nizameev</i>	254
Evaporation-Extraction Membrane Process for Lithium Recovery From Salt Lake <i>D. O. Kalmykov, S. V. Makaev, G. S. Golubev, and A. V. Volkov</i>	264
Thermopervaporation with Porous Condenser for Triethylene Glycol Dehydration <i>G. S. Golubev, A. V. Balynin, I. L. Borisov, and A. V. Volkov</i>	276
Formation of Multilayer Membranes from One Polymer Using IR Treatment <i>A. A. Yushkin, A. V. Balynin, M. N. Efimov, D. G. Muratov, G. P. Karpacheva, and A. V. Volkov</i>	286
Vapor-Phase Separation of Alcohol-Water Mixtures by Industrial Nanofiltration Membrane NaRM <i>M. G. Shalygin, A. A. Kozlova, and V. V. Teplyakov</i>	294
Effect of Sulfonation Conditions on the Properties of Ion-Conducting Membranes Based on Polystyrene Grafted on Gamma-Irradiated Polyvinylidene Fluoride Films <i>D. V. Golubenko, V. R. Malakhova, P. A. Yurova, M. V. Evsiunina, and I. A. Stenina</i>	305
Polymer Electrolyte for Lithium Metal Batteries Based on Nafion and <i>N,N</i> -dimethylacetamide <i>D. Yu. Voropaeva and A. B. Yaroslavtsev</i>	315

---

## CHRONICLE

To the 75th anniversary of Viktor Ivanovich Zabolotskii 320

---

---

УДК 541.18.045.2544.023.2

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛОВОЛОКОННЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА

© 2022 г. А. В. Бильдюкевич<sup>а</sup>, Т. А. Глевицкая<sup>а</sup>, \*, Т. Н. Невар<sup>а</sup><sup>а</sup>ГНУ “Институт физико-органической химии НАН Беларуси”,  
ул. Сурганова, 13, Минск, 220072 Республика Беларусь

\*e-mail: hlyavitskaya1706@gmail.com

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 22.03.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Изучено влияние основных параметров процесса формирования полволоконных (ПВ) мембран на основе полиэфирсульфона (ПЭС) методом свободного прядения. Проанализировано влияние скорости дозирования полимерного раствора, внутреннего осадителя, высоты воздушного зазора и температуры внутреннего осадителя на геометрические размеры, структуру и транспортные свойства мембран. Показано, что варьирование указанных параметров формирования позволяет в широких пределах регулировать транспортные свойства получаемых мембран: производительность по дистиллированной воде в пределах 120–950 л/м<sup>2</sup> ч, коэффициент задерживания по ПВП К-30 в интервале 20–93%. Установлено, удельная производительность ПЭС ПВ мембран линейно возрастает с увеличением фильерной вытяжки (ФВ) волокна независимо от того, варьированием какого параметра процесса формирования это достигается. Методами СЭМ и АСМ показано, что увеличение ФВ приводит к росту доли взаимосвязанных пор на селективной поверхности ПЭС ПВ мембран и трансформации формы пор от круглой к щелевидной. Проведен сравнительный анализ структуры и свойств полволоконных и плоских мембран, полученных из одного и того же состава формовочной композиции. Показано, что для плоских мембран характерна анизотропная губчатая структура, в то время как в случае полых волокон дренажный слой пронизан пальцеобразными вакуолями (макроvoidами). Сделан вывод, что формирование макроvoidов, а также на порядок более высокая производительность ПВ обусловлены нарушением целостности (микроразрывами) формирующегося селективного слоя в результате вытяжки волокна в воздушном зазоре.

**Ключевые слова:** инверсия фаз, полиэфирсульфон, сухо-мокрое формирование, полволоконная мембрана, степень насыщения

**DOI:** 10.31857/S2218117222040022

### ВВЕДЕНИЕ

Современные установки очистки воды методом низконапорной тупиковой ультрафильтрации комплектуются, как правило, мембранами в виде полого волокна (ПВ). Это объясняется достаточно высокой механической прочностью ПВ, что не требует использования опорных материалов и прокладок, как в плоскорамных модулях или сепарационных сетках в спиральных модулях. Важным преимуществом ПВ мембран является большая удельная площадь, а также плотность их упаковки (отношение активной поверхности мембран, участвующих в фильтрации, к объему модуля) в мембранном аппарате. Так, удельная площадь плоских мембран в плоскорамных модулях не превышает 300 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, удельная площадь плоских мембран в спиральных модулях не превышает 2000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, в то время как использование

полых волокон позволяет достичь удельной площади мембран до 20000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> [1].

Основной способ получения полволоконных мембран – сухо-мокрый метод формирования [2]. Принципиальные отличия данного метода от мокрого способа получения листовых мембран заключаются в следующем: образование мембранной структуры происходит при контакте как с внутренним осадителем, так и с внешней коагуляционной ванной, объем внутреннего осадителя (модуль) лимитируется геометрией формирующегося первичного гелеобразного каркаса; вследствие чего формирование мембран происходит в более “мягких” условиях за счет разбавления внутреннего осадителя растворителем. Как правило, для получения ПВ используют высоковязкие формовочные композиции ( $\eta > 10$  Па с) с повышенной концентрацией полимера и высокими

значениями степени насыщения ( $\alpha^*$ ) [3–6]. Высокие значения степени насыщения формовочного раствора обеспечивают высокую скорость фазового разделения, а повышенная вязкость формовочных растворов придает дополнительную механическую прочность первичному гелеобразному каркасу, предотвращает порывы волокна и тем самым гарантирует непрерывность процесса формования.

Необходимо отметить, что при получении ПВ мембран методом свободного прядения, экструдированный полимерный раствор подвергается дополнительной деформации под действием внешней растягивающей силы (силы тяжести и/или растягиванию волокна в результате изменения скорости вращения приемного барабана). Как правило, удлинение, индуцированное в процессе формования волокна, является причиной изменения конформации цепей полимера, и приводит к изменению их ориентации, что также должно отражаться на свойствах получаемых ультрафильтрационных мембран. Однако этому аспекту в литературе не уделено должного внимания за исключением отдельных работ, посвященных, в основном, получению полволоконных мембран для газоразделения [7, 8].

Для оценки степени вытяжки волокна в результате внешней растягивающей силы используется такой параметр как кратность вытяжки мембран  $\phi$  [9]. Кратность вытяжки мембран рассчитывают как отношение площади кольцевого отверстия фильеры, через которое подается полимерный раствор к площади поперечного сечения стенок волокна:

$$\phi = \frac{(d_{\text{наруж}}^2 - d_{\text{внутр}}^2)_{\text{фильеры}}}{(d_{\text{наруж}}^2 - d_{\text{внутр}}^2)_{\text{ПВ}}} \quad (1)$$

Следует отметить, что этот подход, справедливый при формировании химических волокон, по нашему мнению, не совсем применим к получению полых волокон. Как будет показано ниже, наружный и внутренний диаметр волокна существенно зависит от скорости подачи в фильеру внутреннего осадителя и раствора полимера при постоянной скорости формования. С другой стороны, при формировании пористых структур методом инверсии фаз протекают осадочные явления. Так, при получении плоских мембран путем нанесения формовочного раствора шелевой фильерой на полированную подложку с последующим погружением в коагуляционную ванну толщина сформированной пленки, как правило, существенно меньше, чем зазор фильеры, хотя в данном случае вытяжка отсутствует. При формировании структуры полого волокна в воздушном зазоре только под действием силы тяжести (метод свободного прядения), вытяжка волокна невели-

ка и вместо этого используют фильерную вытяжку ( $\Phi В$ ) или степень вытяжки (drawing ratio, DR), по сути представляющие собой отношение одних и тех же величин [10–12].  $\Phi В$  представляет собой отношение разности между линейной скоростью формования волокна ( $v$ ) и скоростью истечения формовочного раствора из кольцевого отверстия фильеры ( $v_1$ ) к скорости истечения раствора ( $v_1$ ):

$$\Phi В = \left( \frac{v - v_1}{v_1} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Степень вытяжки волокна определяют, как отношение линейной скорости формования волокна к скорости истечения прядильного раствора из фильеры:

$$DR = \frac{v}{v_1} \quad (3)$$

Литературные данные о влиянии вытяжки на размер пор, структуру поддерживающего слоя и производительность мембран весьма противоречивы [9, 13–17]. Авторы [9] установили, что при высоких значениях кратности вытяжки мембран ( $\phi > 15$ ) полые волокна, полученные из системы ПЭС-диэтиленгликоль-НМП (соотношение компонентов 23 : 36 : 41) обладают полностью губчатой структурой. К сожалению, авторы работы не приводят данных о влиянии вытяжки мембран на их транспортные свойства. В [13] на примере мембран из поливинилиденфторида установлено, что увеличение высоты воздушного зазора с 1 до 20 см или скорости намотки сформованной нити на бобину с 3.5 до 10 м/мин подавляет образование макроовидов в структуре поддерживающего слоя мембран, приводит к уменьшению размера пор на селективной поверхности мембран, а также к сужению распределения пор по размерам. Наблюдаемые явления авторы работы связывают с осадочными явлениями формирующегося волокна. Уменьшение размера пор с увеличением скорости приема полого волокна зарегистрировано и в работе [14]. Авторы предполагали, что повышение скорости приемки волокна приводит к увеличению степени ориентации макромолекул ПВДФ и формированию менее пористой мембранной структуры. С другой стороны, в работе [15] на примере мембран из ацетата целлюлозы регистрировали увеличение среднеквадратичной и среднеарифметической шероховатости внутренней поверхности мембран, увеличение размера пор на селективной поверхности, а также возрастание производительности при увеличении скорости приемки полых волокон. Авторы [15] считают, что такое изменение свойств мембран происходит под действием напряжения растяжения, вызванного увеличением скорости приемки полых волокон на бобину.

Целью данной работы являлось установить влияние режимов формования на структуру и транспортные свойства на примере ПЭС ПВ мембран, получаемых методом свободного прядения. Новизна данного исследования заключается в том, что регулирование ФВ осуществляли путем изменения величины воздушного зазора, скорости дозирования полимерного раствора и внутреннего осадителя, а также его температуры ( $T_{\text{вн ос}}$ ). Дополнительно проанализированы различия в структуре и свойствах полволоконных и плоских мембран, полученных из одного и того же состава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

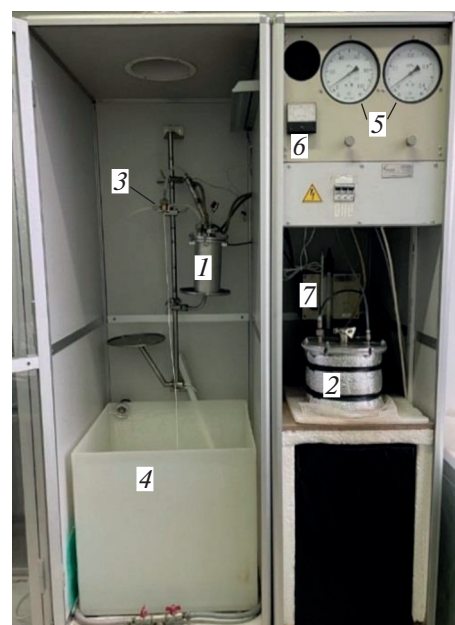
Для получения мембран использовали полиэфирсульфон марки Ultrason E 6020P ( $M_w = 58000$  г/моль, BASF, Германия), N,N-диметилацетамид (ДМАА, BASF, Германия), в качестве порообразователей использовали смесь глицерина (ГОСТ 6259-75) и полиэтиленгликоля ПЭГ-400 ( $M_n = 400$  г/моль, BASF, Германия). В качестве внутреннего осадителя использовали дистиллированную воду.

Приготовление формовочного раствора состава ПЭС/нерастворитель/растворитель осуществляли на лабораторном стенде, включающем термостатируемый реактор из нержавеющей стали и верхнеприводную мешалку (IKARW 20 Digital, Германия). Температура приготовления формовочного раствора составляла  $90 \pm 2^\circ\text{C}$ , время приготовления – 4 ч, скорость перемешивания –  $1000$  об. мин<sup>-1</sup>. Концентрация ПЭС в формовочном растворе составляла 25%. В качестве нерастворителя, введенного в формовочный раствор использовали смесь ПЭГ-400 и глицерина с числом осаждения 1% раствора ПЭС в ДМАА 135 г/дл [18], в количестве, обеспечивающем степень насыщения формовочного раствора – 0.94 согласно методике, описанной в [18].

Мембраны получали методом инверсии фаз путем мокрого (листовые мембраны) или сухомокрого формования (в форме полого волокна). Для получения плоских мембран формовочный раствор наносили на стеклянную подложку или подложку из нетканого полиэфира с помощью щелевой фильеры с толщиной зазора 200 мкм. Температура коагуляционной ванны составляла 20, 39 или  $85^\circ\text{C}$ .

Сформованные мембраны отмывали от остатков растворителя в течении 24 ч, после чего импрегнировали 30% водным раствором глицерина для предотвращения контракции пор.

Получение полволоконных мембран осуществляли на стендовой установке Института физико-органической химии НАН Беларуси, внешний вид которой представлен на рис. 1. Оборудование для получения ПВ мембран включает



**Рис. 1.** Установка для получения полволоконных мембран, где 1 – емкость для формовочного раствора; 2 – емкость для внутренней осадительной ванны; 3 – фильера; 4 – приемная ванна; 5 – манометры 6 – датчик температуры внутреннего осадителя; 7 – термостат.

систему термостатируемых приемно-подающих емкостей и патрубков для формовочного раствора (1, рис. 1) и осадителя (2, рис. 1), стойку с фильерным узлом (3, рис. 1) и приемную ванну с водопроводной водой,  $T = 15^\circ\text{C}$  (4, рис. 1). Подача в фильеру формовочной композиции и внутреннего осадителя (воды) осуществляется сжатым воздухом, давление которого контролируется манометрами (5, рис. 1). В системе отсутствует сматывающее устройство, волокно формируется под действием силы тяжести.

Формование полых волокон осуществлялось при различных режимах: скорость дозирования раствора полимера варьировали в диапазоне 3.44–6.0 г/мин, давление осадителя – 30–60 кПа, температуру внутреннего осадителя –  $20$ – $85^\circ\text{C}$ , температура приемной (внешней коагуляционной) ванны –  $15^\circ\text{C}$ , высота воздушного зазора от фильеры до приемной ванны – 15–100 см.

Поскольку в используемом методе формования отсутствовало дозирующее оборудование (насос подачи прядильного раствора) и приемная бобина, то для определения линейной скорости формования волокна определяли длину волокна, сформованного за 1 мин при фиксированном расстоянии от фильеры до приемной ванны. Для этого поступали следующим образом: формирующееся волокно отрезали на границе раздела воздух – приемная коагуляционная ванна с интервалом 1 мин и измеряли длину сформованного во-

локна. Таким образом определяли линейную скорость формования волокна, которая адекватна скорости приема сформованной нити на бобину в традиционном процессе формования химических волокон.

$$v = l/t, \quad (4)$$

где  $l$  — длина волокна, сформованного за 1 мин, м;  $t$  — время, мин.

Т.к. в качестве движущей силы для подачи формовочного раствора использовался сжатый воздух при определенном давлении, а не дозирующий насос, то для определения скорости истечения прядильного раствора из отверстий фильеры поступили следующим образом. Измеряли массу сформованного высушенного волокна за единицу времени. Затем, зная плотность и концентрацию раствора, определяли его объем и скорость его дозирования

$$V = m/\rho, \quad (5)$$

где  $m$  — масса высушенного волокна, г;  $\rho$  — плотность, г/см<sup>3</sup>.

Скорость истечения прядильного раствора из отверстий фильеры ( $v_1$ ) рассчитывали по формуле

$$v_1 = V/(St), \quad (6)$$

где  $S$  — площадь поперечного сечения кольцевого отверстия фильеры (м<sup>2</sup>) рассчитывали по формуле:

$$S = \pi(D^2 - d^2)/4, \quad (7)$$

где  $D$  — наружный диаметр канала фильеры, м;  $d$  — внутренний диаметр канала фильеры, м.

Далее по формуле (2) рассчитывали ФВ.

Удельную производительность мембран ( $J_0$ , л/м<sup>2</sup> ч) вычисляли по формуле:

$$J_0 = V/(St), \quad (8)$$

где  $V$  — объем фильтрата, л;  $S$  — площадь рабочей поверхности мембраны, м<sup>2</sup>;  $t$  — время фильтрации, ч.

Коэффициент задерживания вычисляли по формуле:

$$R = \left(1 - \frac{C_\Phi}{C_{исх}}\right) \times 100\%, \quad (9)$$

где  $C_\Phi$  — концентрация калибранта в фильтрате, г/л;  $C_{исх}$  — концентрация калибранта в исходном растворе, г/л. В качестве калибранта использовали 0.3% водный раствор поливинилпирролидона марки К-30 (Fluka, Германия).

Изучение геометрических размеров и морфологии мембран проводили на растровом электронном микроскопе Phenom Pro (Thermo Fisher Scientific), осуществляя предварительную пробоподготовку методом криогенного разлома в жидком азоте, с последующим нанесением слоя золо-

та посредством катодного распыления в вакуумной установке Vac Coat DSR1 (Иран).

Структуру внешней поверхности селективного слоя мембран изучали методом атомно-силовой микроскопии (NT-206, Mikrotest machines, Belarus) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC35 (Mikromasch, Estonia) с радиусом кривизны зонда не более 10 нм и жесткостью 3.5 N/m (согласно паспорту производителя).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось выше, управлять структурой и свойствами полых мембран возможно путем варьирования следующих переменных: величиной воздушного зазора, скоростью дозирования полимерного раствора и внутреннего осадителя и его температуры ( $T_{вн ос}$ ). Экспериментальные данные по влиянию указанных переменных на характеристики получаемых полволоконных мембран приведены в табл. 1–4.

Зависимость величины ФВ, а также свойств мембран от высоты воздушного зазора ( $H$ ) приведена в табл. 1. Как видно, увеличение высоты воздушного зазора с 15 до 100 см при прочих фиксированных условиях формования (температура внутреннего осадителя, скорость дозирования формовочного раствора, давление подачи внутреннего осадителя) приводит к возрастанию ФВ с 46.2 до 84.4% и оказывает существенное влияние на геометрические размеры ПВ мембран. С увеличением ФВ регистрируется как уменьшение внутреннего диаметра, так и толщины стенки волокна. С увеличением высоты воздушного зазора происходит увеличение удельной производительности мембран по воде, при этом коэффициент задерживания мембран по ПВП варьируется в достаточно узком диапазоне 34.0–45.9%.

На рис. 2 приведены структуры поперечного сечения ПЭС мембран в зависимости от высоты воздушного зазора. 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 пронизан большим количеством пальцеобразных вакуолей (макроовидов). При этом с увеличением высоты воздушного зазора регистрируется постепенное возрастание общей ширины переходного слоя мембран, уменьшается количество и размер макроовидов в поддерживающем слое, увеличивается их ширина, а также увеличивается ширина перегородок между макроовидами (рис. 2), что хорошо согласуется с литературными данными [13, 14]. Установлено, что селективная поверхность ПЭС ПВ мембран имеет четко выраженную ориентацию в направлении оси волокна, при этом с увеличением фи-

**Таблица 1.** Зависимость свойств полволоконных мембран от высоты воздушного зазора. Скорость дозирования формовочного раствора – 4.04 г/мин, давление подачи внутреннего осадителя – 45 кПа,  $T_{\text{вн ос}} = 39^\circ\text{C}$ 

$H$ , см	Скорость формования волокна, м/мин	ФВ, %	$D_{\text{внутр}}$ , мм	$L$ , мм	$J_0$ , л/м <sup>2</sup> ч	$R_{\text{ПВП}}$ , %
15	3.16	46.2	1.23	0.25	300	45.9
30	3.25	55.3	1.17	0.25	350	43.4
40	3.26	56.7	1.15	0.25	363	37.9
50	3.30	57.5	1.13	0.24	445	36.4
60	3.32	64.6	1.12	0.24	492	37.6
70	3.34	71.6	1.10	0.23	492	40.4
80	3.40	72.1	1.09	0.23	541	35.8
90	3.46	73.9	1.00	0.22	530	43.4
100	3.52	84.4	0.92	0.22	579	34.0

**Таблица 2.** Зависимость свойств полволоконных мембран от скорости дозирования формовочного раствора ( $V_{\text{ФР}}$ ). Давление подачи внутреннего осадителя – 50 кПа, величина воздушного зазора – 70 см,  $T_{\text{вн ос}} = 39^\circ\text{C}$ 

$V_{\text{ФР}}$ , г/мин	Скорость формования волокна, м/мин	ФВ, %	$D$ , мм	$L$ , мм	$J_0$ , л/м <sup>2</sup> ч	$R_{\text{ПВП}}$ , %
3.44	3.24	66.7	1.04	0.23	570	51
4.04	3.83	67.8	1.01	0.24	520	52
4.64	4.25	62.1	1.02	0.25	540	55
5.20	4.57	55.6	1.12	0.25	480	57
6.00	4.83	42.5	1.05	0.25	445	60

**Таблица 3.** Зависимость свойств полволоконных мембран от давления подачи внутреннего осадителя. Скорость дозирования формовочного раствора – 4.04 г/мин, величина воздушного зазора – 70 см,  $T_{\text{вн ос}} = 39^\circ\text{C}$ 

$P_{\text{вн ос}}$ , кПа	Скорость формования волокна, м/мин	ФВ, %	$D$ , мм	$L$ , мм	$J_0$ , л/м <sup>2</sup> ч	$R_{\text{ПВП}}$ , %
30	3.47	50.5	0.98	0.26	350	67
40	3.73	66.7	1.00	0.23	420	59
50	3.83	67.8	1.01	0.24	520	52
60	4.02	76.1	1.10	0.20	605	43

льерной вытяжки форма пор на поверхности селективного слоя изменяется от круглой (диаметр пор не превышает 0.3–0.5 мкм) до щелевидной (продольный размер пор достигает 1.0–1.2 мкм), см. рис. 2. Полученные результаты хорошо согласуются с данными АСМ-микроскопии, приведенными на рис. 3. Как видно, структурные элементы на поверхности селективного слоя имеют четко выраженную ориентацию в направлении оси волокна, при этом с увеличением фильерной вытяжки регистрируется незначительное уменьшение площади щелеобразных углублений [14].

В табл. 2 представлена зависимость геометрических размеров и транспортных свойств ПЭС мембран от скорости дозирования формовочного раствора ( $V_{\text{ФР}}$ ) при прочих фиксированных усло-

виях формования (температура раствора полимера, температура и давление внутреннего осадителя, величина воздушного зазора и др.). Увеличение скорости дозирования формовочного раствора с 3.44 до 6.00 г/мин приводит к снижению производительности мембран с 570 до 445 л/м<sup>2</sup>ч, при этом коэффициент задерживания мембран по ПВП К-30, внутренний диаметр ( $D$ ) и толщина стенок волокна ( $L$ ) варьируются в достаточно узких пределах:  $R = 51\text{--}60\%$ ,  $D = 1.01\text{--}1.12$  мм,  $L = 0.23\text{--}0.25$  мм соответственно.

Увеличение давления подачи внутреннего осадителя ( $P_{\text{вн ос}}$ ) с 30 до 60 кПа, наоборот, приводит к достаточно резкому повышению производительности мембран по дистиллированной воде с

**Таблица 4.** Зависимость свойств полволоконных мембран от температуры внутреннего осадителя. Величина воздушного зазора – 70 см, давление подачи внутреннего осадителя – 50 кПа

$T_{\text{вн ос}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{ФР}}, \text{г/мин}$	Скорость формирования волокна, м/мин	ФВ, %	$D, \text{мм}$	$L, \text{мм}$	$J_0, \text{л/м}^2 \text{ч}$	$R_{\text{ПВП}}, \%$
20	3.00	2.2	29.8	0.99	0.24	120	93
39	4.64	4.25	62.1	1.02	0.25	520	52
57	5.20	5.13	74.6	1.13	0.23	560	45
70	5.48	5.78	100.7	1.12	0.22	730	24
85	6.08	6.94	102.0	1.15	0.25	920	20

350 до 605 л/м<sup>2</sup> ч, уменьшению коэффициента задерживания мембран по ПВП, увеличению внутреннего диаметра волокна, а также к снижению толщины его стенки (табл. 3), что связано с блокированием усадочных явление полого волокна в процессе формования.

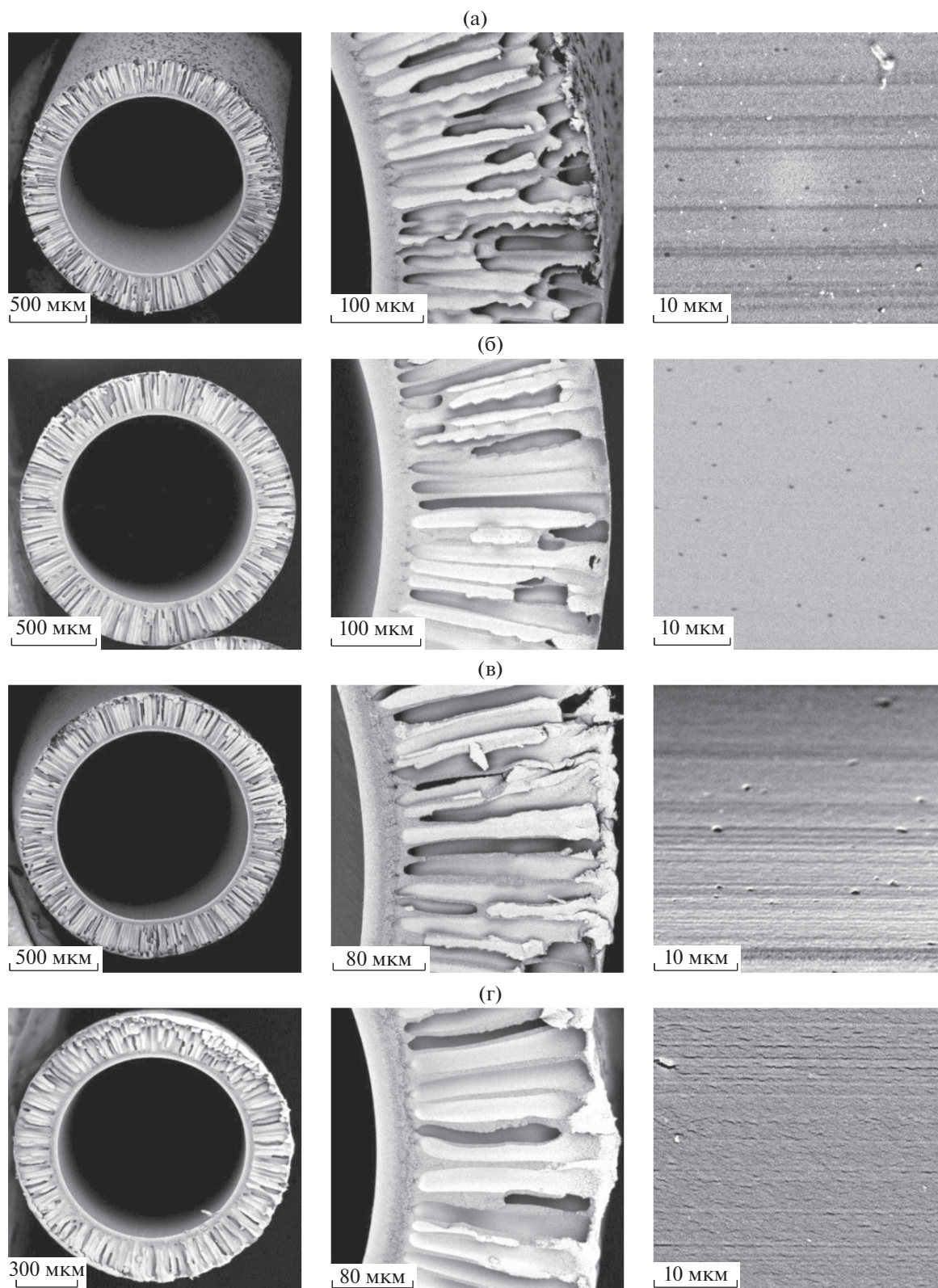
Влияние температуры внутреннего осадителя на свойства мембран продемонстрировано данными табл. 4. Как видно, повышение температуры внутреннего осадителя при прочих фиксированных параметрах приводит к увеличению удельной производительности по воде и снижению селективности мембран. Наиболее резкий рост удельной производительности мембран по воде со 120 до 520 л/м<sup>2</sup> ч наблюдается при повышении температуры с 20 до 39°C, далее в интервале температур 39–57°C производительность мембран практически постоянна, а последующее существенное возрастание производительности мембран с 560 до 920 л/м<sup>2</sup> ч происходит при повышении  $T_{\text{вн ос}}$  до 85°C. Такое изменение транспортных характеристик мембран при увеличении температуры внутреннего осадителя можно объяснить возрастанием скорости массообменных процессов при фазовом разделении [10]. Следует отметить, что в используемом методе формования полых волокон дозирование внутреннего осадителя в фильере осуществляется под действием давления. Повышение температуры внутреннего осадителя (воды) с 20 до 85°C приводит к уменьшению его вязкости с 1.005 до 0.336 мПа с и, соответственно, при фиксированном давлении подача внутреннего осадителя в фильере возрастает [19]. Именно это является одной из причин увеличения удельной производительности по воде и уменьшения задерживания. Этим же объясняется возрастание внутреннего диаметра волокна, однако, следует отметить, что при этом не наблюдается уменьшения толщины стенок волокна. В данном случае, наряду с возрастанием подачи внутреннего осадителя, одновременно существенно возрастает и скорость дозирования формовочного раствора (табл. 4) в результате его локального разогрева в фильере и уменьшения вязкости. Так вязкость используемого формовочного раствора при 25°C

составляет 45 Па с, при 45°C – 22.4 Па с, а при 60°C – 6.4 Па с.

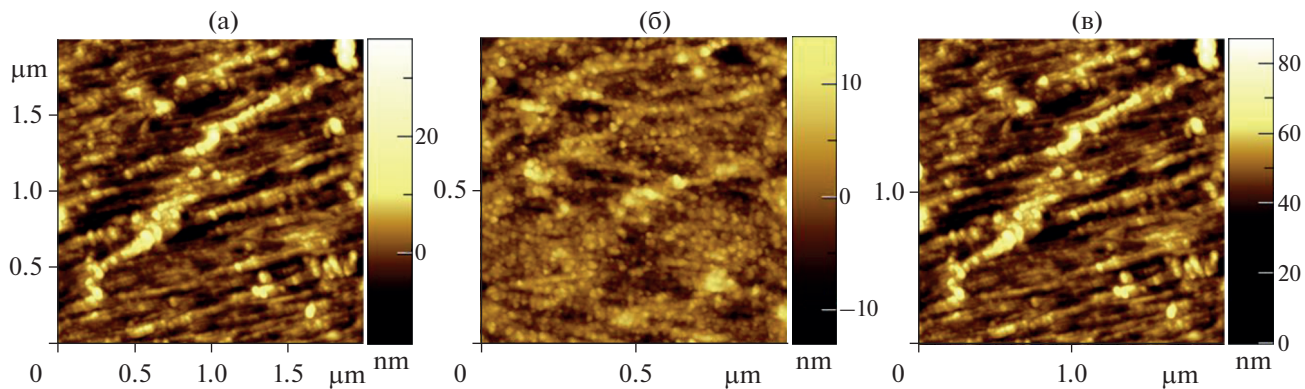
Электронные микрофотографии поперечных сколов, внутренней и наружной поверхностей ПЭС ПВ мембран приведены на рис. 4. С увеличением температуры внутреннего осадителя с 20 до 85°C наблюдается снижение количества и длины пальцеобразных вакуолей в субструктуре мембран, возрастание толщины переходного слоя, что особенно проявляется при изменении температуры внутреннего осадителя с 20 до 39°C, что связано с возрастанием скорости массообменных процессов при фазовом разделении и увеличением ФВ с 29.8 до 102.0% [13, 14]. С увеличением ФВ в результате повышения температуры внутреннего осадителя также изменяется форма пор на поверхности селективного слоя от круглой (для ФВ = 29.8–62.1%) до щелевидной (для ФВ = 100.7–102.0%). Обращает на себя внимание резкое изменение топологии селективного слоя при увеличении температуры внутреннего осадителя с 70 до 85°C, что обуславливает резкий рост производительности мембран по дистиллированной воде.

Таким образом, варьируя режимы формования возможно в широких пределах регулировать как геометрические характеристики, так и транспортные свойства полволоконных мембран. При этом указанные характеристики определяются совместным влиянием высоты воздушного зазора, скорости дозирования внутреннего осадителя, формовочного раствора, а также температурой внутреннего осадителя. При этом наиболее эффективным параметром, определяющим свойства мембран, является температура внутреннего осадителя. Как следует из табл. 4 и рис. 5 изменение данного параметра позволяет в широких пределах варьировать транспортные характеристики мембран. Анализ полученных результатов показал, что удельная производительность ПЭС ПВ мембран линейно возрастает с увеличением фильерной вытяжки (рис. 5), независимо от того, варьированием какого параметра формования ПВ достигается изменение ФВ. На наш взгляд, это связано с тем, что результате подачи внутреннего осадителя в фильере под давлением [10, 20] бло-

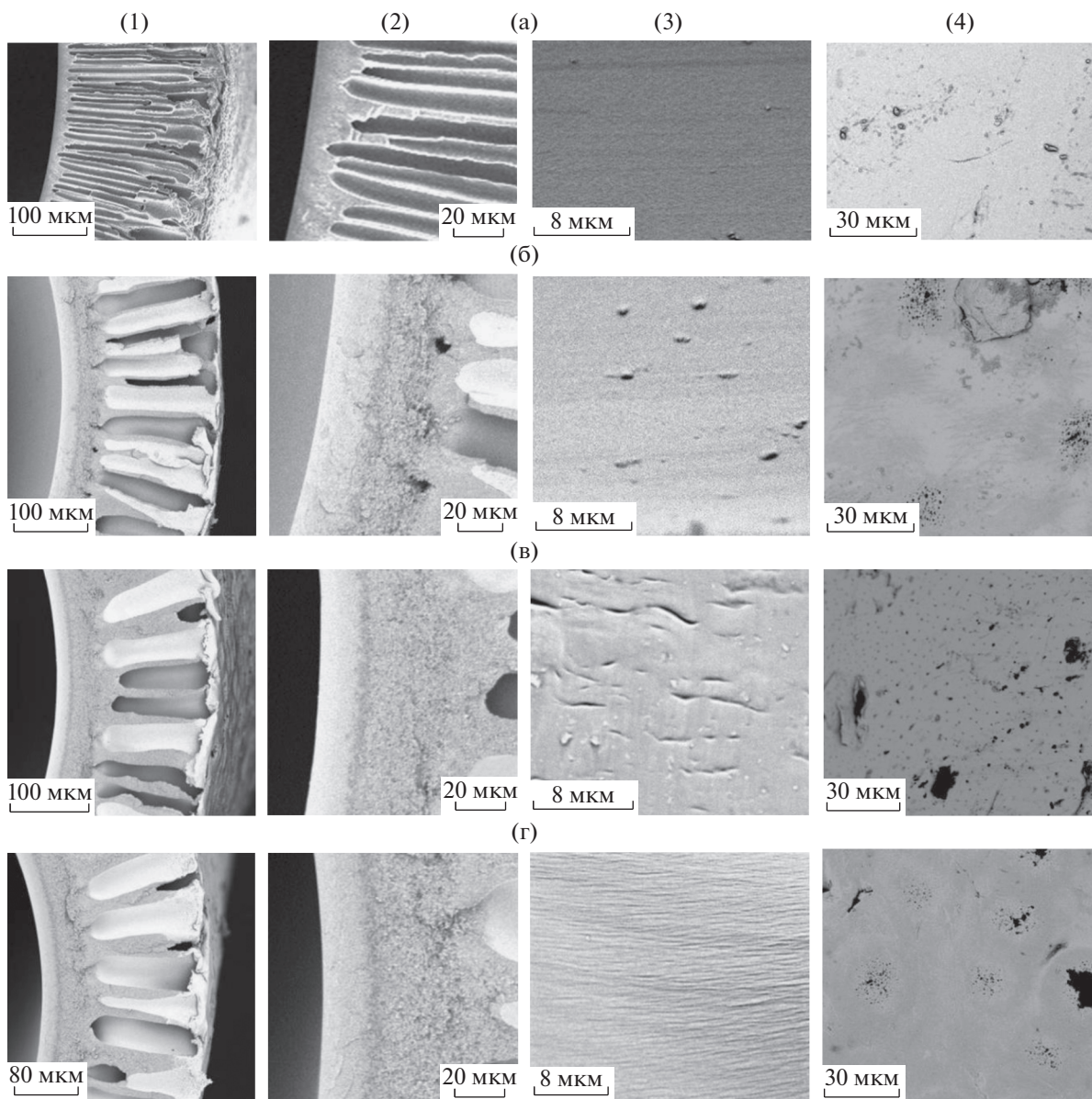




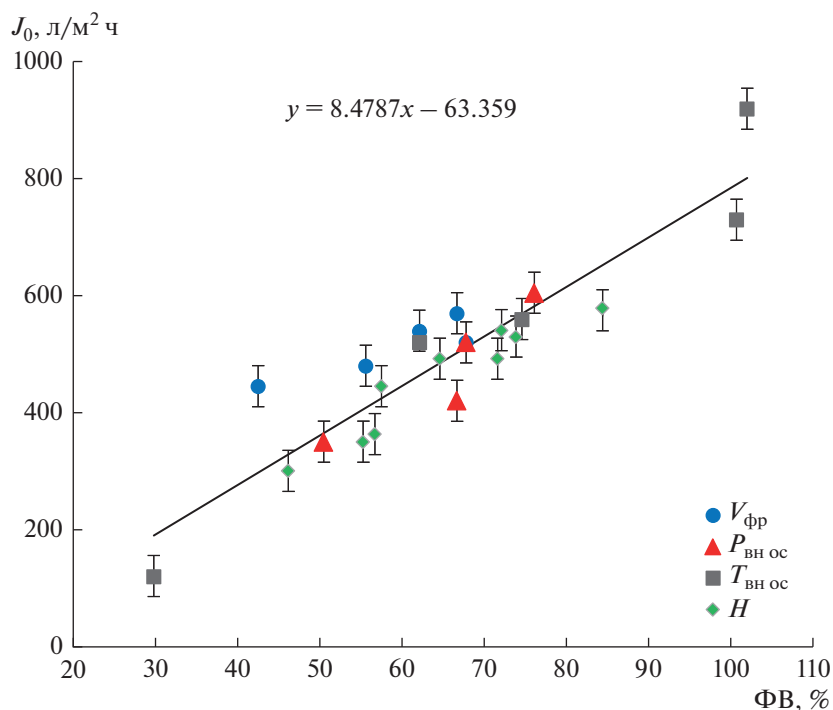
**Рис. 2.** Электронные микрофотографии поперечных сколов и внутренней селективной поверхности ПВ ПЭС мембран, полученных при различной величине воздушного зазора: (а) 15 см ( $\Phi В = 46.2\%$ ); (б) 40 см ( $\Phi В = 56.7\%$ ); (в) 70 см ( $\Phi В = 71.6\%$ ); (г) 100 см ( $\Phi В = 84.4\%$ ).



**Рис. 3.** АСМ изображения селективной поверхности ПЭС мембран, полученных при различной величине воздушного зазора: (а) 40 см (ФВ = 46.2%); (б) 60 см (ФВ = 64.6%); (в) 100 см (ФВ = 84.4%).



**Рис. 4.** Электронные микрофотографии поперечных сколов (1, 2), внутренней селективной (3) и наружной (4) поверхностей ПВ ПЭС мембран, в зависимости от температуры внутреннего осадителя: (а) 20°C (ФВ = 29.8%); (б) 39°C (ФВ = 62.1%); (в) 70°C (ФВ = 100.7%); (г) 85°C (ФВ = 102.0%).

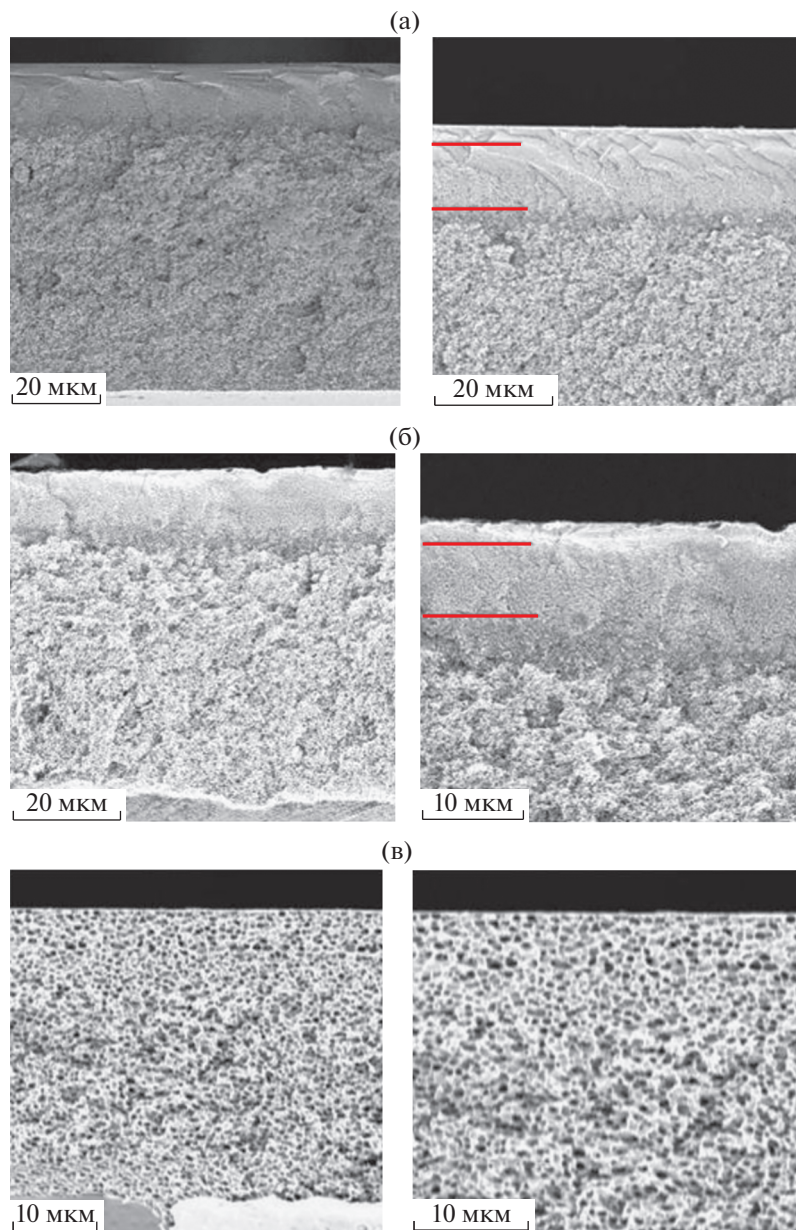


**Рис. 5.** Зависимость производительности ПЭС ПВ мембран от ФВ, для различных переменных: ( $H$ ) – высота воздушного зазора, ( $V_{фр}$ ) – скорость дозирования формовочного раствора, ( $P_{вн ос}$ ) – давление подачи внутреннего осадителя, ( $T_{вн ос}$ ) – температура внутреннего осадителя.

кируются усадочные явления, а при вытяжке волокна в воздушном зазоре происходит частичное разрушение формирующегося полимерного каркаса и прежде всего, микроразрывы формирующегося селективного слоя, сопровождающееся увеличением доли взаимосвязанных пор, трансформации формы пор от круглой к щелевидной и, соответственно, возрастанием производительности мембран. Данное положение хорошо согласуется с результатами СЭМ, представленными на рис. 2 и рис. 4. Увеличение ФВ с 29.8 до 62.1% приводит к увеличению размера пор в продольном направлении на селективном слое мембран с 0.1–0.3 до 0.8–1.2 мкм (см. рис. 4а, 4б), последующее увеличение ФВ (до 100.7–102.0%) приводит к тому, что селективная поверхность ПЭС ПВ мембран представлена большим количеством щелевидных пор, связанных между собой, (см. рис. 4в, 4г).

Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на высокое значение степени насыщения формовочного раствора ( $\alpha^* = 0.94$ ) поддерживающий (дренажный) слой ПЭС ПВ мембран пронизан большим количеством макроидов (рис. 2 и рис. 4). Согласно [18, 21–26] мембраны, полученные из формовочных растворов с высокими значениями степени насыщения, обычно обладают выраженной губчатой структурой т.е. характеризуются отсутствием макроидов в поддержи-

вающим слое, что не наблюдается в случае мембран в виде полых волокон. Это может быть связано с тем, что, по мнению авторов [27], имеется некоторая критическая высота воздушного зазора, ниже которой невозможно получить структуру без макроидов. В случае же исследуемых систем высота воздушного зазора при формировании полых волокон варьировалась в достаточно широких пределах, тем не менее, даже при максимальной высоте (100 см) фиксировали образование макроидов в субструктуре мембран (рис. 2г). Для сравнения на рис. 6 приведены структуры поперечных сколов плоских ПЭС мембран, полученных по мокрому способу формирования из этого же формовочного раствора с использованием подложки из полированного стекла при трех различных температурах коагуляционной ванны (20, 39 и 85°C). Установлено, что поперечное сечение мембран, полученных из ОВ с температурой 25 и 39°C, имеет губчатую асимметричную структуру, состоящую из селективного, переходного и дренажного слоев. При этом увеличение температуры ОВ с 25 до 39°C приводит к снижению толщины селективного и переходного слоев с 2.8 до 1.9 мкм и с 10.7 до 7.8 мкм соответственно, а также разрыхлению структуры поддерживающего слоя. Для мембран, полученных при температуре ОВ 85°C толщина селективного слоя составляет менее 50 нм, переходный слой отсутствует, а структура дренажного



**Рис. 6.** Микрофотографии поперечных сколов плоских ПЭС мембран, полученных при различных температурах осадительной ванны: (а) 20°C, (б) 39°C, (в) 85°C.

слоя является более однородной и пористой. При этом плоские ПЭС мембраны обладают крайне низкой производительностью по дистиллированной воде:  $J_0 = 3 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$  ( $T_{\text{ОВ}} = 20^\circ\text{C}$ ),  $J_0 = 12 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$  ( $T_{\text{ОВ}} = 39^\circ\text{C}$ ) и  $15 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$  ( $T_{\text{ОВ}} = 85^\circ\text{C}$ ) по сравнению с полыми волокнами.

Известно, что изменяя химическую природу и рельеф поверхности подложки или армирующего материала, можно в широких пределах варьировать свойства плоских мембран [28, 29]. При переходе от подложки из полированного стекла, к нетканому армирующему материалу на основе

полиэфира губчатая структура плоских мембран сохранялась, при этом производительность мембран по дистиллированной воде резко возрастает:  $J_0 = 96 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$  ( $T_{\text{ОВ}} = 20^\circ\text{C}$ ),  $J_0 = 128 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$  ( $T_{\text{ОВ}} = 39^\circ\text{C}$ ) и  $135 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$  ( $T_{\text{ОВ}} = 85^\circ\text{C}$ ). Такое увеличение производительности связано с блокированием осадочных явлений селективного слоя мембран. Армирующая подложка создает дополнительные внутренние напряжения в свежесформованной мембране, которые и влекут изменения в структуре селективного слоя. Таким образом, более высокую производительность ПЭС ПВ мембран (120–

950 л/м<sup>2</sup> ч в зависимости от режимов формования) можно объяснить подачей внутреннего осадителя под давлением, что препятствует протеканию усадочных явлений и частичным разрушением (деформацией) формирующегося полимерного каркаса при вытяжке волокна в воздушном зазоре, что приводит к увеличению доли взаимосвязанных пор и трансформации формы пор от круглой к щелевидной.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что как геометрические характеристики, так и транспортные свойства полволоконных мембран определяются совместным влиянием основных параметров формования методом свободного прядения (высота воздушного зазора, скорость дозирования формовочного раствора, давление подачи и температура внутреннего осадителя). Показано, что варьирование указанных параметров формования позволяет в широких пределах регулировать транспортные свойства получаемых мембран: производительность по дистиллированной воде в пределах 120–950 л/м<sup>2</sup> ч и коэффициент задерживания по ПВП К-30 в интервале 20–93%. Установлено, удельная производительность ПЭС ПВ линейно возрастает с увеличением фильерной вытяжки (ФВ) волокна независимо от того, варьированием какого параметра процесса формования это достигается. Методами СЭМ и АСМ показано, что увеличение ФВ приводит к росту доли взаимосвязанных пор на селективной поверхности ПЭС ПВ мембран и трансформации формы пор от круглой к щелевидной. Проведен сравнительный анализ структуры и свойств полволоконных и плоских мембран, полученных из одного и того же состава формовочной композиции. Показано, что для плоских мембран характерна анизотропная губчатая структура, в то время как в случае полых волокон дренажный слой пронизан пальцеобразными макроvoidами. Сделан вывод, что формирование макроvoidов, а также на порядок более высокая производительность ПВ обусловлено блокированием усадочных явлений путем подачи внутреннего осадителя под давлением и нарушением целостности (микроразрывами) формирующегося селективного слоя в результате вытяжки волокна в воздушном зазоре.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bodík I., Blšťáková A., Dančová L., Sedlčák S.* // Polish J. Environmental Studies. 2009. V. 18. № 3. P. 331–340.
2. *Alsathy Q.F., Salih H.A., Simone S., Zablouk M., Drioli E., Figoli A.* // Desalination. 2014. V. 345. P. 21–35.
3. *Zhang H., Li B., Sun D., Miao X., Gu Y.* // Desalination. 2018. V. 429. P. 33–43.
4. *Joorabloo A., Khorasani M.T., Adeli H., Mansoori-Moghadam Z., Moghaddam A.* // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2019. V. 70. P. 253–263.
5. *Bildyukevich A.V., Hliavitskaya T.A., Melnikova G.B.* // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 5. P. 283–295.
6. *Bildyukevich A., Hliavitskaya T., Melnikova G.* // J. Membrane Science and Research. 2021. V. 7. № 1. P. 45–54.
7. *Ahmad A.L., Otitoju T.A., Ooi B.S.* // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2019. V. 70. P. 35–50.
8. *Mubashir M., Yeong Y.F., Chew T.L., Lau K.K.* // J. Applied Membrane Science & Technology. 2018. V. 22. № 2. P. 101–108.
9. *Wang K.Y., Li D.F., Chung T.S., Chen S.B.* // Chemical engineering science. 2004. V. 59. № 21. P. 4657–4660.
10. *Бильдюкевич А.В., Плиско Т.В., Усоский В.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2. С. 113–137.
11. *Ren J., Wang R.* Preparation of polymeric membranes // Membrane and desalination technologies. Humana Press, Totowa, NJ, 2011. P. 47–100.
12. *McKelvey S.A., Clausi D.T., Koros W.J.* // J. Membrane Science. 1997. V. 124. № 2. P. 223–232.
13. *Sukitpaneenit P., Chung T.S.* // J. Membrane Science. 2011. V. 374. № 1–2. P. 67–82.
14. *Loh C.H., Wang R.* // J. Membrane Science. 2014. V. 466. P. 130–141.
15. *Chou W.L., Yang M.C.* // J. Membrane Science. 2005. V. 250. № 1–2. P. 259–267.
16. *Zhang B., Lu C., Liu Y., Zhou P., Yu Z., Yuan S.* // Polymer. 2019. V. 179. P. 121618.
17. *Huang Y., Xiao C., Huang Q., Liu H., Zhao J.* // Chemical Engineering J. 2021. V. 403. P. 126295.
18. *Бильдюкевич А.В., Глевицкая Т.А., Мельникова Г.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 5. С. 295–308.
19. *Pigott J.S.* The Viscosity of Water at High Pressures and High Temperatures: A Random Walk through a Subduction Zone. The Ohio State University, 2011.
20. *Матвеев Д.Н., Василевский В.П., Борисов И.Л., Волков В.В., Волков А.В.* // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. № 4. С. 545–555.
21. *Ren J., Li Z., Wong F.S.* // J. Membrane Science. 2004. V. 241. № 2. P. 305–314.
22. *Liu Y., Koops G.H., Strathmann H.* // J. Membrane Science. 2003. V. 223. P. 187–199.
23. *Aroona M.A., Ismail A.F., Montazer-Rahmati M.M., Matsuura T.* // Sep. Purif. Technol. 2009. V. 72. P. 194–202.
24. *Kim I.-Ch., Lee K.-H.* // J. Membrane Science. 2004. V. 230. P. 183–188.
25. *Wang Z., Ma J.* // Desalination. 2012. V. 286. P. 69–79.
26. *Machado P.S.T., Habert A.C., Borges C.P.* // J. Membrane Science. 1999. V. 155. P. 171–183.
27. *Peng N., Chung T.S., Wang K.Y.* Macrovoid evolution and critical factors to form macrovoid-free hollow fiber membranes // Hollow Fiber Membranes. Elsevier, 2021. P. 141–161.
28. *Pratsenko S.A., Bildyukevich A.V., Kober K., Tshmel A.* // J. Appl. Polym. Chem. 1996. V. 59. P. 1525–1528.
29. *Lohokare H.R., Bhole Y.S., Kharul U.K.* // J. Applied Polymer Science. 2006. V. 99. № 6. P. 3389–3395.

## Formation of Polyethersulfone Membranes by Free Fall Spinning Method

A. V. Bilyukevich<sup>1</sup>, T. A. Hliavitskaya<sup>1, \*</sup>, and T. N. Nevar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,  
Surganov Street, 13, Minsk, 220072 Belarus*

*\*e-mail: hlyavitskaya1706@gmail.com*

The effect of main parameters of the process of polyethersulfone (PES) hollow fiber (HF) membranes preparation via free fall spinning method was studied. The effect of the dosing rate of the polymer solution and inner coagulant, the effect of air gap distance and the temperature of inner coagulant on the geometrical dimensions, structure and properties of membranes were analyzed. It was shown that the variation of above parameters of membrane preparation process allow us to regulate the transport properties of membranes in a wide range: the pure water flux (PWF) from 120 up to 950 L/m<sup>2</sup> h, the rejection coefficient (respect to PVP K-30) in the range of 20–93%. It was established that PWF of PES HF membranes linearly increases with an increase in the spinneret draw value (SD) of the fiber, regardless of which parameter of the spinning process was varied. By SEM and AFM methods was shown that an increase in SD leads to an increase in the proportion of interconnected pores on the selective layer of PES HF membranes and the transformation of the pore shape from round to slit-like. A comparative analysis of the structure and properties of hollow fiber and flat-sheet membranes prepared from the same casting solution was carried out. It was shown that flat-sheet membranes had a nice spongy structure, while hollow fibers support layer was filled by finger-shaped vacuoles (macrovoids). It was concluded that the formation of macrovoids, as well as much higher PWF of HF PES membranes, is due to a breach of integrity (microfractures) of the selective layer being formed due to stretching fiber in the air gap.

**Keywords:** phase inversion, polyethersulfone, dry-wet spinning process, hollow fiber membrane, degree of saturation

УДК 66.081.6-278

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

© 2022 г. К. А. Смородин<sup>а</sup>, А. А. Атласкин<sup>а</sup>, Д. М. Зарубин<sup>а</sup>, А. Н. Петухов<sup>а</sup>, С. С. Крючков<sup>а</sup>, А. Н. Петухова<sup>а</sup>, М. Е. Атласкина<sup>а</sup>, \*, А. Н. Степакова<sup>а</sup>, А. Н. Марков<sup>а</sup>, И. В. Воротынец<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: atlaskin@muctr.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Проведено исследование влияния температуры в широком диапазоне (от 258.15 до 293.15 К) на газотранспортные характеристики полимерных газоразделительных асимметричных волокон на основе полисульфона для компонентов бинарной газовой смеси CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> различного состава. В рамках работы были определены значения коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости чистых газов в интересующем диапазоне температур, а также значения коэффициента проницаемости компонентов бинарной газовой смеси CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> с привлечением ГХ анализа потока пермеата. В данной работе было продемонстрировано: процесс разделения проходит наиболее эффективно при комнатной температуре в случае низкого содержания диоксида углерода (до 15 мол. %) в бинарной смеси. Экспериментально было показано, что в остальном диапазоне концентраций CO<sub>2</sub> процесс разделения смеси наиболее эффективен при пониженной температуре (273.15 К). Дальнейшее снижение температуры не делает процесс разделения смеси более эффективным во всём рассмотренном диапазоне концентраций диоксида углерода.

**Ключевые слова:** мембранное газоразделение, полисульфон, проницаемость газов, азот, диоксид углерода, селективность

DOI: 10.31857/S2218117222040095

### ВВЕДЕНИЕ

Постепенное изменение климата стало общемировой проблемой в связи с быстрым ростом концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере. В связи с изменением климата [1] была разработана стратегия CCS (carbon capture and storage). Этот подход подразумевает поиск технологических решений способствующих снижению выбросов диоксида углерода [2, 3], потому что увеличение выбросов CO<sub>2</sub> может привести к закислению океана [4, 5] повышению уровня моря дополняя глобальное потепление. Одним из направлений этой стратегии является улавливание диоксида углерода из стационарных источников, генерирующих газовые выбросы с высоким содержанием CO<sub>2</sub> (например, дымовых газов ТЭЦ).

Существует множество технологий для улавливания CO<sub>2</sub> из газовых смесей: химическая абсорбция, адсорбция [6, 7], и мембранная технология [8]. Улавливание CO<sub>2</sub> из дымовых газов ТЭЦ с помощью химической абсорбции водными растворами аминоспиртов, на сегодняшний день, яв-

ляется общемировой практикой [9–11]. Но несмотря на распространенность подхода и высокую эффективность выделения диоксида углерода даже с низким содержанием целевого компонента [12], данный подход имеет ряд серьезных недостатков [10, 13]: высокие энергозатраты, коррозию оборудования, высокие капитальные и операционные затраты, разложение и испарение абсорбента, что в свою очередь может привести к загрязнению окружающей среды. В работах было описано, что в случае применения аминной абсорбции возможно подорожание электроэнергии производимой ТЭЦ на 50–90% поскольку абсорбционная система потребляет 30–50% электроэнергии для регенерации сорбента и извлечения CO<sub>2</sub> [14–17].

В связи с вышесказанным, постепенно растет интерес к применению мембранных технологий [18–20] в задачах выделения CO<sub>2</sub> из природного газа и дымовых газов ТЭЦ. Изначально не было единого мнения о преимуществах мембранных методов над традиционными методами разделения газов [21]. Но исследования указывают на то,

что сегодня метод мембранного газоразделения является наиболее перспективной альтернативой традиционным методам в силу своих преимуществ [22–25]: энергоэффективность, экологичность, масштабируемость, возможность “настройки” процесса разделения путем подбора мембран и конфигураций разделительных аппаратов. Поэтому мембранное газоразделение интенсивно интегрируется в реальный сектор экономики [22, 26]. Поскольку интерес к данному методу газоразделения активно растет, исследовательские группы [27, 28] сосредоточили свои интересы в двух основных областях: разработка новых конфигураций мембранных аппаратов [29–31] и создание новых материалов для газоразделительных процессов [32–34].

Сегодня достаточно широк выбор материалов полволоконных мембран для различных задач [35–38], нередко полволоконные мембранные модули создают на основе полисульфона [39–43], также проводятся исследования в области модификации [44–48] его структуры для получения лучших газотранспортных характеристик в тех или иных задачах. Перечень задач в которых используются газоразделительные мембраны достаточно широк, и они могут сильно различаться по условиям (давление, температура), необходим подбор материалов с известными и подходящими свойствами для наиболее эффективного выделения целевого компонента. Изменение температуры процесса газоразделения [49] может привести к специфическим явлениям, таким как пластификация [50] мембраны, что может снизить эффективность выделения целевого компонента. Для решения этой задачи постоянно проводятся исследования влияния температур на газотранспортные характеристики полимерных мембран различными научными группами [50–55].

Для того, чтобы наиболее эффективно использовать полимерные газоразделительные мембраны в различных задачах, необходимо понимать их поведение в специфических условиях, например при пониженных температурах. Одной из таких технологий, где процесс мембранного газоразделения реализуется при низких температурах является мембранно-газогидратная кристаллизация [56], другим примером применения мембран в условиях низких температур является гибридный процесс на основе ректификации и мембранного газоразделения [57].

Целью настоящей работы является исследование влияния температуры в широком диапазоне (от 258.15 до 293.15 К) на газотранспортные характеристики полимерных газоразделительных волокон на основе полисульфона в процессе разделения бинарной газовой смеси с различным соотношением концентраций компонентов питающей смеси  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование влияния температуры на газотранспортные характеристики газоразделительных полых волокон на основе полисульфона была проведена как для индивидуальных газов, так и для бинарной газовой смеси. В настоящей работе были использованы чистые газы He (99.9999 об. %),  $\text{N}_2$  (99.9995 об. %),  $\text{CO}_2$  (99.99 об. %) приобретенные в НИИ КМ (Россия, Москва). Бинарная газовая смесь готовилась методом динамического смешения потоков, непосредственно в экспериментальной установке.

Исследование газотранспортных характеристик проводилось для коммерчески доступных газоразделительных мембран, приобретенных у Hangzhou Kelin Aier Qiyuan Equipment Co., Ltd. (Ханчжоу, Китай). Исследуемые мембраны представляют собой полые волокна с анизотропной структурой на основе полисульфона с внутренним селективным слоем толщиной 45–50 нм. Для определения толщины селективного слоя, из приобретенного мембранного модуля было извлечено 20 волокон. После были сделаны СЭМ-микрофотографии двух срезов каждого исследуемого волокна. Из полученных значений толщины было определено среднее. Микрофотографии поперечного сечения полых волокон представлены на рис. 1.

Определение газотранспортных свойств мембраны проводилось с использованием специально разработанной экспериментальной установки для определения газотранспортных характеристик полимерных мембран сопряженной с масс-спектрометром. Кроме того, было выполнено определение коэффициента проницаемости компонентов бинарных газовых смесей с различным соотношением концентраций  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .

### *Определение проницаемости чистых газов при различных температурных режимах*

Тестирование полволоконных мембран проводилось на экспериментальной установке, сопряженной с масс-спектрометром [58] при разных температурах – 293.15, 273.15 и 258.15 К. Принципиальная схема такой установки приведена на рис. 2. Газораспределительная система включает в себя 3 регулятора расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) для подачи в установку индивидуальных газов, которые могут использоваться по отдельности или в виде газовой смеси, полученной методом динамического смешения потоков в камере смешения. Два других регулятора расхода газа (Bronkhorst F201CV и Bronkhorst F201CM) используются для подачи в систему гелия и аргона. Гелий используется для продувки газораспределительной системы между экспериментами, а аргон в качестве внутреннего стандарта для масс-



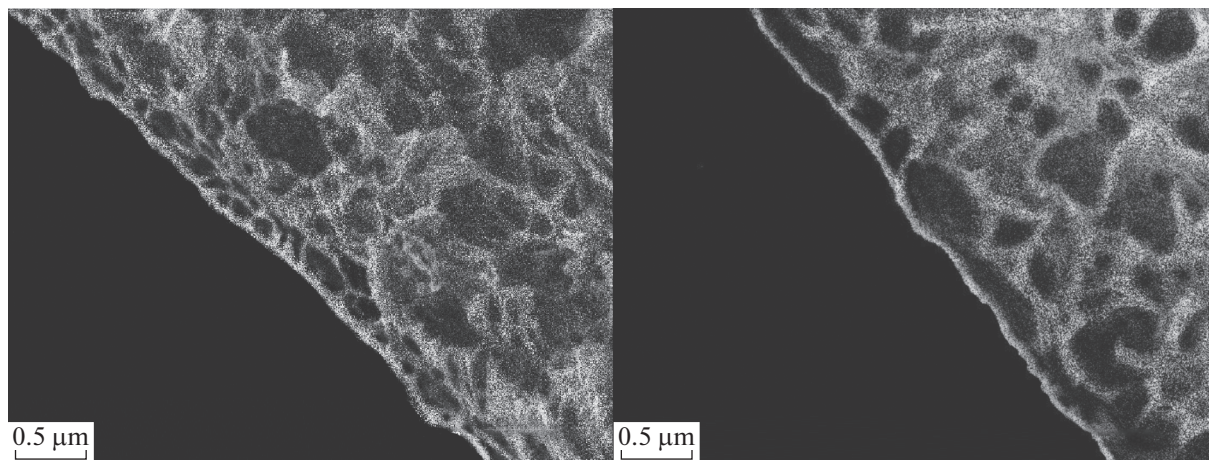


Рис. 1. СЭМ-изображения полых волокон (PSF) в поперечном сечении.

спектрометра. Четырехпортовый двухпозиционный кран соединяет полость высокого давления мембранного модуля с камерой смешения или линией подачи гелия. Также, полость высокого давления модуля соединена с регулятором давления газа “до себя” (Bronkhorst P702CM) для поддержания постоянного давления газа в мембранном модуле. Полость низкого давления мембранного модуля соединена с вакуумным постом, состоящим из мембранного и турбомолекулярного вакуумных насосов (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающим разряжение в подмембранном пространстве. Определение давление в полости низкого давления осуществляется с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200), а диафрагменный клапан с электромагнитным актуатором (Pfeiffer DVC 025 PX) служит для отсечения вакуумного оборудования от газораспределительной системы в случае повреждения мембраны и резкого роста давления. Вакуумный пост далее соединяется 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. Важно отметить, что мембранный модуль, камера смешения, а также газовые магистрали, соединяющие эти компоненты были помещены в криостат. Охлаждение системы до температур 273.15 и 258.15 К осуществлялось путем помещения модуля в жидкость и последующее ее охлаждение холодильной машиной производства HRZ004-L1 (SMC Corporation).

Экспериментальная процедура включает в себя следующие этапы. До начала эксперимента мембранный модуль продувается постоянным потоком гелия ( $50\text{--}150\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ), в то время как в камеру смешения подаются требуемые газы (общий объемный расход составляет  $200\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ).

В вакуумную часть газораспределительной системы подается аргон ( $4\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ). Концентрация посторонних газов, которые требуется удалить с помощью продувки мембранного модуля гелием, определяется по масс-спектру, формирующемуся в реальном времени с задержкой обновления показаний 1 мс. После того, как примеси были удалены из системы, двухпозиционный кран переключается в положение, соединяющее камеру смешения с полостью высокого давления мембранного модуля (время переключения крана составляет 8 мс). В таком режиме работы системы осуществляется сбор показаний контрольно-измерительных приборов. Величина давления газа в полости высокого давления модуля и объемные расходы газов регистрируются с помощью программного обеспечения FlowPlot, давление в полости низкого давления модуля и камере масс-спектрометра регистрируется с помощью программного обеспечения PV TurboViewer, а запись масс-спектра осуществляется в программном обеспечении PV MassSpec. Таким образом, осуществляется сбор всех экспериментальных данных для определения коэффициентов проницаемости, диффузии и расчета коэффициента сорбции. Коэффициент проницаемости мембраны рассчитывается согласно формуле:

$$P = \frac{J_i l}{\Delta p A}, \quad (1)$$

где  $J_i$  – объемный поток компонента  $i$  в пермеате,  $\text{см}^3\text{ мин}^{-1}$ ;  $l$  – толщина мембраны, см;  $\Delta p$  – разница парциальных давлений газа через мембрану, см рт. ст.;  $A$  – площадь мембраны,  $\text{см}^2$ .

Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет преобразовывать сигнал по каждому определяемому компоненту в величину его парциального давления. Таким образом, объемный расход пермеата можно определить по формуле:

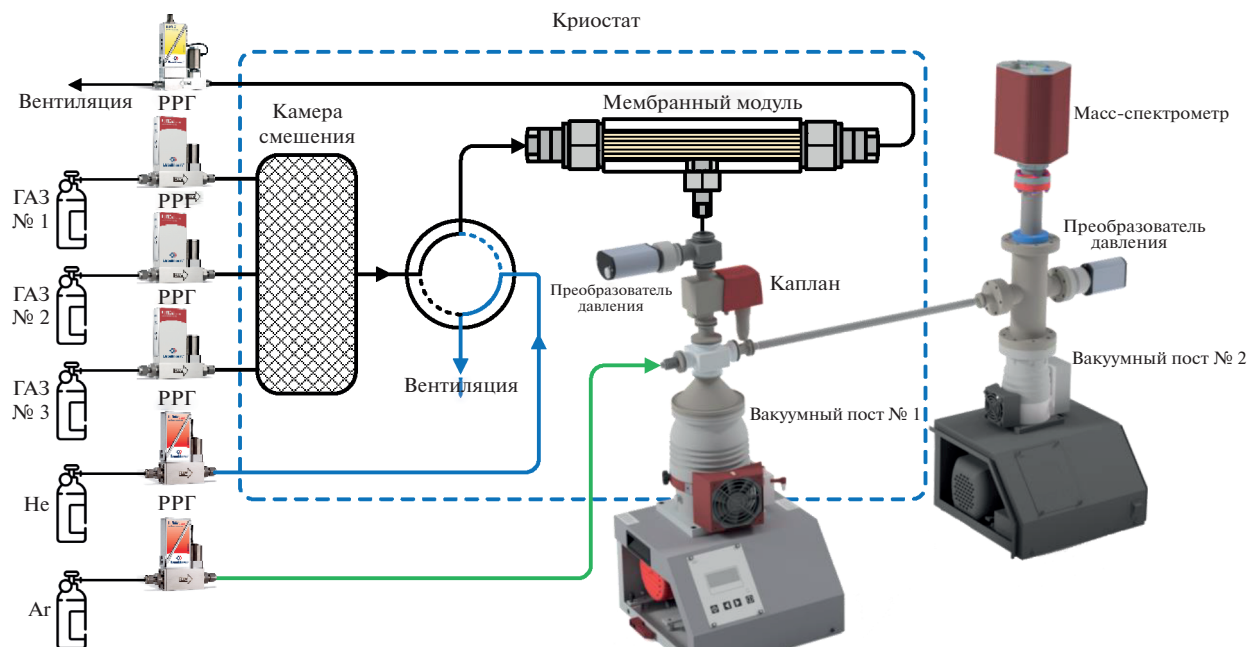


Рис. 2. Принципиальная схема установки для определения газотранспортных характеристик мембраны в сопряжении с масс-спектрометром.

$$\frac{J_i}{J_{Ar}} = \frac{p_i}{p_{Ar}}, \quad (2)$$

где  $J_{Ar}$  – объемный расход аргона,  $\text{см}^3 \text{мин}^{-1}$ ;  $p_i$  – парциальное давление компонента  $i$  в пермеате,  $\text{см рт. ст.}$ ;  $p_{Ar}$  – парциальное давление аргона в пермеате,  $\text{см рт. ст.}$

Коэффициенты диффузии для чистых газов рассчитывались по формуле:

$$D = \frac{l^2}{6(\theta - \theta_0)}, \quad (3)$$

где  $\theta$  – время задержки,  $\text{мс}$ ;  $\theta_0$  – инструментальное время задержки,  $\text{мс}$ . Инструментальное время задержки было определено с помощью замены полуволоконной мембраны на фторопластовый капилляр с отверстием, выполненным иглой от микрошприца.

Коэффициент сорбции чистых газов рассчитывался по формуле:

$$S = \frac{P}{D}, \quad (4)$$

где  $P$  – коэффициент проницаемости,  $D$  – коэффициент диффузии.

#### Определение проницаемости компонентов газовой смеси

Газораспределительная система экспериментальной установки изготовлена из труб с внешним диаметром  $1/4''$ , выполненных из нержавеющей

стали марки S316 (Hy-Lok, Корея). В качестве контрольно-измерительных приборов были использованы: три редуктора (установлены на линии подачи чистых газов) 072S-0050C-1S-5 (Drastar LTD, Корея), один преобразователь давления PT 5000 (в полости низкого давления мембранного модуля) (A-Flow, Франция), три регулятора расхода газа (на линиях подачи чистых газов) EI-Flow Prestige FG-201CV и регулятор давления газа (на линии ретентата) EI-Press P-702CM (Bronkhorst, Нидерланды). Эффективная площадь мембраны, доступная для газопроницаемости, составляет  $1.6 \text{ см}^2$ . Аналитическое обеспечение для определения состава газовой смеси представлено газохроматографическим комплексом на базе Хромос ГХ-1000 (Хромос, Россия). Газовый хроматограф оборудован проточными детекторами по теплопроводности.

Процедура проведения эксперимента включает в себя следующие этапы. Смесь, приготавливаемая в реальном времени методом динамического смешения потоков, величина которой задается с помощью регуляторов расхода газа непрерывно подается из камеры смешения в систему с постоянным потоком под давлением, поддерживаемым регулятором давления газа. Измерение давления в полости низкого давления осуществляется с помощью преобразователя давления, с точностью  $0.05\%$  от полного диапазона. Проникшие через мембрану компоненты газовой смеси удаляются из полости низкого давления потоком гелия, контролируемым регулятором расхода газа. При этом

в качестве газа носителя хроматографа используется гелий из того же баллона. Величина потока ретентата регулируется комбинацией приборов: регуляторы расхода газа на входе в модуль и регулятор давления газа на линии ретентата. Перепад давления в течение всего эксперимента поддерживался равным 790 кПа. Система была термостатирована, охлаждение до температур 293.15, 273.15 и 258.15 К было реализовано путем погружения мембранного модуля в жидкость охлаждаемую холодильной машиной производства “SMC Corporation” (Япония): HRZ004-L1.

Для анализа состава потока пермеата он вводится в кран-дозатор газового хроматографа, а затем попадает в вытяжку. Разделение компонентов пробы происходит на хроматографической колонке Haysep R в изотермических условиях. Анализ пробы осуществлялся при помощи детектора по теплопроводности. Условия проведения хроматографического анализа показаны в табл. 1. Принципиальная схема прибора показана на рис. 3.

Для расчета коэффициента проницаемости была использована следующая формула (3):

$$P_A = \frac{x_A^p J l}{x_{He}^p A \Delta p}, \tag{5}$$

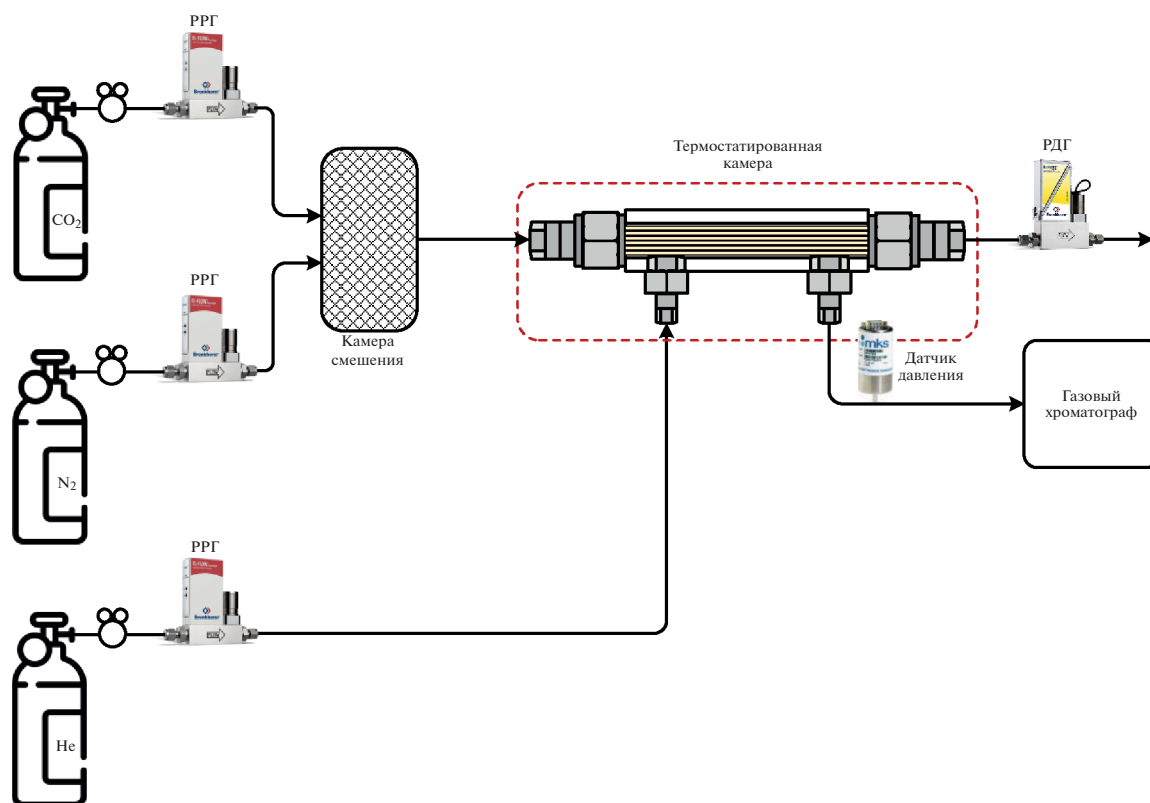
**Таблица 1.** Условия проведения хроматографического анализа

Компонент ГХ	Характеристика
Детекторы	ДТП 120°C, 111mA
Хроматографические колонки	Haysep R, 80/100 mesh, 4 м × 3 мм, нержавеющая сталь
Температура колонок	120°C
Дозирующие петли	1 см <sup>3</sup> , 120°C
Газ носитель	He 99.9999 об. %, 20 см <sup>3</sup> /мин

где  $P_A$  – коэффициент проницаемости компонента  $A$ , см<sup>3</sup> см см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> см рт. ст.<sup>-1</sup>,  $x_A^p$  – доля компонента  $A$  в потоке пермеата,  $J$  – поток гелия, см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>,  $l$  – толщина селективного слоя мембраны,  $x_{He}^p$  – доля гелия в потоке пермеата,  $\Delta p$  – разница парциальных давлений компонента  $A$  через мембрану, см рт. ст.

Селективность для пар газов CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> была рассчитана по формуле:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}, \tag{6}$$



**Рис. 3.** Принципиальная схема экспериментальной установки для определения коэффициента проницаемости компонентов газовой смеси.

**Таблица 2.** Газотранспортные характеристики полуволоконной мембраны из полисульфона, полученные при различных температурах

Газ	$P$ , Баррер	$D \times 10^{12}$ , м <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	$S \times 10^3$ , моль Па <sup>-1</sup> м <sup>-3</sup>	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$
293.15 К				
CO <sub>2</sub>	8.6	2.2	1.3	16
N <sub>2</sub>	0.54	2.1	0.09	
273.15 К				
CO <sub>2</sub>	6.4	1.5	1.4	17
N <sub>2</sub>	0.38	1.5	0.09	
258.15 К				
CO <sub>2</sub>	5.4	1.2	1.5	19
N <sub>2</sub>	0.3	1.1	0.09	

где  $P_A$  – коэффициент проницаемости компонента А,  $P_B$  – коэффициент проницаемости компонента В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате определения газотранспортных характеристик полуволоконной мембраны из полисульфона для чистых газов (диоксид углерода и азот) в зависимости от температуры были экспериментально установлены значения коэффициентов проницаемости ( $P$ , Баррер) и диффузии ( $D$ , м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>), на основании которых были рассчитаны коэффициент растворимости ( $S$ , моль Па<sup>-1</sup> м<sup>-3</sup>) и идеальная селективность ( $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ ). Все определенные величины представлены в табл. 2.

Из представленных результатов видно, что по мере снижения температуры наблюдается значительное уменьшение значения коэффициента проницаемости мембраны для обоих чистых газов. Таким образом, определенное при  $T = 293.15$  К значение коэффициента проницаемости мембраны для диоксида углерода составляет 8.6 Баррер, при  $T = 273.15$  К его величина снижается на 25.6% и составляет 6.4 Баррер, а при  $T = 258.15$  К наблюдается снижение на 37.2% от первоначального значения и опускается до значения 5.4 Баррер. При этом, в случае изучения массопереноса азота через образец той же мембраны наблюдается аналогичная тенденция, однако уменьшение значения коэффициента проницаемости носит более резкий характер, а именно, при  $T = 293.15$  К значение коэффициента проницаемости по азоту составляет 0.54 Баррер, при  $T = 273.15$  К наблюдается снижение этой величины на 29.6% (0.38 Баррер), а при  $T = 258.15$  К значение коэффициента проницаемости составляет 0.3 Баррер (снижение на 44% относительно первоначальной величины). Таким образом, наблюдается рост величины идеальной селективности мембраны с 16 до 17 при понижении температуры с 293.15 до 273.15 К и даль-

нейшее более значительное увеличение этого показателя до 19 при дальнейшем снижении температуры до 258.15 К. Из всего изученного температурного диапазона сравнению с литературными данными подлежат значения коэффициента проницаемости, полученные при  $T = 293.15$  К так как большинство работ ограничивается изучением газотранспортных характеристик при 298.15 и 308.15 К. К. Корос и Пиннау в своем исследовании [58] сообщают о том, что коэффициент проницаемости для азота составляет 0.171 Баррер при перепаде давления в 3.5 атм., а в работе Макхэтти и Короса [59] коэффициенты проницаемости по диоксиду углерода и азоту составляют 5.6 и 0.25 Баррер, соответственно. В этой работе измерения проводили при перепаде давления в 10 атмосфер и температуре 308.15 К. В работе [60] исследовались плоские симметричные мембраны. Измерения проводились при перепаде давления около 6 атмосфер и температуре 298.15 К, коэффициенты проницаемости для CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> равны 6.07 и 0.179 Баррер соответственно. Расхождение полученных и литературных значений коэффициентов проницаемости может быть объяснено точностью определения толщины селективного слоя, используемой при расчете газотранспортных характеристик и/или неравномерностью селективного слоя. В работе [61] представлены коэффициенты проницаемости для чистого полисульфона: 4.9 и 0.2 Баррер для CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, соответственно при перепаде давления 10 атмосфер и температуре равной 308.15 К. Исследование [62] также содержит экспериментально определенные значения газотранспортных характеристик для симметричной мембраны на основе полисульфона, полученные при перепаде давления в 2 атмосферы и температуре 303.15 К, которые равны 6.1 и 0.8 Баррер для CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> соответственно.

Для объяснения полученной зависимости были определены значения коэффициентов диф-

фузии и растворимости мембраны для этих чистых газов.

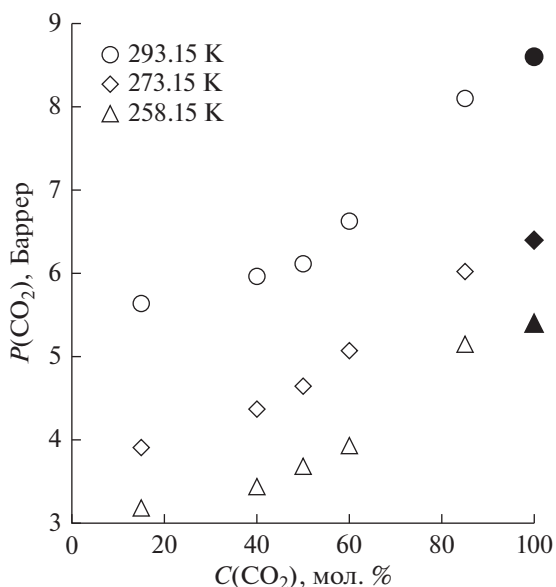
Из результатов видно, что величина коэффициента диффузии снижается по мере уменьшения температуры, при этом, эта тенденция наблюдается для обоих исследуемых газов. Таким образом, для случая массопереноса диоксида углерода через полое волокно из полисульфона значения коэффициента диффузии равны  $2.2 \times 10^{-12}$ ,  $1.5 \times 10^{-12}$  и  $1.2 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  при температурах 293.15, 273.15 и 258.15 К, а уменьшение составило около 32 и 45%, соответственно. При исследовании массопереноса азота через образец такой же мембраны были получены следующие значения коэффициента диффузии:  $2.1 \times 10^{-12}$ ,  $1.45 \times 10^{-12}$  и  $1.12 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  при температурах 293.15, 273.15 и 258.15 К, а уменьшение составило порядка 31 и 47% соответственно. Во всем рассмотренном интервале температур значение коэффициентов диффузии полого волокна из полисульфона для диоксида углерода и азота близки, что обусловлено величиной кинетического диаметра молекул этих газов (3.30 и 3.64 Å). При этом, снижение величины коэффициента диффузии для обоих чистых газов так же близко, что, вероятнее всего, связано со снижением подвижности молекул газа в свободном объеме полимера. В случае сравнения полученных значений коэффициентов диффузии с литературными данными (также, как и в предыдущем случае только для  $T = 293.15 \text{ К}$ ) обнаруживается довольно хорошее соответствие ранее представленным значениям: при  $T = 298.15 \text{ К}$  и перепаде давления 10 атм. для  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  значения этого параметра составили  $2 \times 10^{-12}$  и  $1.2 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  [59]. Однако в работе [61], где исследования газотранспортных характеристик полисульфона проводилось при  $T = 308.15 \text{ К}$  и перепаде давления 10 атм., значение коэффициента диффузии для  $\text{CO}_2$  составило  $1.84 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ .

С помощью экспериментально определенных значений коэффициентов проницаемости и диффузии были рассчитаны значения растворимости диоксида углерода и азота и изучаемом образце полволоконной мембраны из полисульфона. В отличие от коэффициента диффузии, по мере уменьшения температуры от 293.15 до 258.15 К наблюдается рост значения коэффициента растворимости. В случае диоксида углерода, величины коэффициента растворимости были равны  $1.3 \times 10^{-3}$ ,  $1.4 \times 10^{-3}$  и  $1.5 \times 10^{-3} \text{ моль Па}^{-1} \text{ м}^{-3}$  при температурах 293.15, 273.15 и 258.15 К, соответственно, а рост составил около 8 и 15% соответственно. Рассчитанное значение коэффициента растворимости азота в полисульфоновой мембране, во-первых, как минимум в 14 раз ниже того же параметра, определенного для диоксида углерода, а во-вторых, во всем диапазоне температур не наблюдается изменение этого параметра. Таким

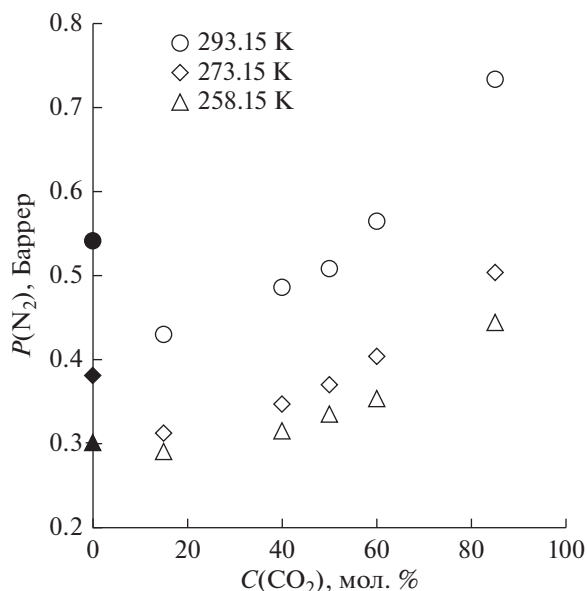
образом, значение коэффициента растворимости для азота равно  $9 \times 10^{-5} \text{ моль Па}^{-1} \text{ м}^{-3}$  во всем рассмотренном диапазоне температур. Таким образом видно, что снижение коэффициента проницаемости, характерное для обоих газов, вызвано снижением значения коэффициента диффузии молекул газа в свободном объеме исследуемого полимера, при этом разная "скорость" снижения этого значения обусловлена изменением коэффициента растворимости этих газов в мембране. Как было отмечено выше, снижение коэффициента диффузии при понижении температуры приблизительно одинаково для обоих газов (32 и 45% для диоксида углерода; 31 и 47% для азота), в то время как для диоксида углерода наблюдается рост коэффициента растворимости при понижении температуры, а в случае азота практически не наблюдается изменение того же параметра.

Следующим этапом настоящего исследования было экспериментальное определение зависимости величин коэффициента проницаемости полволоконной мембраны из полисульфона для компонентов бинарной газовой смеси от концентрации диоксида углерода при различных температурах. Результаты представлены на рис. 4, 5. Рис. 6 иллюстрирует зависимость селективности этой мембраны от концентрации диоксида углерода в бинарной газовой смеси при тех же температурах. Для наглядности на рис. 4 и 5, также, представлены значения коэффициента проницаемости этой мембраны для чистых газов (закрашенные маркеры).

Как видно из представленных диаграмм, для обоих компонентов газовой смеси наблюдается одинаковая тенденция, выраженная в росте значения коэффициента проницаемости мембраны как для диоксида углерода, так и для азота во всем рассмотренном диапазоне концентраций  $\text{CO}_2$  в бинарной смеси. При этом, по мере снижения температуры, происходит снижение значений коэффициента проницаемости обоих компонентов, что хорошо согласуется с результатами, полученными для аналогичного исследования на чистых газах. При этом рост значения коэффициента проницаемости мембраны для диоксида углерода, наблюдаемый при увеличении его концентрации в смеси, менее значительный, чем изменение того же параметра для азота при температуре 293.15 К. В результате наблюдается снижение значения эффективной селективности мембраны во всем диапазоне концентраций  $\text{CO}_2$  в смеси. В случае проведения эксперимента при температуре равной 273.15 К, темп роста значений коэффициента проницаемости мембраны для обоих компонентов остается одинаковым в диапазоне концентраций  $\text{CO}_2$  от 15 до 60 мол. %, что обеспечивает постоянство значения эффективной селективности мембраны на уровне 12.5. При увеличении концен-



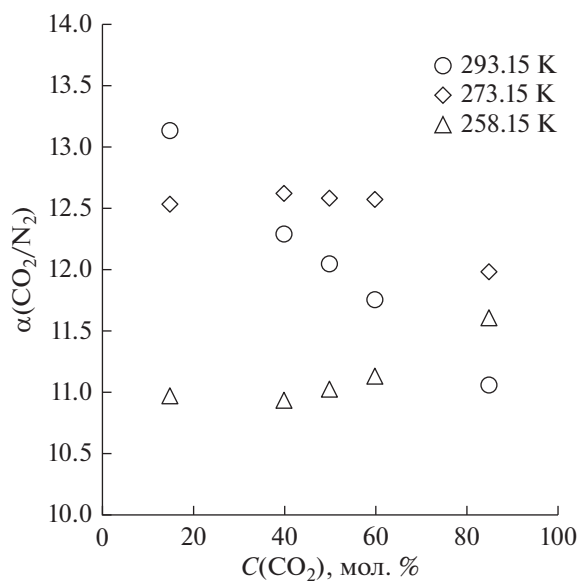
**Рис. 4.** Зависимость коэффициента проницаемости  $\text{CO}_2$  от его концентрации в питающей смеси при различных температурах. Закрашенные маркеры – значения, полученные для чистого диоксида углерода.



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента проницаемости  $\text{N}_2$  от концентрации  $\text{CO}_2$  в питающей смеси при различных температурах. Закрашенные маркеры – значения, полученные для чистого азота.

трации диоксида углерода до 85 мол. % наблюдается большой рост значения коэффициента проницаемости азота, чем того же параметра для диоксида углерода, что снижает значение эффективной селективности до 12. При температуре 258.15 К наблюдается противоположная тенденция. Темп роста значения коэффициента проницаемости мем-

браны по диоксиду углерода превышает рост того же параметра для азота, что в результате, выражается в увеличении значения эффективной селективности этой мембраны во всем рассмотренном диапазоне концентраций диоксида углерода в газовой смеси. К сожалению, сравнение определенных в настоящей работе значений газотранспортных характеристик, полученных при низких температурах, с литературными данными не представляется возможным ввиду отсутствия подобных исследований для полисульфона. В результате анализа литературных данных не было обнаружено работ, посвященных низкотемпературному массопереносу через полисульфон, и большинство работ ограничивается изучением газотранспортных характеристик при 298.15 и 308.15 К.



**Рис. 6.** Зависимость селективности мембраны для бинарной газовой смеси  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  от концентрации  $\text{CO}_2$  в питающей смеси при разных температурных режимах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты обеспечивают понимание поведения полуволоконной мембраны, изготовленной из полисульфона в процессе разделения бинарной газовой смеси ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) в широком диапазоне концентраций диоксида углерода при различных температурах (в том числе низких). Наглядно продемонстрировано преимущество проведения процесса при комнатной температуре в случае низкого содержания диоксида углерода (до 15 мол. %), также показано, что в остальном диапазоне концентраций диоксида углерода процесс целесообразно проводить при пониженной тем-

пературе (273.15 К). При этом дальнейшее понижение температуры не приводит к повышению эффективности процесса разделения такой смеси во всем рассмотренном диапазоне концентраций диоксида углерода.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Основная часть работы была выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-00222. Определение газотранспортных характеристик мембраны для компонентов газовой смеси было выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории “Лаборатория “умных” материалов и технологий” проект № FSSM-2021-0013. Исследования СЭМ выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Melillo J.M., McGuire A.D., Kicklighter D.W.* // Nature. 1993. V. 363. P. 234–240.
2. *Brovkin V., Sitch S., Von Bloh W.* // Global Change Biology. 2004. V. 10. I. 8. P. 1253–1266.
3. *Song C.* // Catalysis Today. 2006. V. 115. I. 1–4. P. 2–32.
4. *Fontela M., Velo A., Gilcoto M.* // Science of the Total Environment. 2021. V. 779. P. 146570
5. *Magi M., Murai S.* // Energy Procedia. 2011. V. 4. P. 4005–4011.
6. *Petukhov A., Atlaskin A., Sergeeva M.* // Taylor & Francis. 2021. P. 1–16.
7. *Herri J.M., Bochemoua A., Kwaterski M.* // Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies nouvelles. Technip. 2014. V. 69. № 5. P. 947–968.
8. *Sifat N.S., Haseli Y.* // Energies. 2019. V. 12. I. 21. P. 4143.
9. *Yamada H.* // Polymer J. 2021. V. 53. P. 93–102.
10. *Rao A.B., Rubin E.S.* // Environmental Science and Technology. 2002. V. 36. I. 20. P. 4467–4475.
11. *Rochelle G.T.* // Science. 2009. V. 325. I. 5948. P. 1652–1654.
12. *Hasan M.M.F., Baliban R.C., Elia J.A.* // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2012. V. 51. I. 48. P. 15665–15682.
13. *Zhang X., Sighn B., He X.* // International J. Greenhouse Gas Control. 2014. V. 27. P. 289–298.
14. *Stuart Haszeldine R.* // Science. 2009. V. 325. P. 1647–1652.
15. *Fout T., Zoelle A., Keairns D.* // Taylor & Francis, National Energy Technology Laboratory (NETL). 2015. P. 1281–1288.
16. *Figuroa J.D., Fout T., Plasyński S.* // International J. Greenhouse Gas Control. 2008. V. 2. I. 1. P. 9–20.
17. *Rubin E.S., Davison J.E., Herzog H.J.* // International J. Greenhouse Gas Control. 2015. V. 40. P. 378–400.
18. *Alent’ev A.Y., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V.* // Membranes and Membrane Technologies. Pleiades J. 2021. V. 3. № 5. P. 255–273.
19. *Novitskii E.G., Bazhenov S.D., Volkov A.* // Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. № 4. P. 407–423.
20. *Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R.* // J. Membrane Science. 2019. V. 572. P. 92–101.
21. *Khalilpour R., Mumford K., Zhai H.* // J. Cleaner Production. 2015. V. 103. P. 286–300.
22. *Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R.* // Polymer. 2013. V. 54. I. 18. P. 4729–4761.
23. *Skorek-Osikowska A., Kotowicz J., Janusz-Szymańska K.* // Energy and Fuels. 2012. V. 26. I. 11. P. 6509–6517.
24. *Belaissaoui B., Favre E.* // Oil and Gas Science and Technology. 2014. V. 69. I. 6. P. 1005–1020.
25. *Merkel T.C., Lin H., Wei X., Baker R.* // J. Membrane Science. 2010. V. 359. I. 1–2. P. 126–129.
26. *Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V.* // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. I. 2. P. 45–63.
27. *Leamon G., Allinson G., Wiley D.E.* // Greenhouse Gas Control Technologies. 2005. V. 45. I. 8. P. 2546–2552.
28. *Wang L., Corriou J.P., Castel C.* // J. Membrane Science. 2011. V. 383. I. 1–2. P. 170–188.
29. *Dai Z., Noble R.D., Gin D.L.* // J. Membrane Science. 2016. V. 497. P. 1–20.
30. *He X., Hägg M.B.* // Membranes. 2012. V. 1. 4. P. 706–726.
31. *Hussain A., Farrukh S., Minhas F.T.* // Energy and Fuels. 2015. V. 29. I. 10. P. 6664–6669.
32. *Venna S.R., Carreon M.A.* // Chemical Engineering Science. 2015. V. 124. P. 3–19.
33. *Vinh-Thang H., Kaliaguine S.* // Chemical Reviews. 2013. V. 113. I. 7. P. 4980–5028.
34. *Brinkmann T., Liljepärg J., Notzke H.* // Engineering. 2017. V. 3 I. 4. P. 485–493.
35. *Esposito E., Clarizia G., Bernardo P.* // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2015. V. 94. P. 53–61.
36. *Li L., Ma G., Pan Z.* // Membranes. 2020. V. 10. № 12. P. 1–20.
37. *Chen X.Y., Kaliaguine S., Rodrigue D.* Polymer hollow fiber membranes for gas separation: A comparison between three commercial resins // AIP Conference Proceedings. 2019.
38. *Chen H.Z., Thong Z. Li P.* // International J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. I. 10. P. 5043–5053.
39. *Anokhina T., Raeva A., Makaev S.* // Membranes. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. V. 11. I. 6. P. 396.
40. *Min K.J., Lee W.G., Kang S.W.* // Macromolecular Research. 2017. V. 25. I. 4. P. 352–356.
41. *Lim J.H., Lee C.S., Kim H.E.* // Membrane J. 2015. V. 25. I. 3. P. 99–106.
42. *Ismail A.F., Shilton S.J.* // J. Membrane Science. 1998. V. 139. I. 2. P. 285–286.
43. *Bernardo P., Tasselli F., Clarizia G.* // Chemical Engineering Transactions. 2019. V. 74. № April 2018. P. 775–780.
44. *Zahri K., Wong K.C., Goh P.S.* // RSC Advances. 2016. V. 6. № 92. P. 89130–89139.

45. Liu L., Chakma A., Feng X. // *Chemical Engineering J.* 2004. V. 105. I. 1–2. P. 43–51.
46. Jiang L. // *J. Nanomaterials.* 2021. P. 1–10.
47. Chong K.C., Lai S.O., Lau J.W. // *Aerosol and Air Quality Research.* 2017. V. 17. I. 11. P. 2735–2742.
48. Bhardwaj V., Macintosh A., Sharpe I.D. // *Annals of the N.Y. Academy of Sciences.* 2003. V. 984. I. 1. P. 318–328.
49. Acharya N.K., Yadav P.K., Vijay Y.K. // *Indian J. Pure and Applied Physics.* 2004. V. 42. P. 179–181.
50. Duthie X., Kentish S., Powell C. // *J. Membrane Science.* 2007. V. 294. I. 1–2. P. 40–49.
51. Ahmad F., Lau K.K., Shariff A.M. // *J. Membrane Science.* 2013. V. 430. P. 44–55.
52. Stevens K.A., Moon J.D., Borjigin H. // *J. Membrane Science.* 2020. V. 593. P. 117427.
53. Nedeljkovic D. // *Polymers.* 2021. V. 13. I. 13. P. 2053.
54. Lasseguette E., Malpass-Evans R., Carta MARIOLINO // *Membranes.* 2018. V. 8 I. 4. P. 13255.
55. Zhmakin V.V., Teplyakov V.V. // *Petroleum Chemistry* 2016 56:4. Springer, 2016. V. 56. № 4. P. 335–343.
56. Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N. // *J. Natural Gas Science and Engineering.* 2021. V. 86. № 103740.
57. Trubyanov M.M., Shablykin D.N., Mokhnachev N.A. // *Separation and Purification Technology.* 2020. V. 241. № 116678.
58. Fraga S., Monteleone M., Lanč M. // *J. Membrane Science.* 2018. V. 561. P. 39–58.
59. Pinnau I., Koros W.J. // *J. Applied Polymer Science.* 1991. V. 43. I. 8. P. 1491–1502.
60. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // *Polymer.* 1991. V. 32. I. 5. P. 840–850.
61. Rezac M.E., Le Roux J.D., Chen H. // *J. Membrane Science.* 1994. V. 90. I. 3. P. 213–229.
62. Barbari T.A., Koros W.J., Paul D.R. // *J. Membrane Science.* 1989. V. 42. P. 69–86.
63. Orme C.J., Stone M.L., Benson M.T. // *Separation Science and Technology.* 2003. V. 38. I. 12–13. P. 3225–3238.

## Experimental Determination of Temperature Influence on the Gas Transport Characteristics of Polysulfone Hollow Fiber Membrane

**K. A. Smorodin<sup>1</sup>, A. A. Atlaskin<sup>1</sup>, D. M. Zarubin<sup>1</sup>, A. N. Petukhov<sup>1</sup>, S. S. Kryuchkov<sup>1</sup>, A. N. Petukhova<sup>1</sup>, M. E. Atlaskina<sup>1,\*</sup>, A. N. Stepakova<sup>1</sup>, A. N. Markov<sup>1</sup>, and I. V. Vorotyntsev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya square, 9, Moscow, 125047 Russia*

*\*e-mail: atlaskin@muctr.ru*

An experimental assessment of the effect of a wide temperature range (from 258.15 to 293.15 K) on the gas transport characteristics of asymmetric polymeric gas separation fibers based on polysulfone for the components of a binary gas mixture CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> of various compositions has been carried out. Within the framework of the work, the values of the permeability, diffusion and solubility coefficients of pure gases in the temperature range of interest were determined, as well as the values of the permeability coefficient of the components of the binary gas mixture CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> using GC analysis of the permeate flow. In this work, it was demonstrated that the separation process is most efficient at room temperature in the case of a low carbon dioxide content (up to 15 mol. %) in the binary mixture. It was experimentally shown that in the rest of the CO<sub>2</sub> concentration range, the separation process is most effective at a low temperature (273.15 K). A further decrease in temperature does not make the mixture separation process more efficient in the entire considered range of carbon dioxide concentrations.

**Keywords:** membrane gas separation, polysulfone, gas permeability, nitrogen, carbon dioxide, selectivity



УДК 543.554.6:544.725.2:544.623:546.26:547.466.2

## МЕМБРАНЫ МФ-4СК, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАРБОКСИЛИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛАНИНА, ВАЛИНА И ФЕНИЛАЛАНИНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. А. В. Паршина<sup>а, \*</sup>, Е. Ю. Сафронова<sup>б</sup>, Т. С. Колганова<sup>а</sup>,  
В. А. Кулешова<sup>а</sup>, О. В. Бобрешова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: parshina\_ann@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Получены перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК, содержащие 0.5–1.0 мас. % углеродных нанотрубок с карбоксильными группами на поверхности. На их основе разработаны мультисенсорные системы для совместного определения аминокислот (суммарной концентрации их анионной и цвиттер-ионной форм) и катионов  $K^+$  в водных растворах при рН от 8 до 10 в диапазоне концентраций от  $1.0 \times 10^{-4}$  до  $5.0 \times 10^{-2}$  М. Относительная погрешность определения аланина (5–15%), валина (0.3–10%) и фенилаланина (0.7–5%) соизмерима с таковой для катионов  $K^+$  (1.4–11%). Различия в перекрестной чувствительности сенсоров на основе исходной и модифицированных мембран, необходимые для их использования в мультисенсорных системах, достигнуты за счет изменения микроструктуры мембран и появления новых реакционных центров, по разному влияющих на условия необменной сорбции алифатических и ароматической аминокислот.

**Ключевые слова:** потенциометрический сенсор, мультисенсорная система, ионный транспорт, перфторированная сульфокатионообменная мембрана, углеродные нанотрубки, аланин, валин, фенилаланин

DOI: 10.31857/S2218117222040071

### ВВЕДЕНИЕ

Аминокислоты рассматривают в качестве актуальных аналитов, поскольку они являются нутриентами и маркерами различных заболеваний, а также представляют собой привлекательные модельные объекты для исследования влияния размера и природы радикала органических ионов на характеристики их определения разрабатываемыми методами. Традиционные методы определения аминокислот, такие как ВЭЖХ, спектрофотометрия и электрофорез, имеют ряд ограничений для потокового анализа пищевых, технологических и физиологических сред. Для экспрессного внелабораторного определения аминокислот в пищевой промышленности и клинической диагностике разрабатываются химические сенсоры. Подавляющее число работ в этой области посвящено вольтамперометрическим, амперометрическим [1–5] и оптическим [6–10] сенсорам на основе композиционных материалов, включающих перфтор-

сульфополимеры Nafion, органические кислоты, наночастицы металлов и углеродные материалы. При создании потенциометрических сенсоров для определения аминокислот используют пластифицированные поливинилхлоридные мембраны, содержащие аниообменники на основе тетрафенилбората натрия или фосфорномолибденовой кислоты [11], которые избирательно взаимодействуют с протонированными азотсодержащими соединениями, поэтому не отличаются высокой селективностью к аминокислотам в реальных средах.

Невысокая селективность (перекрестная чувствительность) сенсоров может быть компенсирована объединением их в мультисенсорные системы с применением многомерных математических методов обработки данных. В работах [12, 13] показана возможность определения аминокислот с использованием массивов перекрестно чувствительных сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД), на

основе перфторированных сульфокатионообменных мембран Nafion и МФ-4СК. ПД-сенсоры не содержат компонентов, селективно взаимодействующих с аналитами, варьирование чувствительности к ним достигается повышением их сорбции, как по ионообменному, так и по необменному механизмам, а также подавлением сорбции некоторых мешающих ионов. Это может быть достигнуто посредством термообработки мембран при различной относительной влажности и введения наночастиц различной природы [12, 13]. Природа и концентрация допанта выбираются с целью введения в мембрану дополнительных реакционных центров для аналитов, а также повышения проницаемости мембран для них вследствие совокупного действия электростатических, осмотических и упругих сил, обусловленного присутствием наночастиц в порах и/или матрице мембраны. В работе [13] показана возможность существенного увеличения чувствительности и точности определения гидрофобных аминокислот аланина (**Ala**), валина (**Val**) и фенилаланина (**Phe**) в катионной форме посредством модификации мембран МФ-4СК углеродными нанотрубками (**УНТ**), предварительно обработанными окислителем для функционализации поверхности карбоксильными группами (**УНТ-СОО<sup>-</sup>**). Такая модификация способствует поступлению в мембраны ионов аминокислот, в том числе за счет сродства к ним УНТ. Хорошие сорбционные свойства УНТ по отношению к аминокислотам описаны в ряде работ, посвященных иммобилизации аминокислот, пептидов и белков на поверхности УНТ с целью создания материалов для биосенсоров или адресной доставки биомолекул в организм [14–16]. Стоит отметить, что функционализация поверхности допантов часто приводит к существенному улучшению свойств ионообменных мембран, в частности, их селективности [17, 18]. На основании этого в данной работе исследованы мембраны МФ-4СК, содержащие наночастицы УНТ-СОО<sup>-</sup>, для повышения чувствительности ПД-сенсоров к аминокислотам аланина, валина и фенилаланина в анионной и цвиттер-ионной формах в щелочных водных растворах.

Целью работы явилась разработка мультисенсорных систем с ПД-сенсорами на основе мембран МФ-4СК, модифицированных наночастицами УНТ-СОО<sup>-</sup>, для определения анионов и цвиттер-ионов аланина, валина и фенилаланина совместно с катионами калия в щелочных водных растворах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объекты исследования.** Для приготовления градуировочных растворов использовали сухие вещества аланин (2-аминопропановая кислота;

≥99%; Sigma-Aldrich, США), валин (2-амино-3-метил бутановая кислота; ≥99%; Sigma-Aldrich, США), фенилаланин (2-амино-3-фенилпропановая кислота; ≥99%; Sigma-Aldrich, США), гидроксид калия (ООО “Экохим”, Россия; стандарт-титр) и деионизованную воду (сопротивление 18.2 МОм, рН 5.41 ± 0.05). Концентрации аминокислоты и щелочи варьировали в различном соотношении в диапазоне от  $1.0 \times 10^{-4}$  до  $5.0 \times 10^{-2}$  М. Значения рН растворов Ala + КОН, Val + КОН, Phe + КОН варьировались в диапазонах 8.19–9.97, 7.96–9.97 и 8.09–10.00, соответственно. В водных растворах в исследуемых диапазонах рН аминокислоты присутствуют преимущественно в форме цвиттер-ионов и частично в форме однозарядных анионов.

Получены мембраны МФ-4СК с однородным и градиентным распределением (по площади образца) нанотрубок УНТ-СОО<sup>-</sup>. Однородно модифицированные образцы использовали для исследования равновесных и транспортных свойств, градиентно модифицированные – для организации ПД-сенсоров. В качестве образцов сравнения были также изготовлены немодифицированные мембраны. Исходными материалами служили 10% раствор перфторсульфополимера МФ-4СК в литиевой форме в диметилформамиде (эквивалентная масса ЭМ = 1100; ОАО “Пластполимер”, Россия) и многостенные УНТ Таунит S12 (внешний диаметр 20–40 нм, внутренний диаметр 5–10 нм, длина до 10 мкм, полученные каталитическим пиролизом-CVD углеводородов на Ni/Mg катализаторе; ООО “НаноТехЦентр”, Россия).

Модификация поверхности УНТ карбоксильными группами достигалась в результате очистки коммерческих образцов от остатков катализатора, использованного при синтезе. Для этого готовили их суспензию в растворе, содержащем 30% HNO<sub>3</sub>, в соотношении по массе 1 : 8, выдерживали в течение 1 ч при 90°C при постоянном перемешивании, затем промывали большим количеством воды до нейтрального рН и сушили на воздухе при 90°C в течение 24 ч.

Мембраны МФ-4СК, содержащие 0.5 и 1.0 мас. % УНТ-СОО<sup>-</sup>, были получены отливкой из раствора полимера, смешанного с навеской предварительно подготовленных наночастиц допанта. Полученную смесь (объемом 25 мл) подвергли обработке с помощью заполненной водой ультразвуковой (УЗ) ванны РК-100 (частота 35 кГц, мощность 4.0 Вт; Bandelin electronic, Германия) в течение 45 мин, не допуская нагревания раствора полимера выше 50°C. Для получения однородно модифицированных образцов полученную взвесь из раствора полимера и допанта выливали на стеклянную поверхность. Для получения градиентно модифицированных образцов в прямоугольную стеклянную ячейку (4 × 10 см) одно-

временно выливали с одной стороны раствор полимера МФ-4СК без допанта и без УЗ обработки (немодифицированная сторона), а с другой – раствор полимера после УЗ обработки, содержащий допант (модифицированная сторона). Полученные пленки имели два участка равной длины, один из которых содержал допант, при этом граница между модифицированной и немодифицированной частями была несколько размыта (ширина переходной области не превышала 0.5 см). Наличие переходной области не вносило погрешность в отклик ПД-сенсора, т.к. в процессе измерения концы мембраны, имеющей длину 6–8 см, погружались в исследуемый раствор и раствор сравнения только на 0.3–0.5 см. При этом с раствором сравнения контактировал конец немодифицированной части, отсутствие допанта в которой, обеспечивало близость составов раствора сравнения и внутрисорбционного раствора, нивелируя межфазный скачок на соответствующей границе. Немодифицированные мембраны были получены из раствора полимера без УЗ обработки. Для удаления растворителя образцы сушили в следующем режиме: 60°C – 4 ч, 80°C – 12 ч, затем при 110°C в вакуумном шкафу 4 ч. Полученные пленки аккуратно снимали со стеклянной поверхности и подвергали горячему прессованию под давлением 5 МПа при температуре 110°C в течение 3 мин для обеспечения лучшей прочности.

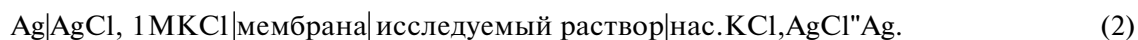
Для приведения к стандартным условиям все полученные образцы мембран кондиционировали по методике, описанной в работе [13], а затем переводили в  $K^+$ -форму. Для этого их выдерживали в 2 М растворе КСl в течение 72 ч с последующей промывкой в деионизованной воде. Аналогичным образом осуществляли “регенерацию” мембран после длительного использования (до 3 мес.). Высокое сродство сульфокатионообменных к катионам  $K^+$  обеспечивало быструю и полную “регенерацию” образцов после контакта с многокомпонентными исследуемыми растворами. Между сериями повторных измерений (~100) мембраны сначала выдерживали в 0.1 М растворе

КСl в течение 30 мин при постоянном перемешивании, затем помещали на хранение в деионизованную воду.

**Методы исследования.** Влагосодержание мембран определяли с помощью установки дифференциально-термического и термогравиметрического анализа “Thermoscan-2” (ООО “Аналит-прибор”, Россия). Исследовали влагосодержание образцов в  $K^+$ -форме после длительного контакта с водой, а также после их контакта в течение 48 ч с 0.1 М растворами аминокислот. Образцы предварительно нагревали в кварцевой кювете от 25 до 105°C со скоростью 5 град/мин. После этого их выдерживали в эксикаторе над насыщенным раствором  $Na_2HPO_4$  (относительная влажность 95%) в течение 12 ч для сорбции воды, взвешивали для определения массы в набухшем состоянии ( $m''$ , г), а затем нагревали до 105°C и взвешивали для определения массы в сухом состоянии ( $m$ , г). Влагосодержание ( $W$ , мас. %) мембран определяли по формуле:

$$W = \frac{(m'' - m) \times 100}{m}. \quad (1)$$

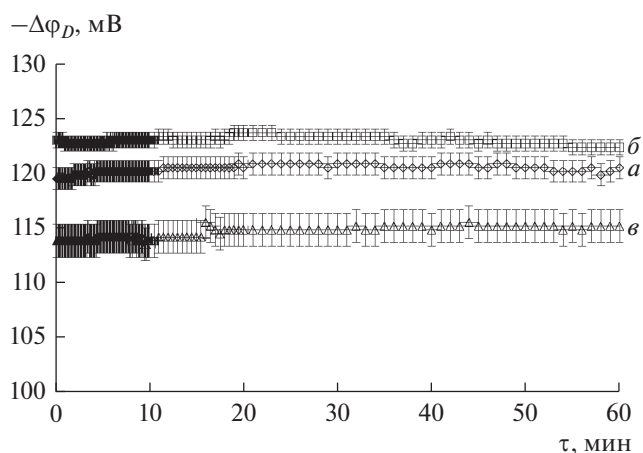
Оценку отклика ПД-сенсоров выполняли с помощью многосекционной ячейки, описанной в [12]. Мембраны модифицированным концом контактировали с исследуемым раствором, а немодифицированным концом – с раствором сравнения (1 М КСl). Близость состава раствора сравнения и внутреннего раствора мембраны нивелировало потенциал Доннана на соответствующей границе. Расстояние между раствором сравнения и исследуемым раствором соответствовало длине мембраны, что устраняло трансмембранный перенос в процессе измерения отклика и минимизировало диффузионный потенциал. С помощью многоканального потенциометра и набора хлоридсеребряных электродов ЭСр-10103 (ООО “Эконикс-эксперт”, Россия) измеряли напряжение нескольких цепей вида (2).



Технологические растворы при получении аминокислот содержат катионы  $K^+$  и продукты диссоциации воды. Аналитами для систем ПД-сенсоров выступают катионы  $K^+$  и аминокислоты в анионной и цвиттер-ионной формах. Для получения градуировочных зависимостей устанавливали значения отклика ПД-сенсоров в растворах с заданными концентрациями анионов, а значения рН контролировали с помощью стеклянного электрода ЭС-10301/4 (ООО “Эконикс-эксперт”, Россия). Зависимость отклика ПД-сенсоров

( $\Delta\varphi_D$ , мВ) от отрицательного логарифма концентрации катионов  $K^+$  (рК), суммарной концентрации анионов и цвиттер-ионов аминокислот (рА) и рН имела линейный вид (3) в диапазоне концентраций анионов  $1.0 \times 10^{-4}$ – $5.0 \times 10^{-2}$  М. Разность между экспериментальными значениями откликов и значениями откликов, предсказываемыми по градуировочным уравнениям, составляла 3–5 мВ.

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1\text{pK} + b_2\text{pH} + b_3\text{pA}, \quad (3)$$



**Рис. 1.** Зависимость отклика ПД-сенсора в растворах Ala + КОН (а), Val + КОН (б), Phe + КОН (в) от времени.

где  $b_0$  — свободный член градуировочного уравнения, мВ;  $b_i$  — коэффициент чувствительности ПД-сенсора к  $i$ -тому компоненту матрицы, мВ/рС.

Дисперсию воспроизводимости (мВ<sup>2</sup>) отклика ПД-сенсора рассчитывали как среднее значение дисперсии отклика для матрицы градуировочных растворов. Для оценки времени установления отклика ПД-сенсоров и его дрейфа регистрировали хронопотенциометрические зависимости в растворах с эквимольным содержанием аминокислот и КОН в течение 1 ч. Время, начиная с которого изменение значений отклика не превышало их разброс при дублировании эксперимента, считали временем установления отклика. Изменение значения отклика в единицу времени (мВ/ч) после установления квазиравновесия считали дрейфом отклика.

В массивы объединяли пары ПД-сенсоров с наименьшей корреляцией между откликами. Концентрацию катионов  $K^+$  и суммарную концентрацию анионной и цвиттер-ионной форм аминокислоты в исследуемых растворах рассчитывали, решая систему из двух градуировочных уравнений с учетом экспериментальных значений отклика ПД-сенсоров и рН растворов. Для оценки правильности определения аналитов рассчитывали относительную погрешность ( $\delta$ , %) как относительное отличие установленных и теоретических значений концентраций. Для оценки воспроизводимости определения аналитов рассчитывали относительное стандартное отклонение ( $s_r$ , %).

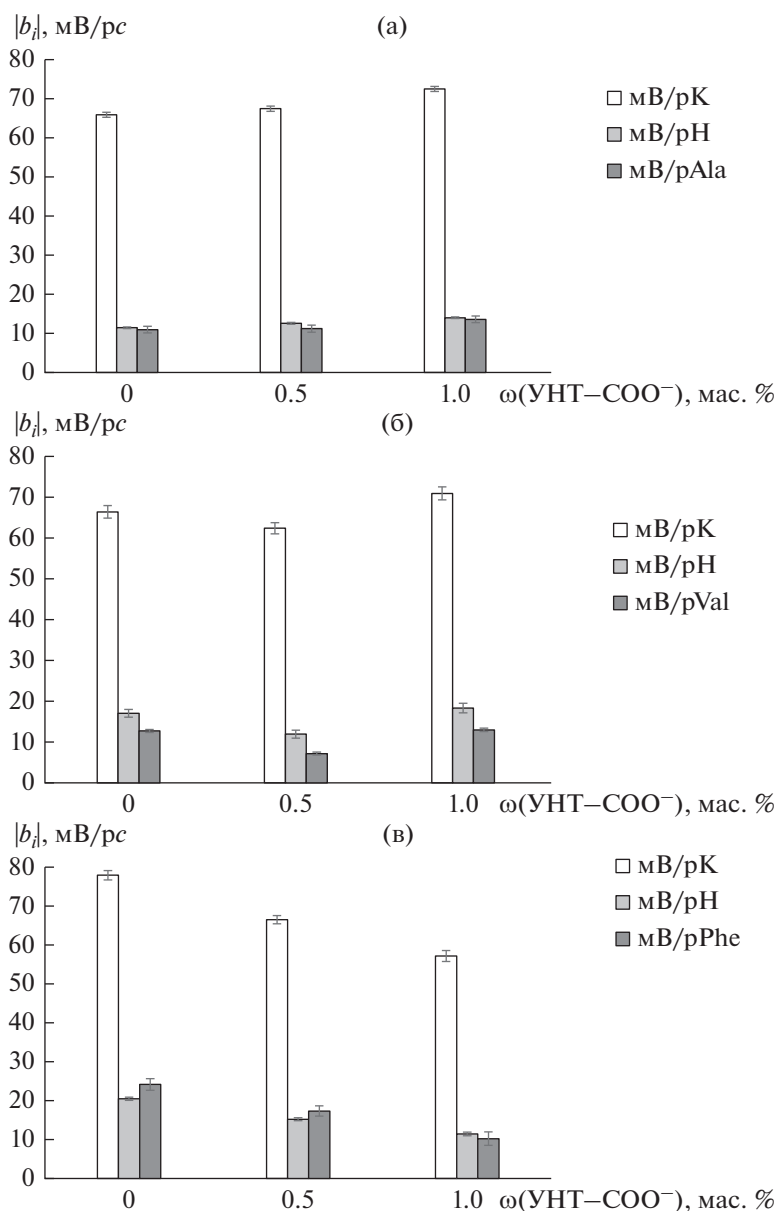
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости отклика ПД-сенсора от времени имели сходный вид для всех исследуемых си-

стем. В качестве примера представлено изменение отклика ПД-сенсора на основе мембраны МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- $COO^-$  в течение часа контакта с растворами, содержащими  $5.0 \times 10^{-3}$  М аминокислот и КОН (рис. 1). Время установления отклика ПД-сенсоров на основе исходной и модифицированных мембран не превышало 1 мин, а дрейф был незначим. Значения дисперсии воспроизводимости отклика составили 10–26 мВ<sup>2</sup>.

Для всех исследуемых образцов наблюдалась высокая чувствительность ПД-сенсоров к катионам  $K^+$  (57.1–77.8 мВ/рС, рис. 2) и существенно более низкая чувствительность к цвиттер-ионам и анионам аминокислот (7.2–24.1 мВ/рС, рис. 2), что обусловлено катионообменной природой мембраны МФ-4СК. Причиной значимого влияния концентрации аминокислот на отклик ПД-сенсоров на основе катионообменных мембран является смещение равновесия их ионных форм в сторону образования цвиттер-ионов в фазе мембраны вследствие доннановского исключения анионов гидроксидов, обуславливающего снижение рН внутривыводного раствора на ~2 единицы по сравнению с рН внешнего раствора [19]. Положительно заряженная аминокислотная группа в структуре аминокислот способна к электростатическому взаимодействию и образованию водородных связей с сульфогруппами мембраны. Кроме того, не исключено формирование водородных связей между карбоксильными группами аминокислоты и гидратными оболочками противоионов, участвующих в формировании двойного электрического слоя с фиксированными группами мембраны. Различие рН внешнего и внутривыводного раствора, а также протекание реакций протонирования/депротонирования в исследуемых системах приводит к значимой чувствительности ПД-сенсоров к продуктам диссоциации воды (11.4–20.4 мВ/рН, рис. 2). Для анализа щелочных растворов влияние рН на отклик ПД-сенсора не является такой существенной проблемой, как для анализа растворов при рН  $\leq 7$ , и может быть учтено при определении ключевых компонентов посредством контроля рН объекта анализа и введения соответствующего слагаемого ( $b_2pH$ ) в градуировочные уравнения.

Значения чувствительности ПД-сенсора на основе немодифицированной мембраны МФ-4СК, как к катионам  $K^+$ , так и к ионам аминокислот возрастают с увеличением размера и гидрофобности аминокислот в ряду Ala < Val < Phe (рис. 2). Введение в мембрану наночастиц УНТ- $COO^-$  и увеличение их концентрации приводит к некоторому росту чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $K^+$  и  $Ala^\pm$  в растворах Ala + КОН (рис. 2а), немонотонному изменению чувствительности к ионам  $K^+$  и  $Val^\pm$  в растворах Val + КОН (рис. 2б) и существенному снижению чувствительности



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов чувствительности ПД-сенсоров к ионам в растворах Ala + КОН (а), Val + КОН (б), Phe + КОН (в) от концентрации УНТ-СОО<sup>-</sup> в мембране МФ-4СК.

ПД-сенсоров к ионам К<sup>+</sup> и Phe<sup>±</sup> в растворах Phe + КОН (рис. 2в).

Причинами различий в поведении ПД-сенсоров с разными материалами и аналитами могут быть изменения микроструктуры мембран в результате модификации и влияние сорбции органических аналитов.

Введение небольших количеств (0.5–1.0 мас. %) УНТ-СОО<sup>-</sup> приводит к некоторому увеличению по сравнению с исходным образцом влагосодержания (от 16.9 до 17.4 мас. %), ионной проводимости (от  $1.12 \times 10^{-2}$  до  $1.61 \times 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> при 30°C) и диффузионной проницаемости мембран

(от  $1.8 \times 10^{-8}$  до  $2.5 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для 0.1 М раствора КСl) [13]. Значения приведены для мембран в К<sup>+</sup>-форме в контакте с водой. Одной из причин изменения свойств мембран является предварительная УЗ обработка раствора полимера и допанта перед отливкой модифицированных образцов, которая уменьшает степень агломерации и среднюю молекулярную массу макромолекул перфторсульфополимера (в результате отрыва боковых цепочек полимера) и увеличивает подвижность отдельных звеньев. Результатом является формирование более развитой микроструктуры и разветвленной системы пор и каналов мембран [20], а их ИОЕ несколько снижается (до 0.97–0.98 ммоль/г по

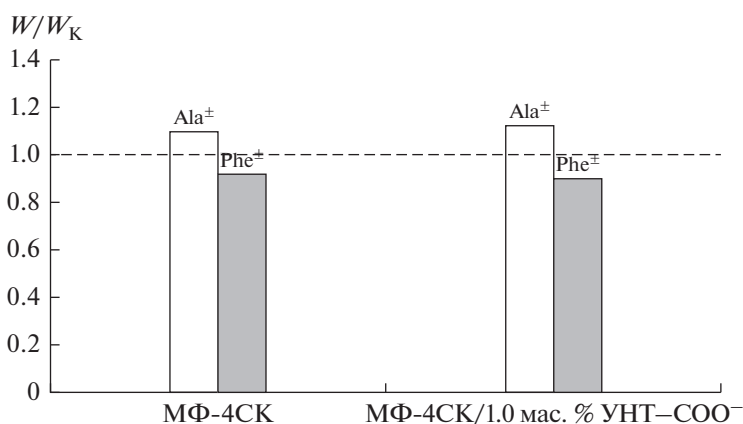


Рис. 3. Отношение значений влагосодержания мембран, приведенных в равновесие с растворами Ala<sup>±</sup> и Phe<sup>±</sup>, ( $W$ , %) и влагосодержания мембран в K<sup>+</sup>-форме ( $W_K$ , %).

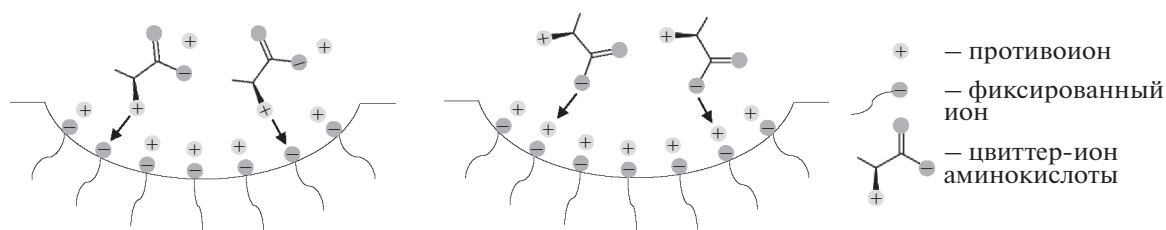


Рис. 4. Схемы взаимодействия цвиттер-ионов аминокислот с функциональными группами мембраны.

сравнению с 1.00 ммоль/г для немодифицированной мембраны, полученной из раствора полимера без УЗ обработки). Ввиду своей природы наночастицы УНТ преимущественно располагаются в гидрофобной фазе. В то же время наличие на поверхности допанта функциональных групп, заряженных одноименно с фиксированными группами мембраны, способствует частичному расположению допанта в гидрофильных порах и некоторому их расширению [21].

Образцы МФ-4СК и МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ-СОО<sup>-</sup>, приведенные в равновесие с растворами гидрофобной алифатической аминокислоты Ala<sup>±</sup>, имеют более высокое влагосодержание, чем те же образцы в K<sup>+</sup>-форме, а влагосодержание мембран, приведенных в равновесие с растворами гидрофобной ароматической аминокислоты Phe<sup>±</sup>, снижается (рис. 3). Видимо, цвиттер-ионы алифатической аминокислоты встраиваются в двойной электрический слой, сформированный сульфогруппами мембраны и катионами K<sup>+</sup>, что приводит к удалению друг от друга фиксированных групп и расширению пор (рис. 4). Теория ограниченной эластичности стенок пор перфтормембран [22], позволяет предположить, что сорбция аминокислот на поверхности допанта также может способствовать расширению пор. Вследствие этого доступность сульфогрупп мембраны

повышается, как для катионов K<sup>+</sup>, так и для цвиттер-ионов аминокислоты, обеспечивая рост чувствительности ПД-сенсоров к ним с ростом концентрации допанта. Сорбция цвиттер-ионов ароматической аминокислоты способствует вытеснению воды из пор мембраны (рис. 3). Это, с одной стороны, повышает их концентрацию в мембране, обеспечивая более высокую чувствительность к ним, чем к алифатическим аминокислотам при использовании немодифицированного образца. С другой стороны, присутствие объемных цвиттер-ионов фенилаланина в мембране и их закрепление на поверхности допанта может приводить к блокировке пор. Вследствие этого при введении и увеличении концентрации наночастиц УНТ-СОО<sup>-</sup> наблюдается существенное снижение чувствительности ПД-сенсоров к ионам K<sup>+</sup> и Phe<sup>±</sup> в растворах Phe + КОН.

Таким образом, введение частиц УНТ-СОО<sup>-</sup> в мембрану может оказывать, как положительное, так и отрицательное влияние на чувствительность ПД-сенсоров к анионам и цвиттер-ионам аминокислот в зависимости от их природы. В то же время для организации мультисенсорной системы принципиально важным является различное распределение чувствительности к анализам разного типа (катионам K<sup>+</sup> и ионным формам аминокислот), которое обуславливает необходимое для их

**Таблица 1.** Результаты определения ионов  $\text{Ala}^\pm$ ,  $\text{Ala}^-$ ,  $\text{K}^+$  с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$

рН	$c_{\text{теор}}, \text{M}$		$c_{\text{эксп}}, \text{M}$		$\delta, \%$		$s_r, \%$	
	$\text{K}^+$	$\text{Ala}^-, \text{Ala}^\pm$	$\text{K}^+$	$\text{Ala}^-, \text{Ala}^\pm$	$\text{K}^+$	$\text{Ala}^-, \text{Ala}^\pm$	$\text{K}^+$	$\text{Ala}^-, \text{Ala}^\pm$
$8.42 \pm 0.05$	$1.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(5.7 \pm 1.2) \times 10^{-4}$	7	15	24	19
$9.65 \pm 0.02$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$(4.43 \pm 0.10) \times 10^{-4}$	$(0.96 \pm 0.13) \times 10^{-3}$	11	5	2	12
$9.67 \pm 0.04$	$5.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$(4.8 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(5.3 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	4	7	7	16
$8.54 \pm 0.02$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$(4.5 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(0.86 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	11	14	10	10
$8.90 \pm 0.02$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$(0.98 \pm 0.10) \times 10^{-3}$	$(0.9 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	3	13	9	26
$9.28 \pm 0.02$	$1.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-2}$	$(0.95 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	$(4.8 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	5	5	4	13

**Таблица 2.** Результаты определения ионов  $\text{Val}^\pm$ ,  $\text{Val}^-$ ,  $\text{K}^+$  с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК/0.5 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$

рН	$c_{\text{теор}}, \text{M}$		$c_{\text{эксп}}, \text{M}$		$\delta, \%$		$s_r, \%$	
	$\text{K}^+$	$\text{Val}^-, \text{Val}^\pm$	$\text{K}^+$	$\text{Val}^-, \text{Val}^\pm$	$\text{K}^+$	$\text{Val}^-, \text{Val}^\pm$	$\text{K}^+$	$\text{Val}^-, \text{Val}^\pm$
$8.33 \pm 0.10$	$1.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$(0.99 \pm 0.02) \times 10^{-4}$	$(4.5 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	1.4	10	2	11
$9.60 \pm 0.04$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$(4.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(1.04 \pm 0.14) \times 10^{-3}$	2	4	5	12
$8.93 \pm 0.02$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$(0.93 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	$(1.00 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	7	0.4	7	10
$9.92 \pm 0.02$	$5.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$(5.55 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	$(0.96 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	11	5	0.5	4
$9.04 \pm 0.02$	$5.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-2}$	$(4.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(5.1 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	3	1.3	6	11
$9.38 \pm 0.02$	$1.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-2}$	$(0.98 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	2	0.3	6	10

**Таблица 3.** Результаты определения ионов  $\text{Phe}^\pm$ ,  $\text{Phe}^-$ ,  $\text{K}^+$  с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$

рН	$c_{\text{теор}}, \text{M}$		$c_{\text{эксп}}, \text{M}$		$\delta, \%$		$s_r, \%$	
	$\text{K}^+$	$\text{Phe}^-, \text{Phe}^\pm$	$\text{K}^+$	$\text{Phe}^-, \text{Phe}^\pm$	$\text{K}^+$	$\text{Phe}^-, \text{Phe}^\pm$	$\text{K}^+$	$\text{Phe}^-, \text{Phe}^\pm$
$8.95 \pm 0.10$	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$(0.90 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	$(0.99 \pm 0.09) \times 10^{-4}$	10	0.7	6	8
$9.24 \pm 0.06$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$(4.6 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(0.95 \pm 0.09) \times 10^{-3}$	7	5	10	9
$10.00 \pm 0.02$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$(1.07 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$(0.95 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	7	5	4	7
$8.64 \pm 0.04$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$(0.96 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$(1.03 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	4	3	5	10
$8.53 \pm 0.04$	$5.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-2}$	$(5.07 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	$(5.0 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	1.4	0.9	1.5	4
$8.92 \pm 0.03$	$1.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-2}$	$(0.97 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	$(4.8 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	3	5	3	8

совместного определения снижение корреляции между откликами ПД-сенсоров. Поскольку модификация мембран обеспечила отличную от исходных значений (для немодифицированного образца) перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к ионам в растворах  $\text{Ala} + \text{KOH}$ ,  $\text{Val} + \text{KOH}$ ,  $\text{Phe} + \text{KOH}$ , это позволило сформировать массивы ПД-сенсоров для совместного определения ионов аминокислот и  $\text{K}^+$  в водных растворах в диапазоне концентраций от  $1.0 \times 10^{-4}$  до  $5.0 \times 10^{-2}$  М при рН от 8 до 10. Для определения ионов  $\text{Ala}^-$ ,  $\text{Ala}^\pm$ ,  $\text{Phe}^-$ ,

$\text{Phe}^\pm$  и  $\text{K}^+$  были выбраны ПД-сенсоры на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$ , а для определения  $\text{Val}^-$ ,  $\text{Val}^\pm$ ,  $\text{K}^+$  – МФ-4СК/0.5 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$  и МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- $\text{COO}^-$  (табл. 1–3). Относительная погрешность определения анионов и цвиттер-ионов аланина (5–15%), валина (0.3–10%) и фенилаланина (0.7–5%) в исследуемых растворах с помощью выбранных образцов мембран соизмерима с таковой для катионов  $\text{K}^+$  (1.4–11%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом отливки получены перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК, содержащие углеродные нанотрубки, поверхностно модифицированные карбоксильными группами. Установлены характеристики перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе полученных мембран, а также исходного образца в растворах, содержащих щелочь и гидрофобные аминокислоты аланин, валин и фенилаланин в анионной и цвиттер-ионной формах в диапазоне концентраций от  $1.0 \times 10^{-4}$  до  $5.0 \times 10^{-2}$  М. Выявлено различное влияние присутствия и концентрации наночастиц УНТ- $\text{COO}^-$  в мембране на чувствительность ПД-сенсоров к ионам алифатических и ароматической аминокислот. Причинами являются изменение микроструктуры мембран в результате модификации и появления новых реакционных центров, изменяющие условия необменной сорбции органических частиц разного размера. В зависимости от природы аминокислот их сорбция оказывает противоположное действие на влагосодержание мембран. Для совместного определения анионов, цвиттер-ионов аминокислот и катионов  $\text{K}^+$  разработаны мультисенсорные системы на основе исходной мембраны МФ-4СК и мембраны, содержащей 0.5 или 1.0 мас. % наночастиц УНТ- $\text{COO}^-$ . Достигнуты соизмеримые характеристики определения ионных форм аминокислот и катионов  $\text{K}^+$  в исследуемых растворах. Предложенный способ не требует коррекции pH объекта анализа в диапазоне значений от 8 до 10.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации, грант № МД-5732.2021.1.3 (The work was supported by the grant of the President of the Russian Federation, grant number MD-5732.2021.1.3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tajik S., Dourandish Z., Jahani P.M., Sheikhsheoie I., Beitollahi H., Asl M.S., Jang H.W., Shokouhimehr M. // RSC Adv. 2021. V. 11. № 10. P. 5411. <https://doi.org/10.1039/D0RA07614G>
2. Зильберг Р.А., Майстренко В.Н., Кабирова Л.Р., Гуськов В.Ю., Хамитов Э.М., Дубровский Д.И. // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 80. (Zil'berg R.A., Maistrenko V.N., Kabirova L.R., Gus'kov V.Y., Khamitov E.M., Dubrovskii D.I. // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 1. P. 101.) <https://doi.org/10.1134/S1061934820010189>
3. Fooladi E., Razavizadeh B.M., Noori M., Kakooei S. // SN Appl. Sci. 2020. V. 2. P. 527. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2332-0>
4. Шелковников В.В., Алтыев А.М., Виноградов М.Е. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 12. С. 934. (Shelkovnikov V.V., Altyev A.M., Vinogradov M.E. // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 12. P. 1239.) <https://doi.org/10.1134/S1061934819120116>
5. Yusoff N., Rameshkumar P., Huang N.M. // Microchim. Acta. 2018. V. 185. P. 246. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2782-x>
6. Chen X., Ji J., Wang D., Gou S., Xue Z., Zhao L., Feng S. // Microchem. J. 2021. V. 160. P. 105661. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105661>
7. Chauhan P., Saini J., Chaudhary S., Bhasin K.K. // Mater. Res. Bull. 2021. V. 134. P. 111113. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111113>
8. Thanzeel F.Y., Zandi L.S., Wolf C. // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. № 42. P. 8629. <https://doi.org/10.1039/D0OB01798A>
9. Khan S.A., Choudhury R., Majumdar M., Misra T.K. // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2020. V. 234. P. 118240. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118240>
10. Copur F., Bekar N., Zor E., Alpaydin S., Bingol H. // Sens. Actuators B Chem. 2019. V. 279. P. 305. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.026>
11. Чернова Р.К., Варыгина О.В., Захаревич А.М. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19. № 3. С. 268. (Chernova R.K., Varygina O.V., Zakharevich A.M. // Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology. 2019. V. 19. № 3. P. 268 (in Russian).) <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-268-273>
12. Parshina A., Kolganova T., Safronova E., Osipov A., Lapshina E., Yelnikova A., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. // Membranes. 2019. V. 9. № 11. P. 142. <https://doi.org/10.3390/membranes9110142>
13. Паршина А.В., Титова Т.С., Евдокимова Д.Д., Бобрешова О.В., Сафронова Е.Ю., Прихно И.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 4. С. 256. (Parshina A.V., Titova T.S., Evdokimova D.D., Bobreshova O.V., Safronova E.Y., Prikhno I.A., Yaroslavtsev A.B. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 4. P. 220.) <https://doi.org/10.1134/S2517751619040073>
14. Oliveira S.F., Bisker G., Bakh N.A., Gibbs S.L., Landry M.P., Strano M.S. // Carbon. 2015. V. 95. P. 767. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.076>
15. Zardini H.Z., Amiri A., Shanbedi M., Maghrebi M., Baniadam M. // Colloids Surf. B. 2012. V. 92. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.045>
16. Piao L., Liu Q., Li Y. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 2. P. 1724. <https://doi.org/10.1021/jp2085318>
17. Lysova A.A., Stenina I.A., Volkov A.O., Ponomarev I.I., Yaroslavtsev A.B. // Solid State Ion. 2019. V. 329. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.11.012>
18. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1147. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1208>
19. Саранулова В.В., Клевцова А.В., Письменная Н.Д. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10.



- № 4. С. 281. (Sarapulova V.V., Klevtsova A.V., Pismenskaya N.D. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 4. P. 272.)  
<https://doi.org/10.1134/S2517751620040101>
20. Safronova E.Yu., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 178. P. 109229.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109229>
21. Prikhno I.A., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. // Int. J. Hydrog. Energy. 2016. V. 41. № 34. P. 15585.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.100>
22. Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., Сафронова Е.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 3. (Yaroslavtsev A.B., Karavanova Y.A., Safronova E.Y. // Pet. Chem. 2011. V. 51. № 7. P. 473.)  
<https://doi.org/10.1134/S0965544111070140>

## MF-4SC Membranes with Carboxylated Carbon Nanotubes for Potentiometric Determination of Alanine, Valine and Phenylalanine in Alkaline Solutions

A. V. Parshina<sup>1, \*</sup>, E. Yu. Safronova<sup>2</sup>, T. S. Kolganova<sup>1</sup>, V. A. Kuleshova<sup>1</sup>, and O. V. Bobreshova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia

<sup>2</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: parshina\_ann@mail.ru

MF-4SC perfluorosulfonic acid membranes containing 0.5–1.0 wt % carbon nanotubes with carboxyl groups on the surface were obtained. The multisensory systems are developed on their basis for the simultaneous determination of amino acids (the total concentration of anionic and zwitterionic forms) and K<sup>+</sup> cations in the aqueous solutions at the pH from 8 to 10 in the concentration range from  $1.0 \times 10^{-4}$  to  $5.0 \times 10^{-2}$  M. The relative error of determination for alanine (5–15%), valine (0.3–10%) and phenylalanine (0.7–5%) is commensurate with its values for K<sup>+</sup> cations (1.4–11%). The differences in the cross sensitivity of sensors based on the initial and modified membranes, necessary for their use in the multisensory systems, are achieved by changing the membrane microstructure and the appearance of new reaction centers that affect the conditions of non-exchange sorption of aliphatic and aromatic amino acids in different ways.

**Keywords:** potentiometric sensor, multisensory system, ion transport, perfluorosulfonic acid membrane, carbon nanotubes, alanine, valine, phenylalanine

УДК 628.316

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ УНИПОЛЯРНОГО КОРОННОГО РАЗРЯДА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ МЕМБРАНАМИ

© 2022 г. Р. Р. Набиев<sup>a, \*</sup>, В. О. Дряхлов<sup>a</sup>, И. Г. Шайхиев<sup>a</sup>, М. Ф. Галиханов<sup>a</sup>,  
Д. Д. Фазуллин<sup>b</sup>, И. Р. Низамеев<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, Россия

<sup>b</sup>Набережночелнинский институт (филиал) Казанского (Приволжского) федерального университета,  
просп. Мира, 68/19, Набережные Челны, Россия

<sup>c</sup>Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева,  
ул. Карла Маркса, 10, Казань, Россия

\*e-mail: ranis812@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.

После доработки 05.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Исследовано влияние параметров униполярного коронного разряда (время обработки, напряжение) на производительность и селективность разделения модельных эмульсий типа “нефть в воде” на основе девонской нефти с использованием ацетат целлюлозных мембран (АЦ) с размерами пор 0.2 мкм. Определены значения содержания нефтепродуктов в модельной эмульсии, а также в реальной пластовой воде и фильтрах. Выявлены значения времени обработки и напряжение коронирования мембраны – 15 кВ и 5 мин, при которых достигается наибольшая производительность – 20 дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> ч) и эффективность – 99.3% удаления углеводов из водонефтяной эмульсии. Увеличение производительности объясняется повышением пористости фильтров с 65.8 до 83.6%, а большая эффективность достигается в результате химической реструктуризации поверхности мембраны. Методом сидячей капли выявлено увеличение смачиваемости поверхности АЦ фильтра, обработанного коронным разрядом ( $U = 15$  кВ и  $\tau = 5$  мин), по снижению краевого угла смачивания с 72.5° до 64.6°. По данным электрофоретического светорассеивания, фильтрат модифицированной мембраны обладает меньшей агрегативной устойчивостью и содержит частицы меньшего размера по сравнению с исходным фильтром. Эффективность снижения содержания солей при очистке пластовой воды мембраной, обработанной коронным разрядом при  $U = 15$  кВ и  $\tau = 5$  мин составила 99.2%.

**Ключевые слова:** нефть, эмульсия, ацетат целлюлозная мембрана, коронный разряд, разделение

**DOI:** 10.31857/S221811722204006X

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из отходов нефтедобычи является пластовая вода, являющаяся токсичной и агрессивной средой, способной оказывать негативное воздействие, как на объекты природной среды, так и вызывать коррозию технологического оборудования. В зависимости от характеристик нефти и химических продуктов, используемых в процессе добычи и транспортировки нефти (эмульгаторы, ингибиторы коррозии и т.д.), нефтеносная вода может содержать от 150 до 300 мг/дм<sup>3</sup> тонко эмульгированной нефти и более 10 г/дм<sup>3</sup> (в некоторых случаях до 150–200 г/дм<sup>3</sup>) солей, в частности, хлорид-ионов. Так же для рассматриваемой среды характерна температура более 50°C и коррозионная активность, обуславливающие необходимость дополнительных антикоррозионных

покрытий на контактирующие элементы. Кроме того, высокое содержание солей и углеводов (УВ) при попадании в природную среду приводит к ухудшению ареалов с последующим угнетением живых организмов и нарушением устойчивого развития экосистем. Сверхнормативное загрязнение и преждевременный выход из строя оборудования приводят к дополнительным издержкам производства и, как следствие, снижению темпов развития экономики [1].

На основании вышеизложенного, очистка пластовых вод является актуальной задачей нефтедобывающего комплекса. Как правило, пластовые воды весьма агрессивны, способны вызывать активную коррозию оборудования, нарушать герметичность скважин, оказывать негативное влияние на окружающую природную среду [2]. Для их

очистки используются как специально разработанные методы, так и методы, которые применяются в смежных отраслях производства. Современная инженерия позволяет очищать воду от любых загрязнений до необходимого качества. Актуальной задачей является выбор технологического решения, одновременно сочетающего эффективность, экологичность и экономичность. Для удаления эмульгированных УВ из воды применимы методы седиментации [3], реагентного расслоения [4], адсорбции, флотации [5], окисления, сольватации [6] и мембранного разделения [7].

В ходе седиментации в нефтеловушках НП, вследствие разности плотностей с водой, всплывают на поверхность и удаляются, что обуславливает простоту процесса, но невысокую эффективность [8]. Для интенсификации процесса расслоения эмульсии применяются дезэмульгаторы, способствующие снижению ее агрегативной устойчивости и повышению эффективности ее дальнейшей очистки [9–12].

Флотация вследствие поднятия пузырьками воздуха частиц УВ на поверхность воды и их последующего удаления обладает высокой эффективностью и повышенным энергопотреблением. С помощью адсорбентов возможно полное поглощение загрязняющих веществ, которые в дальнейшем необходимо извлекать в процессе непростой и недешевой десорбции [13].

Окисление позволяет перевести НП в менее токсичные соединения, но не удаляет их из стоков [14]. Сольватация является электрохимическим способом снижения энергии гидратации разделяемой системы и не предполагает больших энергозатрат, однако, метод получил наименьшее распространение [15].

Однако наиболее перспективным методом решения является мембранная технология. Основные преимущества – возможность безреагентной очистки, отделения частицы с размером более 0.8 мкм, предполагаемая эффективность процесса – более 99% по взвешенным веществам и нефтепродуктам. В дополнение к уникальности и универсальности, мембранные методы эргономичны, позволяют организовать частично замкнутый водооборот и не занимают много места [16–21].

Мембранные технологии относятся к категории ресурсосберегающих технологий, использование которых позволяет улучшить качество сбрасываемых сточных вод, снизить количественный сброс загрязняющих веществ в резервуары и сведение к минимуму забора природных вод благодаря возможности повторного использования очищенных сточных вод в замкнутых системах водоснабжения [22].

Казалось бы, мембрана должна очень быстро засориться и препятствовать свободному пропуску воды. Но этого не происходит в мембран-

ном фильтре из-за постоянной самоочищающей способности мембраны. Для этой цели используется “тангенциальная” схема движения воды в аппарате, при которой отводят воду с обеих сторон мембраны: одна часть потока проходит через мембрану и образует фильтрат (или пермеат), а другую направляют вдоль поверхности мембраны, чтобы смывать загрязнения и удалять их из зоны фильтрации. Этот поток называется концентратом или ретентатом, и обычно ее либо сбрасывают в дренаж, либо отводят для дальнейшей обработки и выделения нужных компонентов. В отличие от классических методов фильтрования, мембраны позволяют не пропускать загрязнения на последних этапах очистки и обеспечивают одинаковое качество очищенной воды независимо от колебаний ее состава и температуры воды. Кроме того, мембраны разделяют воду с высоким содержанием растворенных в ней загрязняющих веществ [23].

Мембраны, однако, склонны к поверхностному загрязнению во время процесса разделения, которая снижает характеристики мембраны с точки зрения проницаемости и селективности. Устранение последствий данного процесса требует жестких и сложных процедур очистки поверхности мембраны, связанных с большими энергозатратами, что в конечном итоге сокращает срок их службы [24–26].

Обширные мировые исследования модификации мембран были сосредоточены на преодолении проблемы загрязнения мембраны или разработку новых мембранных материалов с высокой степенью сопротивления загрязнению [27, 28]. Еще одним направлением модификаций мембран было повышение проницаемости мембраны без ущерба для его селективности [29, 30]. В ряде публикаций были рассмотрены исследования модификации мембран с использованием плазменных методов. Применение микроволновых процессов, связанных с плазмой, также были обобщены, включая плазменный газ, полимеризацию и полимеризацию индуцированной плазмой, но с ограниченной информацией, касающейся производительности модифицированных мембран [31, 32]. В то время как другие подчеркивали измененные свойства и производительность модифицированных мембран, при модификации плазменными процессами низкого давления, работы которых опубликованы между 2000 и 2010 г. [33]. Преимущества модифицированных полимерных мембран при плазменной модификации, по сравнению с исходными, а также увеличение способности сопротивлению забивания пор мембраны, также сообщаются в иностранных литературных источниках [34].

Как следует из результатов предыдущих исследований [35–40], для повышения интенсивности процесса разделения водонефтяных эмульсий

(ВНЭ), мембраны подлежат обработке униполярным коронным разрядом. Воздействие униполярного коронного разряда обуславливает протекание на поверхности полимерной мембраны процессов травления и химической реструктуризации. Изменение свойств мембраны влияет на ее эксплуатационные характеристики, на выявление зависимости которых направлена данная работа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления модельной пластовой воды использовалась нефть девонского отложения, добытой НГДУ “Азнакаевскнефть” (Республика Татарстан), используемая в качестве дисперсной фазы в количестве 5% по объему, стабилизированной ПАВ марки “Косинтол-242” в количестве 1% по объему. В качестве дисперсионной среды использовалась дистиллированная вода. На основании предыдущих работ показано, что 5% ВНЭ обладает большей устойчивостью и, соответственно, хуже разделяется, что обуславливает большую актуальность исследований.

Для исследования применялись мембраны из ацетата целлюлозы (АЦ) с размером пор 0.2 мкм, диаметром 47 мм, площадью 0.001385 м<sup>2</sup> и толщиной 0.12 мм, производства ЗАО “Владисарт”, г. Владимир. Преимущества этих мембранных фильтров – высокая производительность и эффективность, низкая стоимость, недостаток – неустойчивость к щелочам и высоким температурам, что в рамках данной работы не актуально.

Устройство мембранного разделения, производства фирмы “Sartorius”, представляет собой полый цилиндр с внутренним объемом 200 см<sup>3</sup>, в нижней части которого закрепляется рабочей стороной вверх мембрана, а сверху подается разделяемая смесь под давлением (2 атм.). В начальном этапе разделения в полу емкость цилиндра заливалось 100 см<sup>3</sup> ВНЭ и одновременно включалось магнитное перемешивающее устройство, в результате чего на поверхность мембраны образуется тангенциальный поток “cross-flow” с целью предотвращения явления концентрационной поляризации. Время прохождения фильтрата через мембрану фиксировалось через каждые 5 мл.

Схема установки для обработки исследуемых АЦ мембран униполярным коронным разрядом представлена на рис. 1.

Обработка мембран коронным разрядом проводилась следующим образом: на фиксатор (заземленный электрод) (2) накладывалась мембрана. На коронирующий электрод (3), состоящий из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 48 см<sup>2</sup> в виде квадрата, с помощью источника высокого заряда (4) подавалось напряжение  $U_a = 5, 15$  или 25 кВ отрицательной полярности. Расстояние между обрабатываемым

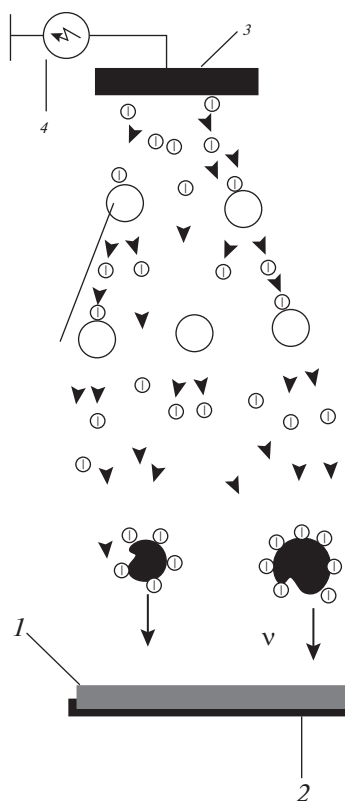


Рис. 1. Схема установки: 1 – короннообрабатываемый образец, 2 – фиксатор образца, 3 – коронирующий электрод, 4 – источник заряда высокого напряжения.

образцом (1) и коронирующими электродами (3) составляет 2 см. По истечении времени  $\tau = 1, 3$  или 5 мин, генератор выключался, излишнее напряжение удалялось и мембраны снимались с фиксатора (2) с помощью пинцета, без повреждения обработанной поверхности.

Концентрация нефтепродуктов определялась на анализаторе нефтепродуктов, жиров и НПАВ в водах марки “КН-2м”. В основу работы прибора положен фотометрический метод определения нефтепродуктов, жиров и НПАВ в четыреххлористом углероде в инфракрасной области спектра.

Солесодержание определялось с помощью портативного кондуктометра марки “СОМ-100” методом прямого измерения.

Первоначально исследовано разделение модельной ВНЭ на базе нефти девонского отложения, с добавлением ПАВ марки “Косинтол-242”, АЦ мембранами, обработанными в поле униполярного коронного разряда при значении напряжения  $U_a = 5, 15, 25$  кВ и времени обработки  $\tau = 1, 3$  и 5 мин.

Основными исследуемыми данными мембранного разделения являются производительность и селективность. Первый показатель характеризуется отношением количества прошедшего

**Таблица 1.** Удельные значения содержания УВ в фильтрах, после разделения ВНЭ короннообработанными АЦ мембранами с размерами пор 0.2 мкм

Напряжение коронного разряда, $U_a$ , кВ	Содержания УВ в фильтрах, мг/дм <sup>3</sup> (степень очистки, %)		
	Время коронирования, $\tau$ , мин		
	1	3	5
5	722 (99.11)	616 (99.24)	598 (99.27)
15	860 (98.94)	<b>569 (99.30)</b>	589 (99.28)
25	620 (99.24)	612 (99.25)	600 (99.26)
Фильтрат после разделения ВНЭ немодифицированной мембраной		16252 (79.99)	
Исходная эмульсия		81260	

через мембрану потока разделяемой среды к проведению времени процесса и площади мембраны. Селективность определяется по изменению значений содержания УВ в эмульсии до и после процесса разделения.

Экспериментальным критерием смачиваемости является краевой угол смачивания трехфазного контакта: капля жидкости помещается (в газовой среде) на непористую гладкую, поверхность и измеряется ее контактный угол  $\Theta$ . Рассматриваемый параметр исследуемых исходных и обработанных мембран измерен тангенциальным методом на аппарате марки "Kruss DSA 20E". В качестве смачиваемой среды применялась дистиллированная вода.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе экспериментов, определены увеличения производительности и селективности разделения модельной 5% ВНЭ с использованием АЦ мембран с размерами пор 0.2 мкм в зависимости от параметров их обработки коронным разрядом. Результаты представлены на рис. 2 и в табл. 1.

На основании данных, представленных на рис. 1, следует увеличение производительности разделения ВНЭ в первоначальный момент процесса в результате обработки АЦ мембран коронным разрядом. При этом, зависимости рассматриваемого параметра от режимов коронной обработки не выявлены в виду тройственной сложности свойств эмульсий (дисперсность, агрегативная свойчивость), свойств мембран (пористость, адгезия, геометрия пор, заряд) и процессов, протекающих при коронной обработке – травление и химическая реструктуризация.

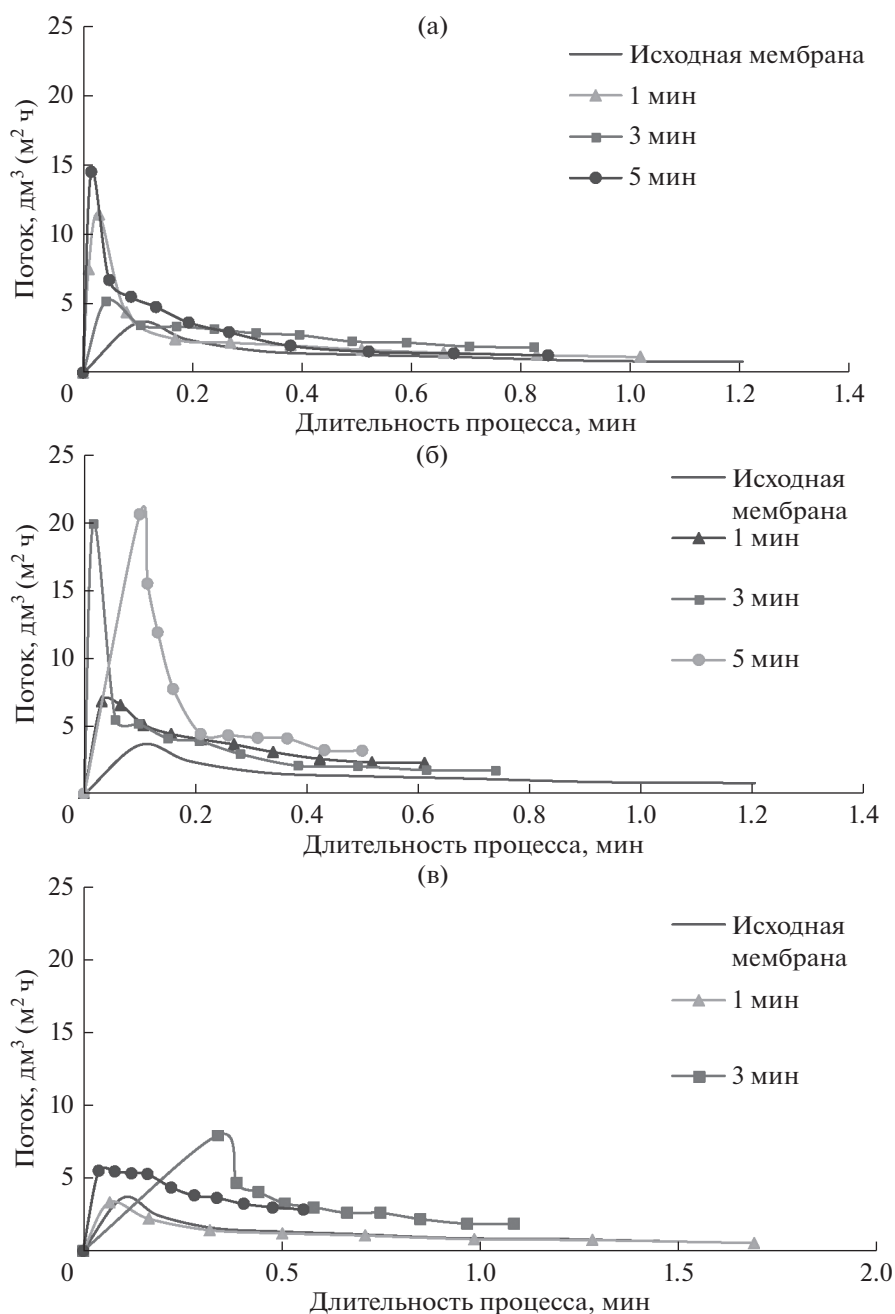
Важным свойством, влияющим на транспортные характеристики фильтра, является пористость, в настоящем исследовании определяемая методом пропитки образца абсолютно смачивающей жидкостью и определения массы [41]. Определено увеличение рассматриваемого параметра с

65.8 до 83.6% в результате коронного воздействия в течение 5 мин при напряжении 15 кВ.

Согласно литературным данным [42, 43] при обработке мембран из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) плазмой в среде воздуха выявлено увеличение эффективного диаметра пор с 0.180 до 0.195 мкм вследствие травления, как поверхности полимера, так и поверхностей пор. При этом, травлению подвергается поры на глубине, большей половины ее канала  $\approx 6$  мкм, в то время как слой в 4 мкм остается нетронутым, благодаря чему увеличивается объемная пористость модифицированной мембраны. Данное обстоятельство приводит к увеличению водопроницаемости плазмообработанных фильтров с 1.65 до 2.35 см<sup>3</sup>/мин см<sup>2</sup>. Таким образом, в результате плазмообработки полимерных мембран увеличивается как пористость так и размер пор, в результате чего повышается и ее пропускная способность [11].

Анализ значений содержания УВ, полученных при разделении короннообработанными АЦ мембранами, представленных в табл. 1, показывает снижение рассматриваемого параметра, по сравнению с исходной мембраной, и, как следствие, увеличение селективности процесса в результате применения обработанных в поле униполярного коронного разряда мембран. Минимальное значение содержания УВ в фильтрате наблюдается в случае разделения эмульсии мембраной, обработанной коронным разрядом при  $U_a = 15$  кВ и  $\tau = 5$  мин. Эффективность процесса разделения составила в данном случае 99.3%, при содержании УВ 569 мг/дм<sup>3</sup>.

Обработка мембран коронным разрядом, в первую очередь, направлена на изменение поверхностных контактных свойств, качественной характеристикой которых является смачиваемость. На основании данных эксперимента, выявлено снижение рассматриваемого параметра в результате коронной обработки  $U_a = 15$  кВ и  $\tau = 5$  мин с 72.5° до 64.6° (рис. 3). Таким образом, более гидрофильная модифицированная мембрана проявляет



**Рис. 2.** Производительность процесса разделения эмульсии АЦ мембранами с размером пор 0.2 мкм, модифицированных в униполярном коронном разряде: (а)  $U_a = 5$  кВ; (б)  $U_a = 15$  кВ; (в)  $U_a = 25$  кВ.

большую селективность относительно воды, вследствие чего увеличивается производительность и снижается содержание УВ в фильтрах.

Снижение показателя краевого угла смачивания является следствием изменения химической структуры мембраны в результате окисления, сшивания и разрыва полимерных цепей, а также осаждения газообразных продуктов плазменной деструкции материала, способствующих увеличению смачиваемости мембран и, соответственно,

улучшения их массообменных характеристик относительно УВ эмульсий [43–47]. В связи с этим, в продолжение эксперимента, проведены исследования химической структуры немодифицированной и наиболее производительной АЦ мембраны, с размерами пор 0.2 мкм ( $U = 15$  кВ и  $\tau = 5$  мин) методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием инфракрасного (ИК) Фурье спектрометра марки “ИнфРАЛЮМ ФТ-08”. Графики ИК спектров приведены в рис. 4.



Рис. 3. Изображения капли дистиллированной воды с соответствующими значениями краевого угла смачивания АЦ мембраны: (а) исходной; (б) короннообработанной.

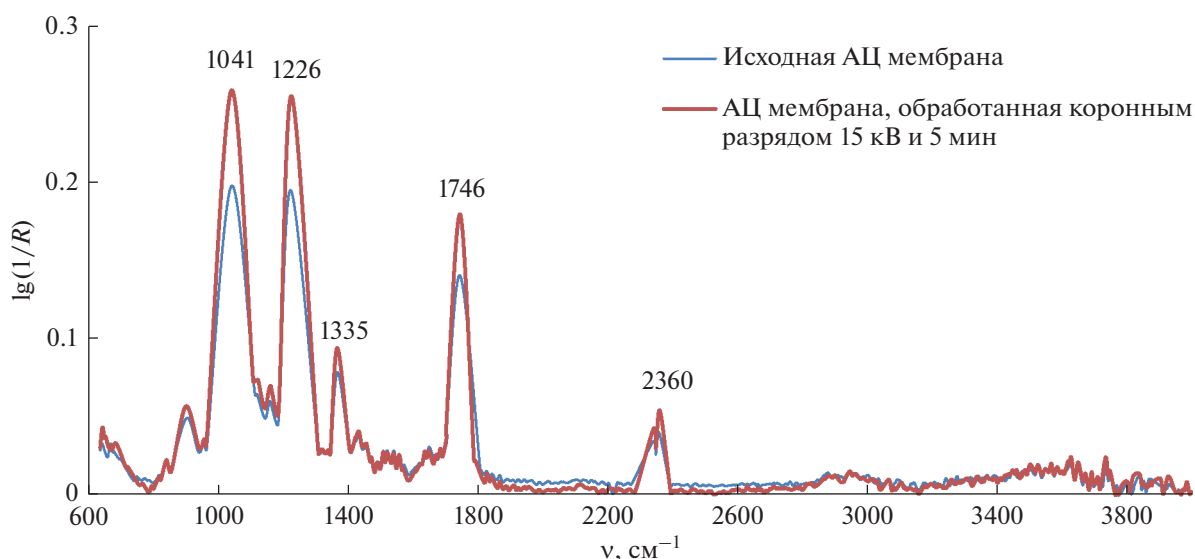


Рис. 4. ИК-спектры исходной и короннообработанной ацетат целлюлозной мембраны.

ИК-спектр целлюлозы определяется, в основном, поглощением трех гидроксильных групп, находящихся в составе каждого глюкопиранозного звена. Из-за образования водородных связей между собой, кислородными атомами глюкозидных звеньев и кислородными мостиками существует ряд стабильных кристаллических надмолекулярных структур, которые связаны между собой неупорядоченными областями полимера.

На рис. 4 в спектре для исходной мембраны, представлена основная особенность: наличие сильной полосы интенсивности при  $1746\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям карбонильной группы АЦ. В целом, по всему интервалу частот, можно выделить 4 явно выраженных пика: при  $1041\text{ см}^{-1}$  резонируют полосы поглощения валентных колебаний С–О связей, характерных для первичных, вторичных и третичных гидроксильных групп;  $1200\text{ см}^{-1}$  – полосы при  $1200\text{--}1230$  и

$1130\text{ см}^{-1}$  в гваяцильных соединениях и  $1335$  и  $1235\text{ см}^{-1}$  в сирингильных производных обусловлены валентными колебаниями кольца и С–О связей;  $1746\text{ см}^{-1}$  – характеризуют валентные колебания С=О группы;  $2360\text{ см}^{-1}$  – С–О и С–С валентные колебания и маятниковые колебания  $\text{CH}_2$  группы [40].

После обработки коронным разрядом, во всех указанных ранее 4-х пиках, наблюдается увеличение интенсивности пропускания света. Повышение пика интенсивности модифицированной АЦ мембраны при значениях длины волны  $1041$ ,  $1226$ ,  $1701$  и  $2361\text{ см}^{-1}$  объясняется частичным разрушением межмолекулярной структуры полимера, что приводит к более высоким значениям пропускной способности короннообработанного образца.

Кроме свойств мембран, на разделение оказывает влияние и свойства ВНЭ, в частности, дис-

**Таблица 2.** Распределение размеров частиц исходной ВНЭ и его фильтратов после разделения через АЦ мембрану

Образец	Размер частиц, нм	Интенсивность распределения, %	$\zeta$ -потенциал, мВ
Исходная ВНЭ	985	100	6.02
	250	38.62	
После разделения АЦ мембраной	380	43	1.06
	203	100	
После разделения модифицированной АЦ мембраной	226	100	-0.56

перность. В этой связи, следующим этапом определены размеры частиц ВНЭ до и после разделения исходной и модифицированной АЦ мембранами ( $U = 15$  кВ и  $\tau = 5$  мин). Измерения проводились с использованием метода электрофоретического светорассеивания на приборе марки “NanoBrook Omni”. Результаты распределения размеров частиц ВНЭ, представлены в табл. 2. В графе интенсивность распределения указано относительное количество частиц с заданным размером, при этом за 100% взято максимальное значение, от которого указываются частицы с меньшим размером. Приведенные размеры соответствуют диаметру частиц.

Как видно из табл. 2, исходная 5% ВНЭ содержит частицы дисперсной фазы со средним значением размера 250 и 985 нм. В результате разделения исходной мембраной, рассматриваемый параметр снижается до 203 и 380 нм, а при использовании коронообработанной мембраны ( $U = 15$  кВ и  $\tau = 5$  мин) – до 226 нм. Таким образом, в результате воздействия униполярного коронного разряда на АЦ мембрану происходит не только снижение концентрации УВ, но и размера частиц ВНЭ в фильтрате. Приведенными результатами измерения  $\zeta$ -потенциала (табл. 2) показана большая агрегативная устойчивость исходной ВНЭ и меньшая – фильтрата модифицированной мембраны, т. к. большее значение по модулю рассматриваемого параметра характеризует большую устойчивость системы. Меньшая диспергированность УВ в фильтрате обуславливает их более эффективное извлечение при последующей очистке.

Кроме того, значение  $\zeta$ -потенциала определяется соотношением кислотных и основных групп на поверхности мембраны. Можно утверждать, что обработанная униполярным коронным разрядом мембрана имеет более высокую плотность гидроксильных, чем карбоксильных групп в активном селективном слое [48–52], что подтверждается результатами исследования химической структуры мембран ИК-спектроскопией, представленными на рис. 4.

В продолжении исследований проводилась топография поверхности исходной и обработанной

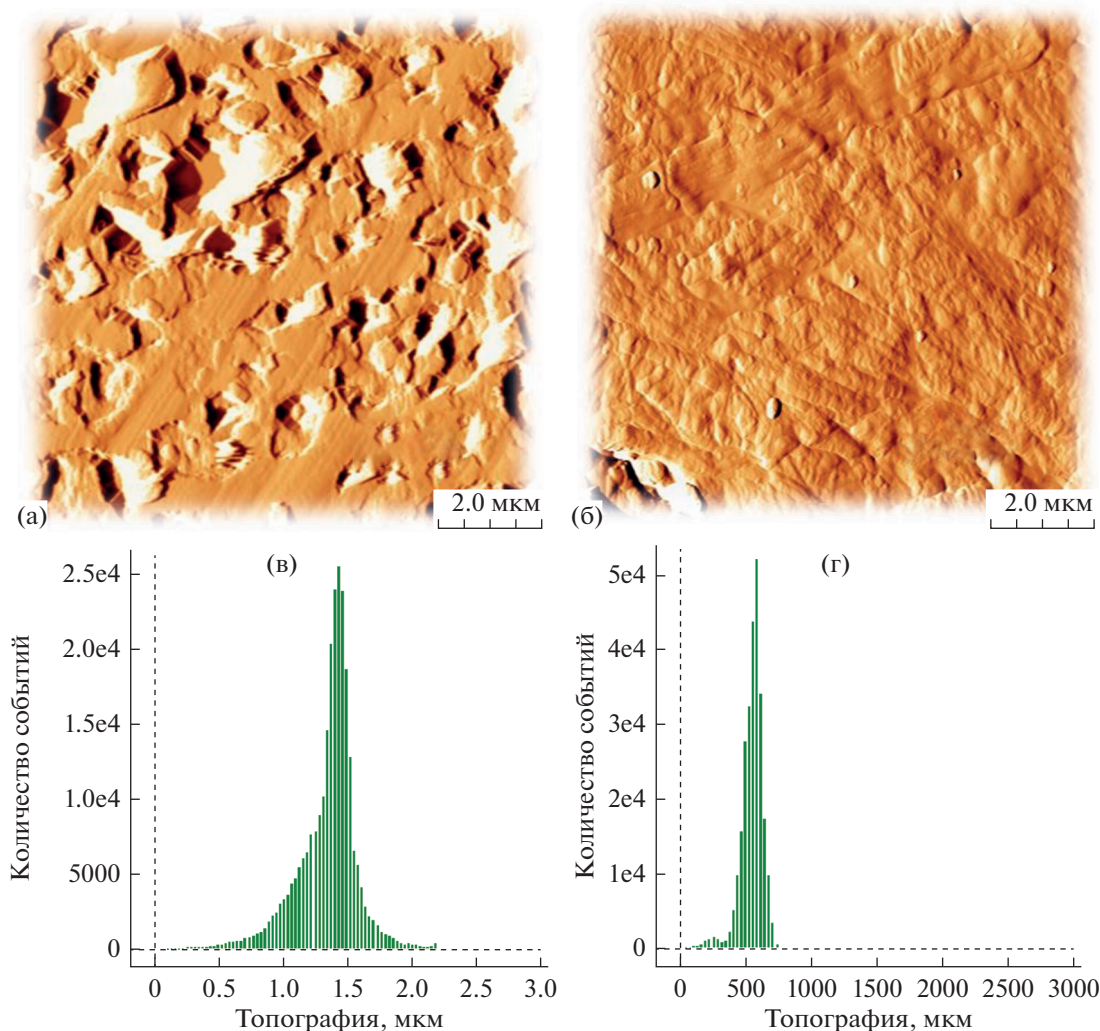
при  $U = 15$  кВ и  $\tau = 5$  мин АЦ мембраны, на атомно-силовом микроскопе марки “MultiMode V” фирмы “VEECO”. Как видно из гистограмм, происходит сглаживание поверхности выступов на поверхности мембраны (рис. 5а, 5б), в которых по горизонтали расположены значения высот, а по вертикали – число (относительное) с данным значением высоты.

В результате коронообработки, высота выступов поверхности мембраны снижается с  $\approx 1.6$  мкм до 0.5 мкм, а их относительное количество увеличивается  $\approx$  с 25000 до 50000 (значение шероховатости  $R_a$  в первом случае составляет примерно 100 нм, а во втором – 50 нм). Снижение шероховатости является следствием изменения химической структуры фильтра в результате окисления, сшивания и разрыва полимерных цепей, а также осаждения газообразных продуктов деструкции материала, способствующих увеличению смачиваемости мембран и, соответственно, улучшения их массообменных характеристик относительно эмульсий.

Для подтверждения полученных результатов при экспериментах с модельными ВНЭ, в последующем были проведены аналогичные испытания мембранных фильтров с реальными пластовыми водами. Для проведения экспериментов бралась проба пластовой воды от процесса добычи девонской нефти из скважины СКВ-10964. Первоначально, как и в случае с модельными эмульсиями, определялся размер частиц агрегатов УВ исходных ВНЭ. Найдено, что размеры частиц эмульсии исходных пластовых вод из скважины 10964 составили 313.5 и 7737.8 нм, с интенсивностью распределения 50 и 100% соответственно.

В последующем, как и в случае с модельными ВНЭ, реальные пластовые воды подвергались мембранному разделению АЦ мембранами, до и после обработки коронным разрядом. Эксперименты проводились по методике, описанной выше. Исходя из данных, полученных в процессе измерения производительности АЦ мембран выявлено, что обработка униполярным коронным разрядом АЦ мембран ( $U = 15$  кВ и  $\tau = 5$  мин) способствовало





**Рис. 5.** Изображение поверхности мембраны: (а) исходной, (б) модифицированной; топографии мембраны: (в) исходной, (г) модифицированной.

увеличению производительности при разделении реальной ВНЭ на 51% – от 2.6 до 5.1  $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Также, в ходе экспериментов, определены значения содержания УВ в реальных пластовых водах, до и после разделения их АЦ мембранами. Для пробы из скважины СКВ-10964 они составили 140810  $\text{мг}/\text{дм}^3$  для исходной пластовой воды и 281  $\text{мг}/\text{дм}^3$  после разделения мембраной.

Минерализованные воды имеют очень высокую моющую способность, но, в то же время, у воды с повышенной минерализацией имеются и отрицательные стороны – выпадению солей в призабойной зоне пласта, что способствует понижению проницаемости и появлению положительного скин-фактора. В этой связи, в завершение исследований определялась степень минерализации реальной пластовой воды, добытой в НГДУ “Азнакаевскнефть” из скважины СКВ-10964 и фильтрата после прохождения АЦ мембраны, об-

работанной коронным разрядом ( $U = 15 \text{ кВ}$  и  $\tau = 5 \text{ мин}$ ). Значение содержания растворенных солей снизилось с 47.9 до 0.38  $\text{г}/\text{дм}^3$ . Уменьшение соледержания составило 99.2%. При этом необходимо отметить, что не смотря на большой размер пор относительно ионов солей, задержание рассматриваемого компонента происходит за счет межмолекулярного взаимодействия солей как со структурой мембраны, так и с задерживаемыми компонентами нефти.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате обработки АЦ мембран с размером пор 0.02 мкм плазмой коронного разряда при напряжении 15 кВ в течение 5 мин увеличивается производительность разделения водонефтяной эмульсии с  $\approx 4$  до 21  $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , а эффективность повышается с  $\approx 79$  до 99%. При этом устойчивость

эмульсии снижается, что упрощает процесс ее дальнейшей утилизации. Так же показано снижение содержания растворенных солей в реальной пластовой воде после прохождения через АЦ мембрану с 47.9 до 0.38 г/дм<sup>3</sup>.

Пористость исходной АЦ мембраны в результате плазмообработки увеличивается с 65.82 до 83.75%, что согласуется с приведенными литературным изысканиями, согласно которым также происходит увеличение размера пор, способствующего как и в нашем случае повышению производительности.

Инструментальными методами анализа показано снижение краевого угла смачивания с 72.5° до 64.6°, уменьшение выступов с ≈1.6 до 0.5 мкм, а так же образование на поверхности кислородсодержащих функциональных групп, что свидетельствует о протекании процессов реструктуризации, способствующей изменению массообменных характеристик фильтра.

Таким образом, более пористая, гладкая, смачиваемая с частично окисленной поверхностью плазмообработанная АЦ мембрана проявляет большую эффективность и производительность относительно ВНЭ, что обуславливает целесообразность дальнейшей апробации для последующего практического применения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазуткин Е.А. // Молодой ученый. 2017. № 16(150). С. 184–187.
2. Абдрахимов Ю.Р., Шарафутдинова Г.М., Хангильдин Р.И. и др. // Нефтегазовое дело. 2011. № 6. С. 222–260.
3. Посвятенко Н.И., Демидова Ю.Е., Мельник Т.В. // Вестник национального транспортного университета. 2014. № 29. С. 250–258.
4. Гуславский А.И., Канарская З.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 20. С. 191–199.
5. Pendergast M.M., Hoek E.M.V. A review of water treatment membrane nanotechnologies, Energy and Environmental Science, Los Angeles. 2011.
6. Zeng X., Qian L., Yuan X. et al. // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 760–769.
7. Zhou C., Cheng J., Hou K. et al. // Chemical Engineering J. 2016. V. 301. P. 249–256.
8. Дегтярева О.Г., Сафронова Т.И., Дегтярев Г.В. // Политематический сетевой электронный научный журн. Кубанского государственного аграрного университета. 2005. № 9. С. 64–83.
9. Варнаков В.В., Бусыгин И.А., Шкаликов Е.А. // Аллея науки. 2018. Т. 2. № 6(22). С. 897–901.
10. Плохова С.Е., Саттарова Э.Д., Еллидинский А.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 16. С. 39–40.
11. Плохова С.Е., Саттарова Э.Д., Еллидинский А.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 3. С. 274–276.
12. Chen C., Weng D., Mahmood A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 11006–11027.
13. Рубанов Ю.К., Токач Ю.Е. // Вестник технологического университета. 2015. № 6. С. 246–249.
14. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Savelyeva A.V. et al. // International J. Green Pharmacy. 2017. № 4. P. 831–835.
15. Дубровская О.Г., Евстигнеев В.В., Кулагин В.А. // J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2013. № 6. С. 680–688.
16. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. 1999.
17. Pellegrin M.-L., Arabi S., Aguinaldo J. et al. // Water Environment Research. № 10. 2017.
18. Johnson M., Greg Liddiard G., Eddings M. et al. // J. Microtech. Microeng. 2009. № 19. P. 1–9.
19. Гаврилюк В.П., Конопя А.И. // Успехи современного естествознания. 2005. № 10. С. 43–43.
20. Ермакова Л.Э., Савина И.А., Сидорова М.П. // Вестник СПбГУ. 2012. № 1. С. 55–68.
21. Абдуллин И.Ш., Нефедьев Е.С., Ибрагимов Р.Г. и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 3. С. 21–26.
22. Kilgus M., Gepert V., Dinges N., Merten C., Eigenberger G., Schiestel T. // Desalination. 2006. P. 95–96.
23. Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Ибрагимов И.Г., Мартяшева В.А. // Электронный научный журн. “Нефтегазовое дело”. 2015. № 5. P. 336–375.
24. Guo W., Ngo H.-H., Li J. // Bioresour. Technol. 2012. № 122. P. 27–34.
25. Wang J. // In Proceedings of the 4th IWA Regional Conference on Membrane Technology, Ho Chi Minh City, Vietnam. 3–6 December 2014.
26. Filloux E., Wang J., Pidou M., Gernjak W., Yuan Z. // J. Membr. Sci. 2015. № 495. P. 276–283.
27. Kang G.D., Cao Y.M. // J. Membr. Sci. 2014. № 463. P. 145–165.
28. Dumeé L.F., He L., King P.C., Le Moing M., Güller I., Duke M., Hodgson P.D., Gray S., Poole A.J., Kong L. // J. Membr. Sci. 2015. № 475. P. 552–561.
29. Li D., Yan Y., Wang H. // Prog. Polym. Sci. 2016. № 61. P. 104–155.
30. Reis R., Dumée L.F., Tardy B.L., Dagastine R., Orbell J.D., Schutz J.A., Duke M.C. // Sci. Rep. 2016. № 6.
31. Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G. // Chem. Pap. Chem. Zvesti 2000. № 54. P. 496–501.
32. Bryjak M., Gancarz I., Smolinska K. // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. № 161. P. 2–9.
33. Khulbe K.C., Feng C., Matsuura T. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. № 115. P. 855–895.
34. Kochkodan V.M., Sharma V.K. // Sci. Health Part A. 2012. № 47. P. 1713–1727.
35. Fedotova A.V., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G., Nizameev I.R., Garaeva G.F. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2018. № 54(2). P. 174–179.
36. Fedotova A.V., Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O., Nizameev I.R., Abdullin I.S. // Petroleum Chemistry. 2017. № 57(2). P. 159–164.

37. *Fazullin D.D., Mavrin G.V., Fedotov A.V., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G.* // International J. Pharmacy and Technology. 2016. № 8(2). P. 14366–14374.
38. *Набиев Р.Р., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Фазуллин Д.Д.* // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 1. С. 52.
39. *Набиев Р.Р., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Фазуллин Д.Д.* // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 3. С. 39.
40. *Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др.* Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие; Под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул: Алт. гос. ун-т, 2002. 160 с.
41. *Брок. Т.М.* Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987. 464 с.
42. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M.* // Desalination. 2002. V. 146. № 1–3. P. 279–286.
43. *Kravets L.I., Drachev A.I., Gilman A.B., Demidov E.N., Dinescu G.* // Nanotechnology. 2008. № 1. P. 48–51.
44. *Alekseeva M.Y., Dryakhlov V.O., Galikhanov M.F., Nizameev I.R.* // Petroleum Chemistry. February 2018. № 58(2). P. 152–156.
45. *Shaikhiev I., Dryakhlov V., Galikhanov M., Sverguzova S., Ivanov M.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. № 492(1). 012031. P. 1–5.
46. *Федотова А.В., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Абдуллин И.Ш., Свергузова С.В.* // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 5. С. 167.
47. *Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O., Sverguzova S.V., Denisova L.V.* // Environmental and Construction Engineering: Reality and the Future. Selected Papers. Switzerland. 2021. P. 15–21.
48. *Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Saez C.* // J. Hazard. Mater. 2008. № 151. P. 44.
49. *Almojjily A., Johnson D., Oatley-Radcliffe D., Hilal N.* // J. Water Proc. Eng. 2018. № 26. P. 17.
50. *Li Y., Zhao L., Chen F., Jin K.S.* // Environ Sci. Pollut. Res. 2020. № 27. P. 25655.
51. *Lesin V.I., Lesin S.V., Ivanov E.V.* // Pet. Chem. 2017. № 57. P. 584.
52. *Demir-Duz H., Aktürk A.S., Ayyildiz O., Álvarez M.G.* // J. Environ. Manag. 2020. № 263. P. 110346.

## Influence of Unipolar Corona Discharge Parameters on the Efficiency of Separation of Oil-Water Emulsions Based on Devonian Oil Acetate Cellulose Membranes

R. R. Nabiev<sup>1,\*</sup>, V. O. Dryakhlov<sup>1</sup>, I. G. Shaikhiev<sup>1</sup>, M. F. Galikhanov<sup>1</sup>,  
D. D. Fazullin<sup>2</sup>, and I. R. Nizameev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

<sup>2</sup>Naberezhnye Chelny Institute (branch) of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Kazan (Volga Region) Federal University”, Naberezhnye Chelny, Russia

<sup>3</sup> Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev, Kazan, Russia

\*e-mail: ranis812@rambler.ru

The influence of unipolar corona discharge parameters (processing time, voltage) on the performance and selectivity of separation of model oil-in-water emulsions based on Devonian oil extracted at NGDU Aznakaevskneft using cellulose acetate membranes with pore sizes of 0.2 microns has been studied. The values of the content of petroleum products in the initial emulsion and filtrates, as well as the mineralization of real reservoir water and permeate were determined. The values of the processing time and the corona voltage of the membrane of 15 kV and 5 min were revealed, at which the highest productivity of 20 dm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> h) and the efficiency of 99.3% removal of hydrocarbons from the oil-water emulsion is achieved. The increase in productivity is explained by an increase in the porosity of filters from 65.8 to 83.6%, and greater efficiency is achieved as a result of chemical restructuring of the membrane surface. The sedentary drop method revealed an increase in the wettability of the surface of the cellulose acetate filter treated with corona discharge ( $U = 15$  kV and  $\tau = 5$  min), by reducing the wetting edge angle from 72.5° to 64.6°, and the formation of oxygen-containing functional groups and carbon bonds was determined using IR spectroscopy of MNPVO. According to electrophoretic light scattering, the filtrate of the modified membrane has less aggregative stability and contains smaller particles compared to the original filter. The efficiency of reducing salinity in the purification of reservoir water of NGDU "Aznakaevskneft" with a membrane treated with a corona discharge at  $U = 15$  kV and  $\tau = 5$  min was 99.2%.

**Keywords:** oil, emulsion, acetate cellulose membrane, corona discharge, separation

УДК 66.081.6+004.94

## ИСПАРИТЕЛЬНО-ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ СОЛЯНЫХ ОЗЕР

© 2022 г. Д. О. Калмыков<sup>a</sup>, \*, С. В. Макаев<sup>a</sup>, Г. С. Голубев<sup>a</sup>, А. В. Волков<sup>a</sup><sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: denis.kalmykov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14.03.2022 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

В данной работе исследован процесс пленочной дистилляции с пористой конденсирующей поверхностью (ПД-ПКП) применительно к задачам концентрирования литийсодержащих растворов. Концентрирование растворов является частью трехступенчатого цикла извлечения лития, включающего размягчение рассола путем осаждения катионов  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  карбонатом натрия (рассчитанный в PHREEQC), за которым следует интегрированная система, состоящая из установки мембранной дистилляции, кристаллизатора (осаждение  $\text{NaCl}$ ) и мембранной экстракции (извлечение  $\text{Li}^+$ ). Были исследованы потоки производительности пленочного дистилляционного модуля 4.15–7.49 кг/м<sup>2</sup> ч при 60 и 80°C нагрева поверхности испарения (соответственно). Комплексная работа трехступенчатой системы была смоделирована в Simulink/MATLAB. Моделирование процесса, основанное на экспериментальных и литературных данных, показало более высокую эффективность пленочной дистилляции с пористой конденсирующей поверхностью в сравнении с мембранной дистилляцией с пористой конденсирующей поверхностью (4.2 кг лития против 1.4 кг за два месяца стационарной работы системы).

**Ключевые слова:** литий, рассолы, пленочная дистилляция, пористая конденсирующая поверхность, мембранная экстракция, PHREEQC, MATLAB/Simulink

**DOI:** 10.31857/S2218117222040058

### ВВЕДЕНИЕ

Начало XXI в. характеризуется стремительным развитием электронных технологий, что привело к резкому увеличению потребления редких и ценных материалов, в том числе лития [1]. За последние два десятилетия производство лития выросло более чем в 5 раз и составило 82000 т в год [2]. Благодаря низкой молярной массе (6.94 г/моль), низкой плотности (0.53 г/см<sup>3</sup>) и высокому электрохимическому потенциалу (3.04 В) литий пользуется большим спросом в керамической и стекольной промышленности (~14% лития, произведенного в 2020 г.), в производстве смазочных материалов (~4%), в производстве полимерных материалов (~2%), в металлургической промышленности, медицине, очистке воздуха и ядерной энергетике [2–5]. Однако основное применение лития – это литий-ионные аккумуляторы (~71%) для автомобилей, электронных устройств и накопителей энергии, спрос на которые растет с каждым годом [2].

На сегодняшний день общие запасы лития оцениваются в 86 млн тонн [2], причем большая их часть содержится в рассолах (более 60%) [6–8]. К таким рассолам относятся соленые озера, горячие геотермальные воды и рассолы нефтяных месторождений. Соленые озера в основном расположены в Южной Америке (Чили, Боливия и Аргентина) [6], а также в очень засушливых районах Китая [6], где общая соленость колеблется от 320 до 470 г/л (табл. 1) [9, 10]. В соленых озерах литий находится в смеси с большим количеством хлорида натрия или хлорида магния [11], в то время как основными анионами в рассоле являются хлор, карбонаты, сульфаты, и в дополнение к катионам натрия и лития также присутствуют калий, магний и кальций [12]. Высокая соленость, наличие ионов жесткости и высокое соотношение магний/литий (из-за сходства ионных свойств) приводят к трудности извлечения лития из соляных рассолов [12]. Экстракция, мембранная экстракция, кристаллизация, осаждение, ионообменная адсорбция или комбинация этих методов могут

**Таблица 1.** Содержание солей в китайских солончаковых озерах [9, 10]

Ионы	Концентрация ионов, г/л		
	Дун-Тайджнар-Нур	Си-Тайджнар-Нур	Дабсан-Нур
Li <sup>+</sup>	0.14	0.26	0.35
Mg <sup>2+</sup>	5.64	15.36	115.2
Na <sup>+</sup>	117	102.4	1.89
K <sup>+</sup>	3.79	8.45	0.78
Ca <sup>2+</sup>	0.43	0.20	0.04
B <sup>+</sup>	–	–	0.39
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	–	–	11.62
Cl <sup>-</sup>	202	212	334.8
Общее содержание солей	329	338.7	465.1

быть использованы для извлечения лития из рассолов. Из представленных выше методов наиболее широко используются экстракция и ионная адсорбция [6, 8, 13]. Хотя экстракция является перспективным методом производства лития, но она не лишена недостатков, таких как осуществление дополнительной стадии очистки экстрагента, возможные потери целевого вещества, а также при использовании органических реагентов могут возникнуть проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды [14]. Для низких концентраций лития может быть использован метод ионообменной адсорбции, где в качестве адсорбентов выступают ионные сита, содержащие титан и марганец, но их адсорбционная способность со временем значительно снижается из-за блокирования ионных каналов [15], что требует их регенерации или замены.

Среди методов извлечения лития особый интерес представляет метод мембранной экстракции. Его существенными преимуществами являются модульность, отсутствие прямого контакта водной и органической фаз, что предотвращает потерю экстрагента и снижает негативное воздействие на окружающую среду [13, 16]. Для реализации этого метода в литературе используются мембраны на основе этиленвинилового спирта (EVAL), которые демонстрируют высокие разделительные характеристики и селективность. Однако, было показано, что данные мембраны разрушаются при длительном воздействии соляной кислоты [16]. Для решения этой проблемы было предложено использовать устойчивую к кислотам и растворителям мембрану на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), что позволило системе сохранять стабильную производительность в течение

более 500 ч [17]. Установлено, что максимальная эффективность мембранного контактора достигается при высоких концентрациях лития в исходном растворе (более 2 г/л). Поэтому необходима стадия предварительного концентрирования соляных рассолов.

Для решения задач в области опреснения, очистки и концентрирования водных растворов используется метод мембранной дистилляции (МД). Данный метод демонстрирует высокие потоки, 100% селективность по растворенным солям и способность работать с высококонцентрированными растворами при атмосферном давлении благодаря гидрофобным свойствам мембран [18, 19]. Наиболее подходящей для решения этих задач является конфигурация МД с воздушным зазором из-за низких тепловых потерь [20]. Этот метод уже продемонстрировал свою эффективность в случае концентрирования ионов лития в геотермальных рассолах с 0.14 до 2 г/л [21]. Однако данный процесс не лишен недостатков, в частности, при работе с насыщенными растворами мембраны быстро засоряются, что приводит к снижению производительности. В продолжении развития процесса МД с воздушным зазором недавно был предложен новый метод – пленочной дистилляции с пористой конденсирующей поверхностью (ПД-ПКП) [22], где пористая часть выступает в качестве поверхности для конденсации водяного пара и границы раздела между воздушным зазором и контуром охлаждающей жидкости. Водяной пар конденсируется на пористой поверхности и далее проходит через поры в контур с охлаждающей жидкостью. Такая реализация процесса позволяет получить высокую эффективность процесса независимо от количествен-

ного и качественного состава солей в концентрате. Кроме того, данный подход обладает такими преимуществами, как низкая металлоемкость и малая энергоемкость, достигаемая за счет применения низкопотенциального (“бросового”) тепла в качестве движущей силы процесса и проведения процесса при атмосферном давлении.

Ожидается, что объединение процессов предварительной обработки (ПД-ПКП) и экстракции лития (мембранная экстракция) позволит создать завершённый цикл производства лития от соляного рассола до хлорида лития. Но перед внедрением этого цикла в лабораторных и промышленных масштабах необходимо проведение первичных экспериментов и последующего моделирования всего процесса в целом, чтобы обеспечить возможность комбинирования этих методов, а также рассчитать производительность и оптимизировать в дальнейшем условия процесса. Поэтому в данной работе были проведены эксперименты по концентрированию модельных растворов, содержащих соли лития, при варьировании рабочих параметров ПД-ПКП процесса. Кроме того, была смоделирована работа процесса извлечения лития из соляных рассолов с использованием программного обеспечения Simulink (дополнение к MATLAB). Процесс обработки рассола можно разделить на три этапа: 1) удаление солей жесткости путем добавления карбоната натрия; 2) концентрирование обработанного соляного рассола методом ПД-ПКП; 3) извлечение лития методом мембранной экстракции. Важно отметить, что на этапе концентрирования солевого раствора необходимо проводить также кристаллизацию избыточных побочных солей (NaCl). Данная операция обусловлена высоким исходным содержанием данных солей в обрабатываемом растворе, что приводит к скорому насыщению раствора по данной соли во время дистилляции. Избыточная соль начинает осажаться на составных элементах (испаряющая поверхность, стенки баков), а также в фитингах и коммуникационных трубках, что приводит к засорению и выходу системы из строя. Таким образом, целью данной работы в рамках Российско-Китайского проекта является моделирование многоступенчатого процесса извлечения лития из соленых озер в Китае.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

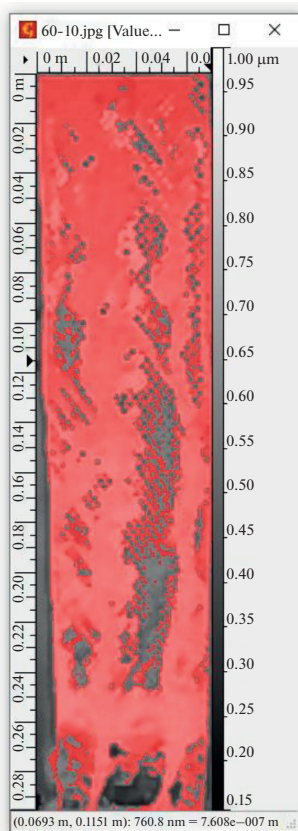
### *Обрабатываемый раствор*

В настоящей работе был рассмотрен рассол из соленых озер Си-Тайджнур-Нур с составом, представленным в табл. 1. Данный раствор был выбран в связи с более высоким, относительно других рассматривавшихся рассолов, содержа-

ем ионов лития, а также отсутствием ионов бора и сульфат-анионов. В ходе исследования были проведены эксперименты с многокомпонентными модельными растворами, как с исходным содержанием солей, так и с рассчитанным после предварительной обработки карбонатом натрия. Солеосодержание в растворе косвенно определяли по значению электропроводности раствора. Электропроводность измеряли с помощью портативного кондуктометра WTW Cond 3210 с ячейкой WTW TetraCon 325. Текущее солеосодержание определяли по электропроводности с применением градуировок  $\chi \sim f(c)$ . Концентрация ионов в многокомпонентных растворах определялась методом ионной хроматографии (хроматограф “Стайер-М” с детектором CD 510, катионообменная колонка Shodex ICSI-50 4E. Точность измерений по электропроводности 0.1%).

### *Пленочная дистилляция с пористой конденсирующей поверхностью*

Лабораторная установка пленочной дистилляции с пористой конденсирующей поверхностью, используемая для концентрирования водных растворов солей, ранее была подробно описана в патенте [23] и работе Голубева и др. [23, 24]. Исходный солевой раствор циркулировал в модуле пленочной дистилляции при температуре 60 или 80°C со скоростью потока 0.012 м/с. Температура охлаждающей жидкости (дистиллированной воды) в контуре хладагента/пермеата, содержащего пористую конденсирующую поверхность, поддерживалась на уровне 15°C (расход 0.3 л/мин). Модуль пленочной дистилляции был оснащен пластиной из нержавеющей стали с припаянной полиэтиленовой сеткой, обеспечивающей растекание обрабатываемого раствора по поверхности испарения. Параметры сетки: 290 × 70 мм; толщина 1.7 мм; форма ячеек ромбовидная, диагонали 3.5 × 4.0 мм; большая диагональ располагается вдоль движения потока. Оценка рабочей площади испаряющей поверхности проводилась по фотографиям сделанных при помощи тепловизора (Thermal Expert TE-Q1). С использованием программного обеспечения Gwyddion [25] производился расчет площади поверхности, заполненной горячим раствором. На рис. 1 представлен пример оценки площади испаряющей поверхности. Пористая конденсирующая поверхность, толщиной 200 мкм и пористостью 30%, была изготовлена из спеченной нержавеющей стали (ООО “ВМЗ-Техно”, Москва, Россия). Воздушный зазор между испаряющей пластиной и пористой конденсирующей поверхностью был установлен равным 5 мм. Принципиальная схема установки показана на рис. 2.



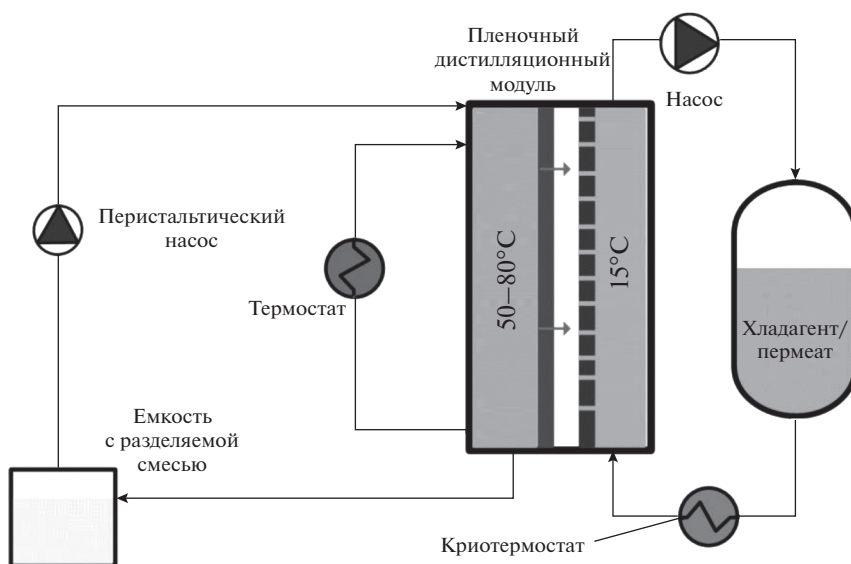
**Рис. 1.** Определение площади поверхности испарения при помощи программного пакета Gwyddion. Область повышенной температуры отмечена красным цветом. На шкале сверху и слева размещена линейка (в метрах), шкала справа описывает «глубину» участков изображения, что в данном случае отражает степень нагрева области горячим раствором.

### Моделирование этапа предварительной обработки рассола с помощью PHREEQC

Предварительная обработка позволяет удалить ионы кальция и магния из геотермального рассола путем осаждения кальциевых и магниевых солей. Ионы магния сильно влияют на эффективность извлечения лития [28]. Удаление кальция и магния уменьшает массу раствора, снижает энергию, необходимую для нагрева, и увеличивает концентрацию лития. Одним из самых популярных программных средств для геохимических расчетов воды является PHREEQC [26]. Программный расчет проводится с использованием встроенных баз данных. В данной работе для расчета использовалась база, основанная на модели Питцера, так как эта модель используется при расчетах насыщенных и концентрированных растворов солей. Первоначально при помощи PHREEQC была рассчитана плотность модельного литийсодержащего рассола ( $1215.7 \text{ кг/м}^3$  для соленого озера Ситайджар-Нур), молярность и массовые доли компонентов. Затем расчет был использован для определения изменения концентрации ионов в растворе с добавлением кальцинированной соды (рис. 3). При расчете учитывалось парциальное давление  $\text{CO}_2$ , равное содержанию углекислого газа в атмосфере (0.4%).

### Моделирование в Simulink/MATLAB процессов пленочной дистилляции и мембранной экстракции лития с сопутствующей кристаллизацией солей

Интегрированные операции мембранной дистилляции и кристаллизации соли были смоделированы с использованием нескольких подсистем



**Рис. 2.** Принципиальная схема ПД-ПКП установки.

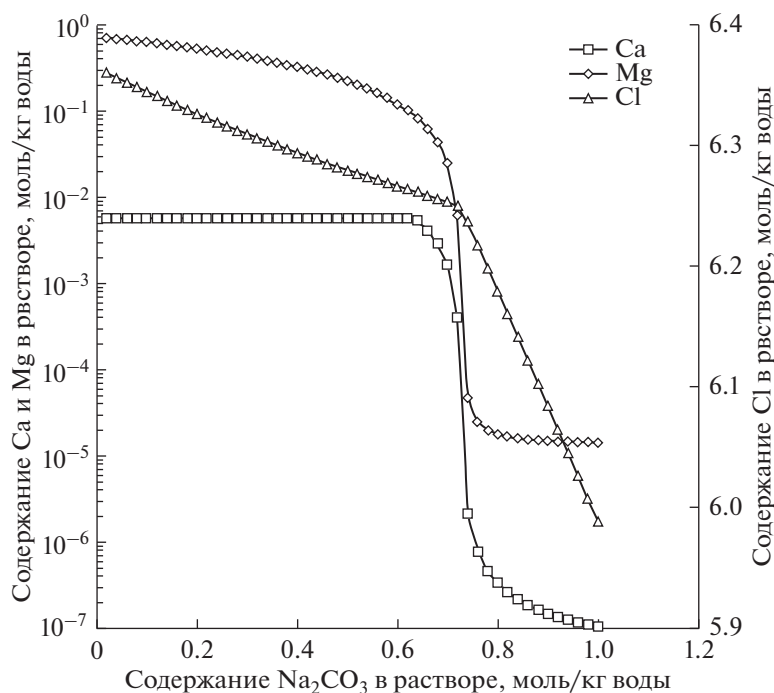


Рис. 3. Результаты моделирования в PHREEQC по осаждению  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  при обработке рассола Си-Тайджнар-Нур.

в Simulink/MATLAB. Более подробно связь системы дистилляционного модуля с кристаллизующей частью рассматривалась ранее в работе [21]. Солевой раствор подавался в резервуар с системой нагрева, обеспечивающей требуемую температуру, и эта температура поддерживалась системой в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Горячий солевой раствор подавался на модуль пленочной дистилляции с пористой конденсирующей поверхностью, где часть воды испарялась, а затем часть раствора ( $\sim 6$  кг/ч) подавалась в кристаллизатор, где после охлаждения до  $20^\circ\text{C}$  из раствора осаждалось соответствующее количество соли ( $\text{NaCl}$ ). Оставшийся горячий раствор возвращался обратно из модуля пленочной дистилляции в резервуар с системой нагрева. Кристаллизатор, содержащий 9 кг раствора, считался черным ящиком, предполагая, что был осажден избыток солей, превышающий концентрацию насыщения при  $20^\circ\text{C}$ . Время кристаллизации 10 мин было взято из расчета кинетики кристаллизации хлористого натрия в работах [27, 28]. Раствор соли возвращался обратно в резервуар с системой нагрева после кристаллизатора. Основной целью модуля пленочной дистилляции было концентрирование лития до необходимого уровня, достаточного для его эффективного извлечения мембранной экстракцией, т.е. 2 г/л [16, 17, 29].

Код Simulink для подсистемы модуля пленочной дистилляции, которая вычисляет количество растворителя (воды), выпаренного из раствора

соли, на основе ряда параметров можно описать уравнением (1). Количество воды, выпаренной из раствора соли за определенное время, кг/мин, можно описать следующим образом:

$$m = J(T_f)SK \times 1/60, \quad (1)$$

где  $J(T_f)$  – полиномиальное уравнение, определяющее расход дистиллированной воды как функцию температуры исходного материала;  $T_f$  – температура подачи,  $^\circ\text{C}$ ;  $S$  – площадь активной поверхности одного ПД-ПКП модуля,  $\text{m}^2$ ;  $K$  – количество ПД-ПКП модулей. Во время моделирования температура раствора изменилась от  $50$  до  $80^\circ\text{C}$ , но температура охлаждающей жидкости/пермеата поддерживалась постоянной и равной  $15^\circ\text{C}$ . Полиномиальное уравнение  $J(T_f)$  было определено из экспериментальных данных и было принято для моделирования как (уравнение (2)):

$$J(T_f) = 0.0013T_f^2 - 0.0078T_f + 0.1103. \quad (2)$$

Пленочный дистилляционный модуль использовался один раз в течение 4.5 ч до промывки поверхности испарения (0.5 ч). Внутренняя работа системы была смоделирована с использованием хорошо известного принципа пропорционально-интегрально-дифференциального (ПИД) управления. Simulink выполняет вычисления на основе входных сигналов на каждом этапе, что позволяет избежать необходимости предвари-



**Таблица 2.** Состав модельных рассола Си-Тайджар-Нур после обработки  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 

Вещество	$\text{Li}^+$	$\text{NaCl}$	$\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$
Моляльность, моль/кг воды	0.042	6.129	$10^{-5}$	55.51
Концентрация, мас. %	0.0215	26.4	$5 \times 10^{-4}$	73.59

тельного определения математического описания для долгосрочной работы всей системы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Моделирование процесса предварительной подготовки рассола в системе PHREEQC*

В случае китайских рассолов, в которых содержание лития колеблется от 0.14 до 0.35 г/л (табл. 1), для эффективной работы мембранного экстрактора потребуется концентрирование обрабатываемого раствора в 6–15 раз, что вызовет образование кристаллов на стенках оборудования. Это обусловлено высоким содержанием солей жесткости (бикарбонатов, сульфатов и хлоридов кальция ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) и магнезия ( $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ )) в подаваемом рассоле (более 50 г/л). Образование отложений солей на внутренних стенках оборудования приведет к снижению производительности установки, ухудшению теплопередачи и уменьшению проходного сечения системы, увеличивая ее гидравлическое сопротивление [30]. Борьба с выпадением солей жесткости можно путем добавления специальных реагентов (антискалантов), например, соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [30]. Повышенное количество карбонат-ионов ( $\text{CO}_3$ ) в воде приводит к образованию плохо растворимого карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), что уменьшает солеобразование на поверхности установки [31].

На рис. 3 показаны результаты моделирования осаждения катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  с использованием соды. При добавлении  $\sim 0.3$  моль/кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (т.е. суммы молярностей  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в исходном растворе) для раствора Си-Тайджар-Нур кон-

центрация  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  резко снижается. Дальнейшее выщелачивание не приводит к большим изменениям и его проведение нецелесообразно. Аналогичные результаты были получены при моделировании рассолов Си-Тайджар-Нур (рис. 3). Таким образом, количество добавленного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  было равно сумме молярностей  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  с превышением 1% (0.73 моль/кг для рассола Си-Тайджар-Нур), что привело к снижению концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  до  $\sim 10^{-4}$  мас. % (табл. 2). Во время выщелачивания модельного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация  $\text{NaCl}$  превышает предел его растворимости, и он также начинает выпадать в осадок, что объясняет снижение молярности  $\text{Cl}^-$  во время обработки (рис. 3). Следует также отметить, что молярность  $\text{Li}^+$  остается неизменной при выщелачивании, но массовая концентрация увеличивается за счет уменьшения плотности и общего веса раствора.

В результате расчетов был получен раствор, насыщенный  $\text{NaCl}$  при комнатной температуре ( $\sim 26.4$  мас. %) и с общим содержанием  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+} \sim 10^{-4}$  мас. %, который использовался в качестве питающего потока в расчетах Simulink (табл. 2). Из-за низкого содержания катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  они не были учтены при расчете, но очевидно, что их содержание в растворе постепенно увеличивалось, что могло привести к их выпадению в осадок. Термодинамическое моделирование не было целью данной статьи, поэтому было сделано упрощение для дальнейшего моделирования Simulink. Раствор обрабатывали содой после каждых 500 кг выпаренной воды до достижения концентрации  $\text{Li}^+$  1 г/л, а затем дополнительно подкисляли соляной кислотой, поскольку снижение pH значительно увеличивает растворимость карбонатов.

**Таблица 3.** Содержание солей в обрабатываемом модельном растворе

Соединение	Концентрация, г/кг раствора
$\text{LiCl}$	1.16
$\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	93.43
$\text{NaCl}$	189.45
$\text{KCl}$	11.69
$\text{CaCl}_2$	0.40
Общее содержание солей	296.13

### *Исследование процесса пленочной дистилляции при концентрировании рассолов*

В табл. 3 указан состав модельного раствора, подготовленного на основе данных, представленных в табл. 2 [9]. Полученный раствор концентрировали на установке ПД-ПКП при температуре  $60^\circ\text{C}$  (температура холодного контура –  $15^\circ\text{C}$ ). Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

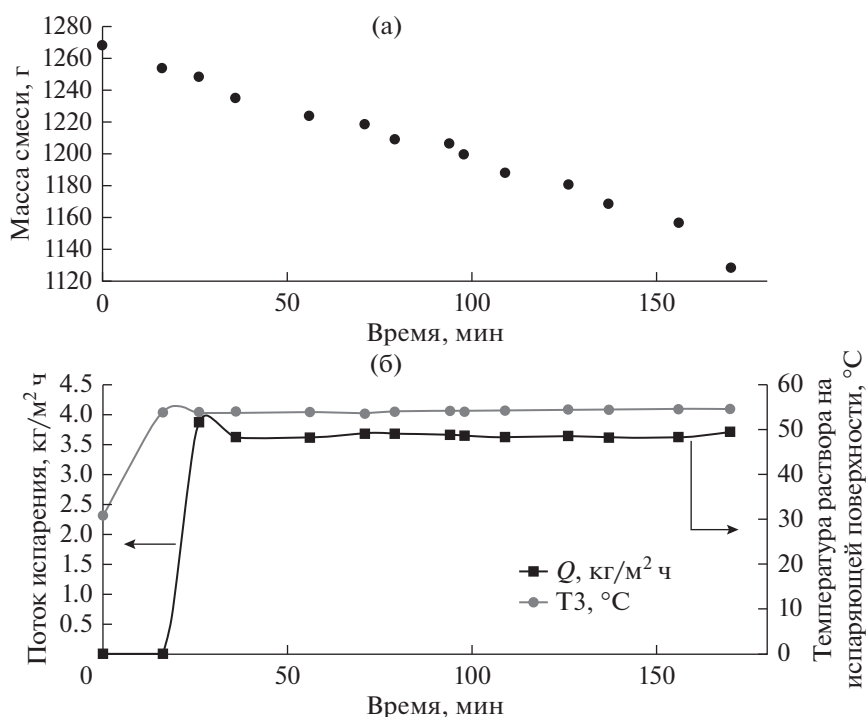


Рис. 4. Графики зависимости массы смеси солей и раствора (а) и потока испарения (б) при обработке солевого раствора от времени проведения эксперимента.

С учетом оценки площади поверхности испарения ( $S = 110.3 \text{ см}^2$ ) производительность пленочного дистилляционного модуля составила  $3.71 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$ . При этом общее время проведения эксперимента составило 218 мин, после чего процесс был остановлен, что связано с засаливанием и засорением составных элементов установки, в частности, трубок и фитингов. Концентрация лития при этом возросла с 0.019 до 0.021 мас. %. Засорение связано с содержанием большого количества солей (в том числе солей жесткости) в растворе и потенциально препятствует промышленной обработке подобных солевых растворов. При этом стоит обратить внимание на стабильности потока испарения, что свидетельствует о незначительной зависимости производительности ПД модулей от засорения поверхности. Таким образом, по результатам эксперимента не было выявлено никаких особенностей и отличий при работе системы от теоретических предположений.

При проведении дальнейших экспериментов использовался модельный раствор, близкий по составу к расчетному (табл. 2). При этом, учитывая значительную разницу между концентрациями  $\text{NaCl}$  (26.4 мас. %) и суммарной концентрацией  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $5 \times 10^{-4}$  мас. %), а также на основании предполагаемой технологии проводимой предварительной обработки раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

при проведении дальнейших экспериментов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  не добавлялись.

При оценке эффективности работы дистилляционного модуля наиболее важной величиной является производительность модуля, измеряемая в килограммах обрабатываемого раствора на квадратный метр поверхности испарения в час. Для определения данного параметра необходимо экспериментально вычислить поток испарения. Для модельного раствора, состав которого представлен в табл. 2 на описанной выше установке (см также [21]) были проведены дистилляционные эксперименты, позволившие оценить поток производительности для данного модуля (рис. 5).

Для представленных случаев производительность составила  $7.49 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$  для температуры нагрева поверхности испарения до  $80^\circ\text{C}$  и  $4.15 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$  для температуры нагрева поверхности испарения до  $60^\circ\text{C}$ . Разница во времени проведения эксперимента связана с тем, что при больших потоках испарения при прочих равных исходных условиях процесс насыщения раствора происходит быстрее. При этом концентрация лития в первом случае возросла с 0.024 до 0.027 мас. %, а вот втором случае с 0.030 до 0.034 мас. %. На основании данных потоков было проведено моделирование трех стадийной установки в системе Simulink MatLab.

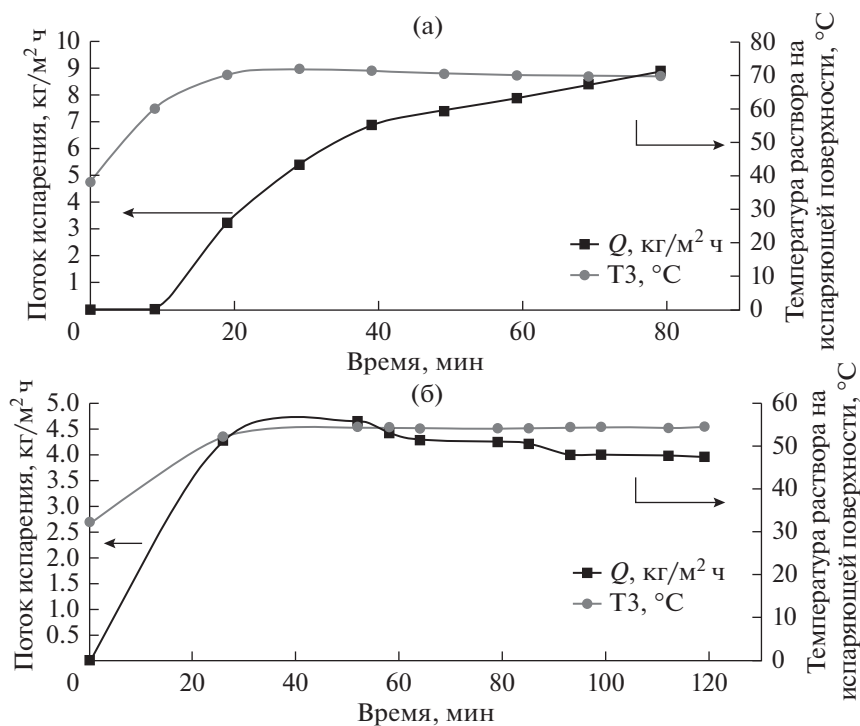


Рис. 5. Графики зависимости потоков испарения в процессе обработки солевого раствора при температуре нагрева испаряющей поверхности  $80^\circ\text{C}$  (а) и  $60^\circ\text{C}$  (б).

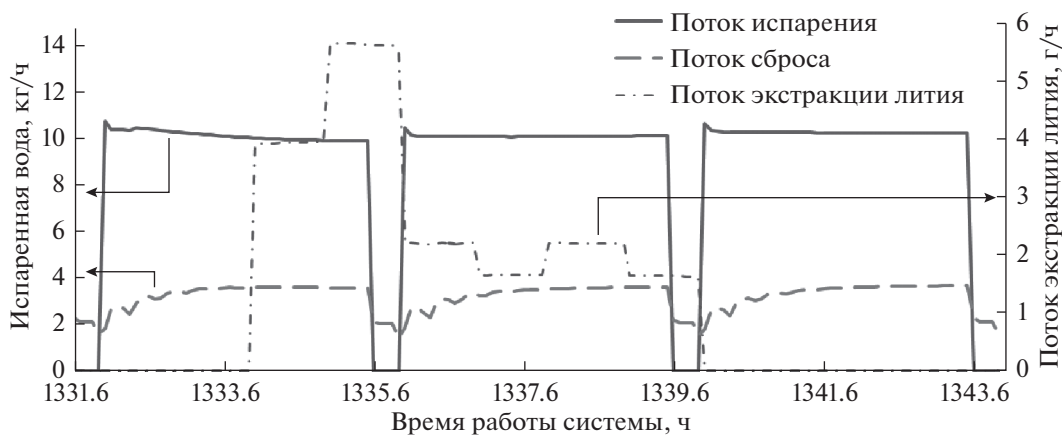


Рис. 6. Значение потоков испарения, сброса и экстракции при работе системы в стационарном режиме. Режим моделирования: два месяца работы после выхода на стационарный режим, концентрирование  $\text{Li}^+$  до 5 г/кг, температура хладагента  $15^\circ\text{C}$ , площадь испарителя  $2.5 \text{ м}^2$ .

### Моделирование в системе Simulink

Для оценки эффективности работы трех стадийной системы обработки рассола, включающей стадии предварительной обработки, концентрирования и экстракции лития из рассолов озера Си-Тайджар-Нур, было проведено моделирование работы всего процесса в целом в системе Simulink MatLab. Модель, используемая для расчета, была аналогична системе, представленной в бо-

лее ранних работах [21]. При этом система считалась вышедшей на режим с момента достижения концентрации лития установленной концентрации (5 г/кг), при которой начинается экстрагирование лития из системы. Моделирование ограничивалось по времени двумя месяцами работы системы после выхода на режим.

Иллюстративное представление стационарной работы системы представлены на рис. 6.

**Таблица 4.** Результаты моделирования для различных температур испаряющей поверхности. Условия моделирования:  $S = 2.5 \text{ м}^2$ ,  $C(\text{Li}^+) = 5 \text{ г/кг}$ , доля экстрагируемого  $\text{Li}^+ = 90\%$ , два месяца после выхода на режим

Температура испаряющей поверхности, °С	Выход на режим		Два месяца работы в режиме			
	общее время работы системы, ч	время выхода на режим, ч	извлеченный литий, кг	испаренная вода, кг	осажденная соль, кг	масса раствора, проведенного через экстрактор, кг
50	1682	242	2.5	9322	3313	1341
60	1605	165	3.7	13 553	4828	1910
70	1555	115	5.0	18 596	6634	2553
80	1535	95	6.7	24 455	8732	3289

На основании предварительного расчета площадь мембранного модуля была установлена равной  $2.5 \text{ м}^2$ . Температура подаваемого раствора варьировалась в пределах от  $50$  до  $80^\circ\text{C}$ . Согласно полученным экспериментальным данным производительность пленочного дистилляционного модуля не зависела от засорения испаряющей поверхности. Важно уточнить, что одним из основных недостатков процесса МД является засорение мембраны кристаллизующейся солью, причем при восстановлении (очистке) мембран не происходит полного восстановления исходных потоков испарения. Для сравнения предложенной в данной работе системы на основе ПД-ПКП с ранее опубликованной МД-ПКП, моделировалась периодическая промывка испаряющей поверхности дистиллированной водой, однако в отличие от мембранных модулей при пленочной дистилляции отсутствовало снижение потока во время засорения. При этом после очистки поток восстанавливается полностью на исходные показатели. Таким образом, в пленочной дистилляционной системе отсутствует параметр “степени восстановления” (“recovery ratio”) и, следовательно, необходимость в замене каких-либо элементов. Поток испарения и сброса избыточных побочных солей ( $\text{NaCl}$ ), а также изменение экстракции лития изображены на рис. 6. Периодические остановки соответствуют промывке испаряющей поверхности. Продолжительность промывки зависела от температуры испаряющей поверхности и варьировалась от 176 до 236 мин. Также это было связано с дополнительным временем, необходимым для обработки раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и осаждения солей жесткости.

Для определения зависимости производительности системы от температуры было проведено моделирование работы системы при различных температурах испаряющей поверхности: при  $50$ ,  $60$ ,  $70$  и  $80^\circ\text{C}$ . Результаты моделирования представлены в табл. 4.

Хорошо заметна зависимость массы извлеченного лития от температуры испаряющей поверхности ( $2.5 \text{ кг}$  за два месяца работы при  $50^\circ\text{C}$  и  $6.7 \text{ кг}$  при  $80^\circ\text{C}$ ), что позволяет говорить о большей эффективности процесса пленочной дистилляции при более высоких температурах нагрева испаряющей поверхности. Однако стоит также заметить, что при высоких температурах скорость испарения стекающего по поверхности раствора будет выше, что может привести к засаливанию поверхности испарения. При этом установку придется чаще останавливать для промывки.

Немаловажно также сравнить результаты моделирования для одной и той же системы при различных дистилляционных модулей. Для этого было проведено сравнение результатов моделирования для модуля мембранной дистилляции и равного ему по площади модуля пленочной дистилляции. Для этого было проведено моделирование трех стадийного процесса при условиях, рассматривавшихся в работе [21] для шахты “Удачная” республики Саха, Якутия. Результаты сравнения представлены в табл. 5.

Данные результаты наглядно показывают, что производственная мощность установок с пленочной мембранной дистилляцией незначительно превосходит широко распространенные системы мембранной дистилляции с воздушным зазором. При этом, как было показано ранее [21], в подобных системах существует необходимость в посто-

**Таблица 5.** Результаты моделирования для мембранной дистилляции с воздушным зазором и пленочной мембранной дистилляции. Условия моделирования:  $T_{\text{нагрева}} = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $S = 2.5 \text{ м}^2$ ,  $C(\text{Li}^+) = 2.3 \text{ г/кг}$ , доля экстрагируемого  $\text{Li}^+ = 90\%$ , два месяца после выхода на режим

Тип дистилляции	Выход на режим		Два месяца работы в режиме			
	общее время работы системы, ч	время выхода на режим, ч	извлеченный литий, кг	испаренная вода, кг	осажденная соль, кг	масса раствора, проведенного через экстрактор, кг
ПД-ПКП без промывки	1587	147	4.2	17063	6074	2217
ПД-ПКП с промывкой	1605	165	3.7	15083	5373	1910
МД-ПКП	1907	467	1.4	2996	1068	650

янной замене засоряющихся мембран. Так, для описанного выше случая потребовалось бы заменить мембраны четыре раза.

## ВЫВОДЫ

В рамках совместного российско-китайского проекта было проведено исследование эффективности использования метода пленочной дистилляции с пористой конденсирующей поверхностью (ПД-ПКП) при концентрировании литийсодержащих геотермальных растворов. В этой работе мы смоделировали трехступенчатый процесс извлечения лития, включающий размягчение рассола путем осаждения катионов  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  карбонатом натрия (рассчитано в PHREEQC), далее следует интегрированная система, состоящая из установки мембранной дистилляции (испарение воды), кристаллизатора (осаждение  $\text{NaCl}$ ) и мембранной экстракции (извлечение  $\text{Li}^+$ ), которая была смоделирована в Simulink/MATLAB. Simulink/MATLAB позволяет моделировать работу различных устройств, интегрированных в одну систему, в режиме реального времени. Небольшая площадь поверхности мембраны  $2.5 \text{ м}^2$  для интегрированной системы в 140 кг солевого раствора была выбрана для обеспечения наиболее точного и качественного сравнения с другими, исследовавшимися ранее моделями. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Производительность пленочных модулей не зависит от загрязнения испаряющей поверхности, а “восстановление” (очистка) поверхностей происходит полностью. Таким образом, в системах ПД-ПКП полностью отсутствует необходимость в использовании дополнительных комплектующих и расходных материалов для постоянной работы, что потенциально значительно снижает затраты на производство необходимого продукта (в частности, лития).

2. Пленочная дистилляция дает лучшие по сравнению с мембранной дистилляцией результаты (3.7–4.2 кг лития в месяц для ПД-ПКП против 1.4 кг лития в МД-ПКП установке за два месяца работы в стационарном режиме). Системам также требуется меньше времени для выхода на режим: 167–145 ч для ПД-ПКП и 467 для МД-ПКП. Ухудшение характеристик мембраны со временем из-за образования отложений/загрязнения играет решающую роль в производительности системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-58-53038. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tarascon J.-M.* Is lithium the new gold? // *Nature Chemistry*. 2010. V. 2. № 6. P. 510–510.
2. *Lithium Statistics and Information: Mineral Commodity Summaries / U.S. Geological Survey*, 01.2021.
3. *Coplen T.B.* Compilation of Minimum and Maximum Isotope Ratios of Selected Elements in Naturally Occurring Terrestrial Materials and Reagents / *Google-Books-ID: vV51C834rq8C*. — U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2002. 112 p.
4. *Kavanagh L., Keohane J., Garcia Cabellos G., Lloyd A., Cleary J.* Global Lithium Sources – Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review // *Resources*. 2018. V. 7. Global Lithium Sources – Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry. № 3. P. 57.
5. *Kudryavtsev P.G., Kudryavtsev N.P.* Lithium: resources, production and prospects of world market development // *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*. 2018. V. 0. LITHIUM. № 10–12. P. 70–81.
6. *Flexer V., Baspineiro C.F., Galli C.I.* Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with

- a potential environmental impact in its mining and processing // *Science of The Total Environment*. 2018. V. 639. Lithium recovery from brines. P. 1188–1204.
7. *Vikström H., Davidsson S., Höök M.* Lithium availability and future production outlooks // *Applied Energy*. 2013. V. 110. P. 252–266.
  8. *Munk L., Hynek S., Bradley D.C., Boutt D., Labay K.A., Jochens H.* Lithium brines: A global perspective // Chapter 14. 2016. V. 18. Lithium brines. P. 339–365.
  9. *Sun S.-Y., Cai L.-J., Nie X.-Y., Song X., Yu J.-G.* Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane // *J. Water Process Engineering*. 2015. V. 7. P. 210–217.
  10. *Xiang W., Liang S., Zhou Z., Qin W., Fei W.* Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium // *Hydrometallurgy*. 2016. V. 166. P. 9–15.
  11. *Kesler S.E., Gruber P.W., Medina P.A., Keoleian G.A., Everson M.P., Wallington T.J.* Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits // *Ore Geology Reviews*. 2012. V. 48. Global lithium resources. P. 55–69.
  12. *Ji P.-Y., Ji Z.-Y., Chen Q.-B., Liu J., Zhao Y.-Y., Wang S.-Z., Li F., Yuan J.-S.* Effect of coexisting ions on recovering lithium from high  $Mg^{2+}/Li^+$  ratio brines by selective-electrodialysis // *Separation and Purification Technology*. 2018. V. 207. P. 1–11.
  13. *Song J., Huang T., Qiu H., Li X.-M., He T.* Recovery of lithium from salt lake brine of high Mg/Li ratio using  $Na[FeCl_4 \cdot 2TBP]$  as extractant: Thermodynamics, kinetics and processes // *Hydrometallurgy*. 2017. V. 173. Recovery of lithium from salt lake brine of high Mg/Li ratio using  $Na[FeCl_4 \cdot 2TBP]$  as extractant. P. 63–70.
  14. *Song J.F., Nghiem L.D., Li X.-M., He T.* Lithium extraction from Chinese salt-lake brines: opportunities, challenges, and future outlook // *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2017. V. 3. Lithium extraction from Chinese salt-lake brines. № 4. P. 593–597.
  15. *Wang S., Chen X., Zhang Y., Zhang Y., Zheng S.* Lithium adsorption from brine by iron-doped titanium lithium ion sieves // *Particuology*. 2018. V. 41. P. 40–47.
  16. *Xing L., Song J., Li Z., Liu J., Huang T., Dou P., Chen Y., Li X.-M., He T.* Solvent stable nanoporous poly (ethylene-co-vinyl alcohol) barrier membranes for liquid-liquid extraction of lithium from a salt lake brine // *J. Membrane Science*. 2016. V. 520. P. 596–606.
  17. *Huang T., Song J., He S., Li T., Li X.-M., He T.* Enabling sustainable green close-loop membrane lithium extraction by acid and solvent resistant poly (ether ether ketone) membrane // *J. Membrane Science*. 2019. V. 589. P. 117273.
  18. *Drioli E., Ali A., Macedonio F.* Membrane distillation: Recent developments and perspectives: State-of-the-Art Reviews in Desalination // *Desalination*. 2015. V. 356. Membrane distillation. P. 56–84.
  19. *Khayet M.* Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review: Membrane Separation and Colloid Science // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011. V. 164. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation. № 1. P. 56–88.
  20. *Khayet M., Cojocaru C.* Air gap membrane distillation: Desalination, modeling and optimization: Special Issue in honour of Professor Takeshi Matsuura on his 75th Birthday // *Desalination*. 2012. V. 287. Air gap membrane distillation. P. 138–145.
  21. *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. V. 11. Operation of Three-Stage Process of Lithium Recovery from Geothermal Brine. № 3. P. 175.
  22. *Volkov A.V., Novitsky E.G., Borisov I.L., Vasilevsky V.P., Volkov V.V.* Porous condenser for thermally driven membrane processes: Gravity-independent operation // *Separation and Purification Technology*. 2016. V. 171. Porous condenser for thermally driven membrane processes. P. 191–196.
  23. Дистиляционный модуль для концентрирования и опреснения водного раствора и способ концентрирования и опреснения водного раствора с его применением: пат. 2737524 / В.П. Василевский и др.; заявл. 07.02.2020; опубл. 01.12.2020.
  24. *Golubev G., Ereemeev I., Makaev S., Shalygin M., Vasilevsky V., He T., Drioli E., Volkov A.* Thin-film distillation coupled with membrane condenser for brine solutions concentration // *Desalination*. 2021. V. 503. P. 114956.
  25. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software. – URL: <http://gwyddion.net/> (дата обращения: 17.02.2022).
  26. PHREEQC Version 3: Techniques and Methods. – URL: <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>
  27. *Al-Jibbouri S., Ulrich J.* The Influence of Impurities on Crystallization Kinetics of Sodium Chloride // *Crystal Research and Technology*. 2001. V. 36. № 12. P. 1365–1375.
  28. *Gryta M.* Concentration of NaCl solution by membrane distillation integrated with crystallization // *Separation Science and Technology*. 2002. V. 37. № 15. P. 3535–3558.
  29. *Sun S., Yu X., Li M., Duo J., Guo Y., Deng T.* Green recovery of lithium from geothermal water based on a novel lithium iron phosphate electrochemical technique // *J. Cleaner Production*. 2020. V. 247. P. 119178.
  30. *Prisyazhniuk V.A.* Physico-chemical principles of preventing salts crystallization on heat-exchange surfaces // *Applied Thermal Engineering*. 2009. V. 29. № 14. P. 3182–3188.
  31. *Rosenberg Y.O., Reznik I.J., Zmora-Nahum S., Ganor J.* The effect of pH on the formation of a gypsum scale in the presence of a phosphonate antiscalant // *Desalination*. 2012. V. 284. P. 207–220.

## Evaporation-Extraction Membrane Process for Lithium Recovery From Salt Lake

D. O. Kalmykov<sup>1, \*</sup>, S. V. Makaev<sup>1</sup>, G. S. Golubev<sup>1</sup>, and A. V. Volkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia*

*\*e-mail: denis.kalmykov@ips.ac.ru*

In this paper, the process of film distillation with a porous condensing surface (FD-PCS) studied in application to the process of concentration of lithium-containing solutions. The concentration of solutions is part of a three-stage lithium extraction cycle, including the softening of the brine by precipitation of  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  cations with sodium carbonate (calculated in PHREEQC), followed by an integrated system consisting of a membrane distillation unit, a crystallizer (NaCl deposition) and membrane extraction ( $\text{Li}^+$  extraction). The productivity flows of the film distillation module investigated (4.15–7.49 kg/m<sup>2</sup> h for 60 and 80°C heating of the evaporation surface, respectively). The complex operation of the three-stage system modeled in Simulink/MATLAB. Modeling of the process based on experimental and literature data on solutions with high salinity during film distillation showed a higher efficiency of film distillation with a porous condensing surface in comparison with membrane distillation with a porous condensing surface (4.2 kg of lithium versus 1.4 kg for two months of stationary operation of the system).

**Keywords:** lithium, brine, film distillation, porous condensing surface, membrane extraction, PHREEQC, Simulink/MATLAB

УДК 66.081.6

## ТЕРМОПЕРВАПОРАЦИЯ С ПОРИСТОЙ КОНДЕНСИРУЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ДЛЯ ДЕГИДРАТАЦИИ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2022 г. Г. С. Голубев<sup>а</sup> \*, А. В. Балынин<sup>а</sup>, И. Л. Борисов<sup>а</sup>, А. В. Волков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: GolubevGS@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 31.03.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Для задачи дегидратации триэтиленгликоля (ТЭГ) методом термопервапокации с пористым конденсером (ТПВ-ПК), были экспериментально исследованы транспортные и разделительные характеристики известных коммерческих композиционных мембран с гидрофобными и гидрофильными свойствами, как по индивидуальному компонентам (вода и триэтиленгликоль), так и по бинарной смеси ТЭГ-вода различного состава. Установлено, что самой эффективной мембраной при ТПВ-ПК дегидратации ТЭГ является гидрофобная мембрана PolyAn (PolyAn GmbH, Германия), которая продемонстрировала максимальные значения потока пермеата и индекса первапокационного разделения. При термопервапокационном разделении смеси ТЭГ-вода (содержание воды в ТЭГ 30 мас. %) мембрана PolyAn демонстрирует значения фактора разделения вода/ТЭГ 74000 и поток пермеата 0.95 кг/м<sup>2</sup> ч. Впервые с применением PolyAn мембраны был проведен длительный эксперимент по осушке 5 кг раствора ТЭГ-вода. За 113 ч проведения термопервапокационного эксперимента по дегидратации ТЭГ, удалось уменьшить содержание воды с 30 до 5 мас. %.

**Ключевые слова:** триэтиленгликоль, дегидратация, термопервапокация, пористый конденсер, полимерные мембраны

**DOI:** 10.31857/S2218117222040046

### ВВЕДЕНИЕ

Газовая промышленность является одной из ведущих отраслей Российской Федерации. В добываемом природном и попутном нефтяном газе всегда присутствует влага в виде паров воды. Пары воды считаются главными виновниками быстрого износа установки и образования гидратов, блокирующих трубопроводы высокого давления [1]. Поэтому основной стадией подготовки газа к транспортировке является его осушка. Для обезвоживания природного газа, наиболее широко применяется абсорбция воды гликолями [2]. Среди коммерчески доступных гликолей триэтиленгликоль (ТЭГ) широко используется в нефтяной и газовой промышленности в качестве стандартного абсорбента [3–5]. Моноэтиленгликоль (МЭГ) и диэтиленгликоль (ДЭГ) также широко использовались в процессах дегидратации. По сравнению с МЭГ и ДЭГ, ТЭГ продемонстрировал превосходные характеристики благодаря более низкому давлению паров, более низким эксплуатационным расходам и более высоким гигроскопическим свойствам [3]. Кроме того, потребление энер-

гии при термической регенерации ТЭГ ниже, чем у МЭГ и ДЭГ.

Одной из наиболее сложных стадий в этом технологическом процессе является регенерация ТЭГ. Так, типичная концентрация воды в отработанном растворе с ТЭГ составляет до 30%. Дистилляция, как традиционно используемая технология регенерации ТЭГ, является сложным и экономически дорогим процессом из-за большого энергопотребления [6, 7]. Поэтому необходим поиск альтернативных технологий для решения данной проблемы.

В качестве перспективных подходов для реализации стадии абсорбции паров воды из природного газа рассматриваются газожидкостные мембранные контакторы [8–10]. В качестве мембраны в большинстве доступных мембранных контакторов используют гидрофобные пористые мембраны, такие как ультрафильтрационные мембраны из полиэтилена, полипропилена, поливинилиденфторида и политетрафторэтилена [11]. Явление смачивания представляет собой основную проблему при использовании контакторов, в которых жидкая фаза может проникать в поры, что накладыва-



ет ограничения на использование пористой мембраны для длительной эксплуатации, особенно при работе под высоким давлением [12].

Компактная конструкция, модульность и возможность использования низкопотенциального тепла также делают использование процессов первапорации в качестве перспективного решения задач по регенерации гликолей [13–19]. В качестве мембран используют преимущественно непористые мембраны или композиционные мембраны с тонким непористым слоем на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) или поливинилового спирта, что исключает эффект смачивания мембраны [20–24]. Существуют три различных способа реализации процесса первапорации: вакуумная первапорация, первапорация со сдувкой газом и термопервапорация (ТПВ). Использование вакуумной первапорации является наиболее распространенным методом экспериментальных исследований и коммерческого использования [25]. Следует отметить, что основным промышленным применением вакуумной первапорации является обезвоживание органических растворителей [26–30]. Использование первапорации для регенерации ТЭГ в сочетании с осушением природного газа запатентовано в 2006 г. [31]. При этом основное внимание в литературе уделяется дегидратации моноэтиленгликоля [32–35], широкое применение которого в промышленности может быть ограничено из-за его более высокой летучести по сравнению с ТЭГ.

В последнее время термопервапорация привлекает все больше внимание исследователей, поскольку в данном процессе разделение протекает при атмосферном давлении и не требует дорогостоящего вакуумного оборудования или регенерации газа-носителя [36–40]. Суть этого метода заключается в том, что в ТПВ модуле селективная мембрана отделяется небольшим воздушным зазором от охлаждаемой поверхности (металлической пластины), на которой конденсируются прошедшие через мембрану пары (пермеат). Исследовательский центр SUBPRO (Норвегия) недавно разработал концептуальный мембранный процесс с замкнутым циклом для подводной осушки природного газа [39]. Указанный замкнутый контур включает мембранный контактор, работающий при высоком давлении, для поглощения воды из природного газа, и блок термопервапорации, работающий при низком давлении, для регенерации абсорбентов. Обрабатываемый поток имеет высокое давление, близкое к устьевому давлению, и насыщен водяным паром при температуре газового потока, что обеспечивает наибольшую движущую силу для водопоглощения, а холодная подводная вода обеспечивает охлаждающую энергию для регенерации ТЭГ в процессе ТПВ. Наличие свободного источника низкотемпературной подводной воды делает установку термопервапорации экономически

выгодным и эффективным способом регенерации ТЭГ [39].

Однако термопервапорация до сих пор не нашла промышленного применения для дегидратации абсорбентов ввиду того, что в традиционном варианте ТПВ пары конденсируются на охлаждаемой пластине и жидкий пермеат удаляется из модуля под действием силы тяжести. Такая конфигурация требует вертикального расположения мембраны и приводит к блокированию воздушного зазора жидким пермеатом при уменьшении величины воздушного зазора. В развитие этого подхода недавно был предложен новый вариант конфигурации ТПВ модуля, где в качестве холодной пластины (поверхности конденсации паров пермеата) используется не сплошная, а пористая металлическая перегородка [41, 42]. Пористая поверхность конденсации позволяет решить проблему блокирования воздушного зазора жидким пермеатом, уменьшить величину воздушного зазора и таким образом достичь максимальной компактности разделительного устройства и производительности процесса по сравнению с традиционной термопервапорацией.

В данной работе проводится исследование процесса обезвоживания модельных растворов ТЭГ-воды с помощью термопервапорации с пористым конденсером (ТПВ-ПК) на коммерческих первапорационных мембранах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

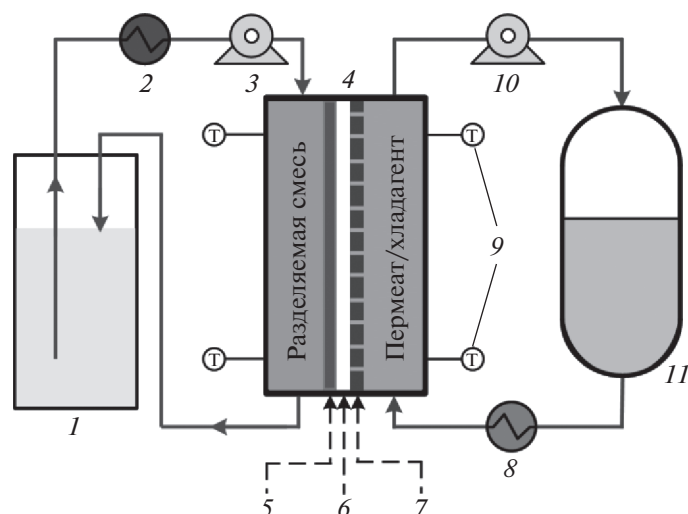
### *Мембраны*

В работе были исследованы гидрофобные композиционные мембраны на основе поли(диметилсилоксана) (ПДМС), а также сплошная гидрофильная композиционная мембрана МДК-И (ЗАО НТЦ “Владипор”, Россия) с селективным слоем из трехфункционального изоцианатного предполимера. В качестве композиционных ПДМС мембран были выбраны существующие коммерческие образцы: Pervar 4060 (Sulzer Chemtech, Швейцария), PolyAn POL\_OR\_M2 (PolyAn GmbH, Германия) и МДК-3 (ЗАО НТЦ “Владипор”, Россия).

### *Разделяемые смеси*

Для приготовления модельных смесей использовали дистиллированную воду и триэтиленгликоль (ТЭГ) производства АО “СИБУР-Нефтехим”. В ТЭГ содержание основного вещества составляло 99,4 мас. %. Экспериментальные исследования по дегидратации ТЭГ проводились в диапазоне концентраций от 70 до 95 мас. % ТЭГ в воде.

Концентрацию обрабатываемой смеси и пермеата до и после проведения экспериментов определяли методом газовой хроматографии на



**Рис. 1.** Принципиальная схема термопервaporationной установки с пористым конденсором: 1 – емкость с разделяемой смесью, 2 – термостат, 3 – перистальтический насос, 4 – мембранный модуль, 5 – мембрана, 6 – воздушный зазор, 7 – металлическая пористая перегородка, 8 – криостат, 9 – датчики температуры, 10 – насос хладагента/пермеата, 11 – емкость с хладагентом/пермеатом.

хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО “НПФ “Мета-хром”, Россия), оснащенный детектором по теплопроводности. Параметры хроматографии: температура испарителя – 240°C, температура колонки – 200°C и температура детектора – 240°C, длина набивной колонки, наполненной сорбентом Porapak Q, составляла 1 м.

#### Термопервaporation с пористым конденсором (ТПВ-ПК)

Эксперименты по дегидратации триэтиленгликоля методом термопервaporation с пористым конденсором проводились на лабораторном стенде, показанном на рис. 1. ТПВ-ПК разделение протекало следующим образом: за счет работы насоса (3) разделяемая смесь непрерывно циркулировала между горячей частью мембранного модуля (4) и исходной емкостью (1). Мембрана находилась в прямом и непрерывном контакте с разделяемой смесью. Пермеат проходил через мембрану (5), испарялся в воздушном зазоре (6) и затем конденсировался на пористой металлической перегородке (7). Конденсат смачивал поверхность конденсации, проникал в поры и проходил в камеру с хладагентом. Хладагент (в начале эксперимента дистиллированная вода, а затем вода + пермеат) непрерывно циркулировал между камерой с пористым конденсором ТПВ-ПК модуля (4) и емкостью (11). Следует отметить, что давление в камере с хладагентом было ниже, чем в камере конденсации, за счет того, что насос (10), обеспечивающий циркуляцию хладагента в системе, располагался после модуля.

Мембранный модуль (4) с активной площадью мембраны 260 см<sup>2</sup> оборудован пористой металлической пластиной (7) из нержавеющей стали (производит ООО “ВМЗ-Техно”, Россия, толщина – 200 мкм, размер пор 1–4 мкм, пористость – 30%). Ширина воздушного зазора (6) составляла от 1.5 до 5 мм. Нагретая разделяемая смесь, объемом 2 л, циркулировала с постоянной скоростью 0.6 л/мин через мембранную часть модуля. При проведении длительных испытаний мембран, исходная масса разделяемой смеси составляла 5 кг. Температуру питающего потока варьировали от 40 до 80°C. Дистиллированная вода, массой 0.5 кг, использовалась в качестве исходного хладагента и циркулировала с постоянной скоростью 0.3 л/мин при температуре 10 и 20°C.

Общий поток пермеата  $J$ , кг/(м<sup>2</sup> ч), определяли весовым методом по формуле:

$$J = \frac{m}{St}, \quad (1)$$

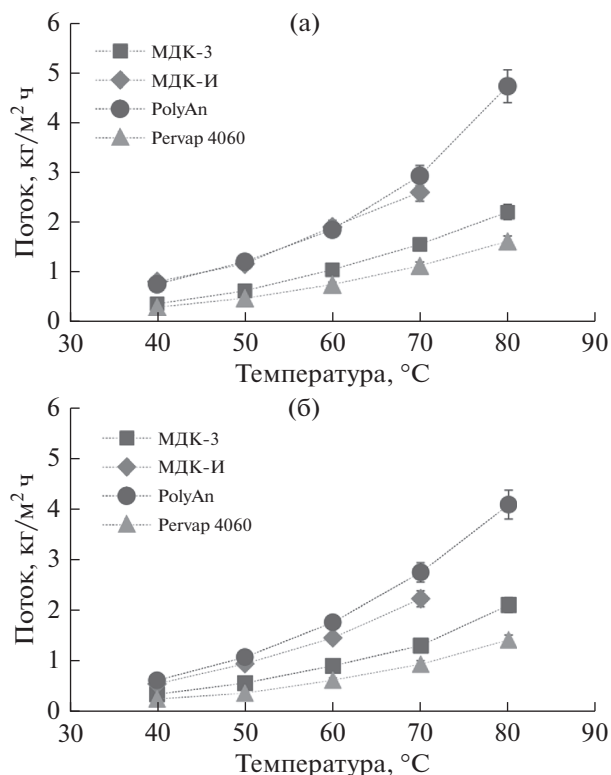
где  $m$  – это общая масса пермеата (кг), проникшего через мембрану площадью  $S$  (м<sup>2</sup>) за время  $t$ , ч.

Фактор разделения определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{[C_w/C_f]^p}{[C_w/C_f]^f}, \quad (2)$$

где  $C_f$  и  $C_w$  – массовые доли триэтиленгликоля и воды в разделяемой смеси ( $f$ ), и в пермеате ( $p$ ).

Эффективность термопервaporationционного процесса характеризовали по индексу первaporationционного разделения (PSI – pervaporation separation index), который учитывает зависимость двух факторов – потока пермеата и фактора разделения:



**Рис. 2.** Зависимость потока пермеата (воды) от температуры питающего потока и температуры хладагента/пермеата: (а) при температуре хладагента/пермеата 10°C; (б) при температуре хладагента/пермеата 20°C. Условия процесса:  $T_{H_2O} = 40-80^\circ C$ ,  $T_{хлад} = 10-20^\circ C$ ,  $l_{возд. зазора} = 2.5$  мм.

$$PSI = J(\alpha - 1). \tag{3}$$

*Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)*

СЭМ проводилась на установке “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран получали после предварительной пропитки мембран в изопропанол и последующего разламывания их в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя “Cressington 108 auto Sputter Coater” (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~0.01 мбар) наносился тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Совместимость и долговечность полимера при контакте с ТЭГ имеют решающее значение при выборе материала мембраны, чтобы гарантировать, что мембрана не набухнет при контакте с ТЭГ и сохранит свои характеристики при длительной эксплуатации. Ранее в нашей работе [43]

было проведено исследование совместимости широкого ряда мембран (гидрофобных и гидрофильных) с компонентами разделяемой смеси, в том числе исследованы механические свойства, сорбция и степень набухания мембран в воде и ТЭГ. По совокупности исследований (сорбционные свойства, механические свойства) для изучения термопервапорационных свойств при обезвоживании триэтиленгликоля в данной работе был выбран следующий ряд коммерческих композиционных мембран: гидрофобные мембраны на основе ПДМС – Pervap 4060, PolyAn и МДК-3, а также гидрофильная мембрана МДК-И с селективным слоем из трехфункционального изоцианатного предполимера. Для всех выбранных гидрофобных мембран максимальная температура эксплуатации составляет 80°C, поэтому определение транспортных характеристик мембран с использованием индивидуальных жидкостей (вода, триэтиленгликоль) в процессе термопервапорации проводили в температурном диапазоне питающего потока 40–80°C. Для гидрофильной мембраны МДК-И по результатам исследования стабильности определена максимальная температурная эксплуатация при контакте с триэтиленгликолем – 70°C (при длительной эксплуатации мембраны при 80°C происходило разрушение селективного слоя) [43], поэтому термопервапорационные эксперименты для данной мембраны проводили в температурном диапазоне питающего потока 40–70°C. На рис. 2 представлена полученная зависимость потока воды через исследованные мембраны методом термопервапорации с пористым конденсером при варьировании температуры питающего потока и температуры хладагента. С ростом температуры воды поток пермеата для всех исследуемых мембран увеличивался. Максимальные значения потока пермеата во всем исследованном диапазоне температур продемонстрировала гидрофобная мембрана PolyAn. Так, при температуре питающего потока 80°C и хладагента 10°C поток воды через PolyAn мембрану составил 4.7 кг/м<sup>2</sup> ч (рис. 2а). Данное значение потока более чем в 2 раза выше по сравнению с другими коммерческими мембранами на основе ПДМС. Это может свидетельствовать о том, что селективный слой мембраны PolyAn является самым тонким и/или менее сшитым, чем у других тестируемых коммерческих мембран, что также отмечено в работе [22]. Расчетная толщина селективного слоя на основе ПДМС составляет около 2 мкм для PolyAn и 6 мкм для Pervap 4060 [22]. По результатам сканирующей электронной микроскопии толщина селективного слоя МДК-3 варьируется в пределах 3–4 мкм (рис. 3). Что касается коммерческой гидрофильной мембраны МДК-И, то через нее поток пермеата при температуре хладагента 10°C оказался на уровне гидрофобной мембраны PolyAn (рис. 2а). При темпера-

туре хладагента 20°C мембрана PolyAn также имеет лучшие потоки воды во всем температурном диапазоне питающего потока по сравнению с гидрофильной мембраной МДК-И и другими исследуемыми гидрофобными мембранами.

При термопервапарации триэтиленгликоля, как индивидуальной жидкости, в исследуемом температурном диапазоне, поток ТЭГ через мембраны не наблюдался, что показывает преимущество данного процесса для дегидратации ТЭГ.

Для исследования процесса разделения смеси вода-триэтиленгликоль методом термопервапарации с пористым конденсером были выбраны две мембраны, продемонстрировавшие максимальные значения потоков воды: гидрофобная мембрана PolyAn с селективным слоем на основе ПДМС и гидрофильная мембрана МДК-И с селективным слоем из трехфункционального изоцианатного предполимера. Концентрацию воды в ТЭГ варьировали от 5 до 30 мас. %. Диапазон содержания воды в ТЭГ 20–30 мас. % соответствует составу отработанного промышленного абсорбента. Температура обрабатываемого раствора составляла 60°C, а хладагента 10°C. На рис. 4а представлен поток пермеата и фактор разделения в зависимости от концентрации воды в обрабатываемом растворе. Как видно из рис. 4а поток пермеата для обеих мембран растет с увеличением содержания воды в растворе. Максимальные значения потока пермеата во всем исследуемом диапазоне концентраций воды в ТЭГ демонстрирует мембрана МДК-И. Самый низкий поток 0.62 (кг/м<sup>2</sup> ч) был измерен для раствора, содержащего 5 мас. % воды, тогда как максимальное значение 1.1 (кг/м<sup>2</sup> ч) было измерено для раствора, содержащего 30 мас. % воды. Однако фактор разделения для мембраны МДК-И в 1000 раз ниже, по сравнению с PolyAn мембраной (рис. 4а). При содержании 30 мас. % воды в ТЭГ для МДК-И мембраны фактор разделения составил 55, а для PolyAn – 74000. Это объясняется тем, что поверхность гидрофильной мембраны МДК-И частично смачивается разделяемым раствором и поэтому ТЭГ, как и вода, проникает через мембрану. Кроме того, МДК-И мембрана обладает максимальной сорбцией ТЭГ среди всех исследуемых мембран [43]. Для PolyAn мембраны также было зафиксировано содержание ТЭГ в пермеате, но оно было незначительным и варьировалось в диапазоне от 30 до 1000 ppm.

Для сравнения эффективности вышеуказанных мембран, использовали индекс первапарационного разделения (PSI), который включает в себя как поток пермеата, так и фактор разделения. На рис. 4б показано, что во всем исследуемом диапазоне концентраций воды в ТЭГ значение индекса первапарационного разделения для PolyAn мембраны оказывается значительно выше, по сравнению с МДК-И мембраной. Поэтому

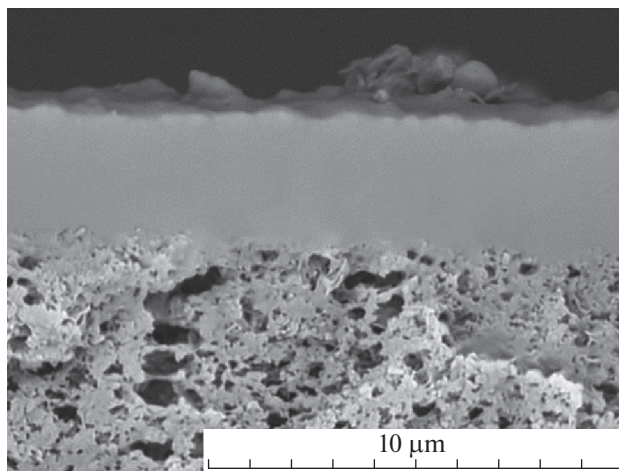
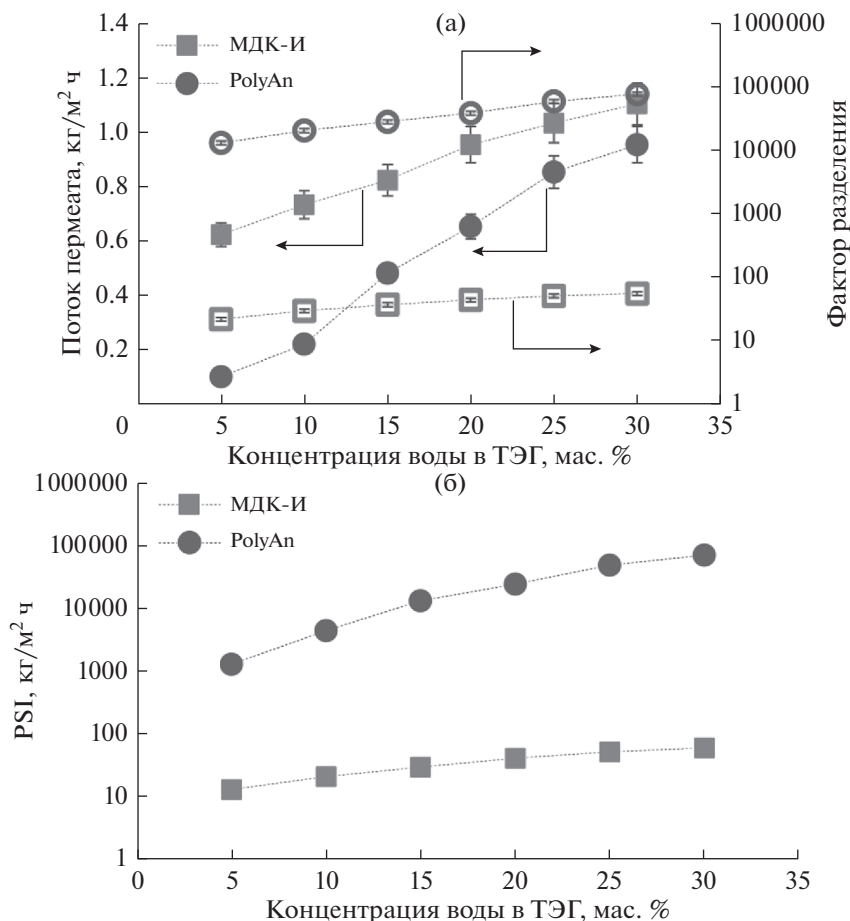


Рис. 3. СЭМ изображение поперечного среза МДК-3 мембраны.

стоит отметить, что первапарационная мембрана PolyAn с селективным слоем из гидрофобного ПДМС позволяет получить высочайшую селективность разделения смеси ТЭГ-вода, при небольшой разнице в потоках пермеата по сравнению гидрофильной МДК-И мембраной.

Так же стоит отметить, что максимальные значения потока пермеата, как для МДК-И мембраны (1.1 кг/м<sup>2</sup> ч), так и для PolyAn мембраны (0.95 кг/м<sup>2</sup> ч) при концентрации 30 мас. % воды в ТЭГ оказались значительно ниже (рис. 4а), по сравнению с потоком пермеата при термопервапарационных экспериментах с индивидуальным компонентом (вода) (1.84 и 1.8 кг/м<sup>2</sup> ч соответственно (рис. 2а)).

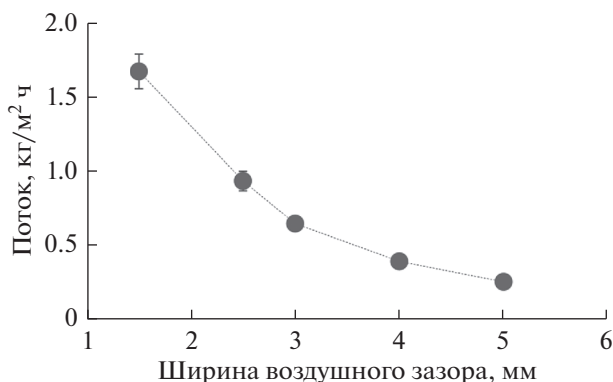
Для определения оптимальных режимов дегидратации ТЭГ методом термопервапарации с пористым конденсером была выбрана коммерческая гидрофобная мембрана PolyAn. С применением данной мембраны был проведен ряд исследований по варьированию ширины воздушного зазора и температур разделяемой смеси и хладагент. Во всех экспериментах содержание воды в ТЭГ составляло 30 мас. %. На рис. 5 представлены результаты по влиянию величины воздушного зазора (1.5–5 мм) на поток пермеата в процессе дегидратации ТЭГ методом термопервапарации с пористым конденсером. Температура разделяемого раствора составляла 60°C, а температура хладагента – 10°C. С уменьшением ширины воздушного зазора с 5 до 1.5 мм поток пермеата увеличивается более чем в 6 раз и при минимальной ширине воздушного зазора 1.5 мм равняется 1.67 кг/м<sup>2</sup> ч. Однако для дальнейших экспериментов ширина воздушного зазора была выбрана 2.5 мм (0.93 кг/м<sup>2</sup> ч), ввиду того, что данную ширину легче обеспечить по всей активной площади



**Рис. 4.** Исследование транспортных и разделительных характеристик первапорационных мембран при разделении смеси ТЭГ-вода различного состава: (а) зависимости потока пермеата и фактора разделения от содержания воды в ТЭГ; (б) зависимость индекса первапорационного разделения от содержания воды в ТЭГ. Условия процесса:  $T_{\text{раздел. смеси}} = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{хлад}} = 10^{\circ}\text{C}$ ,  $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5 \text{ мм}$ .

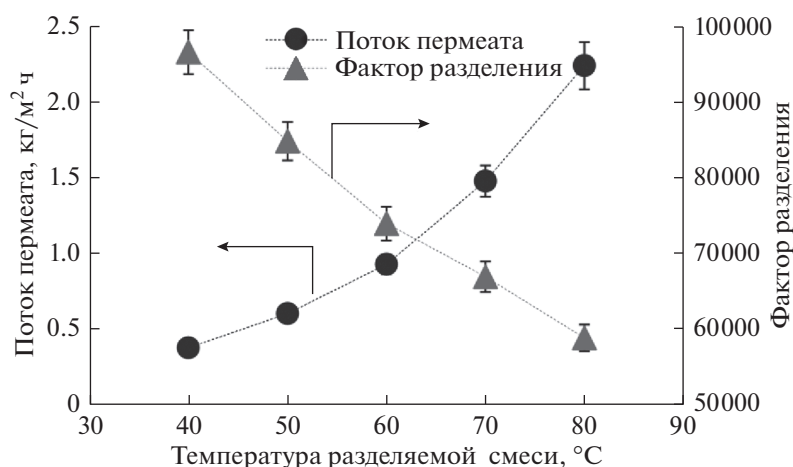
модуля за счет большей прочности суппорта, чем при 1.5 мм.

Следующим шагом было исследование влияния температуры разделяемой смеси на транс-

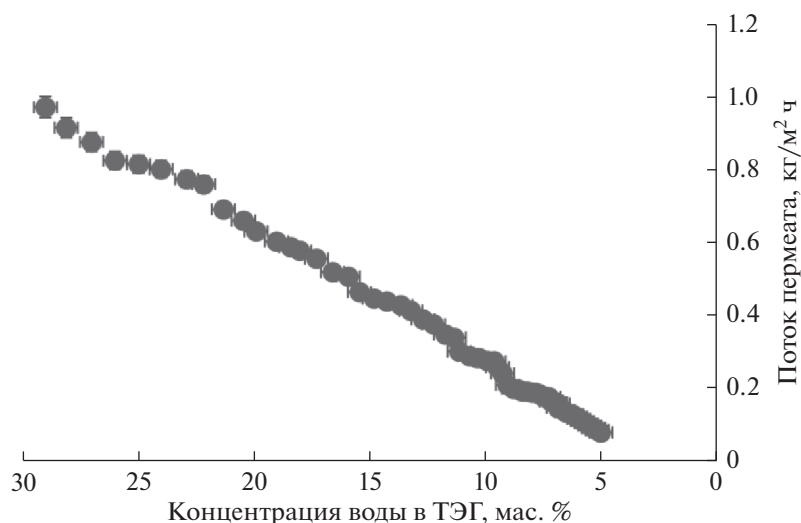


**Рис. 5.** Зависимость потока пермеата от ширины воздушного зазора в процессе термопервапорационной дегидратации триэтиленгликоля. Условия процесса:  $T_{\text{раздел. смеси}} = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{хлад}} = 10^{\circ}\text{C}$ ,  $l_{\text{возд. зазора}} = 1.5\text{--}5 \text{ мм}$ .

портные и разделительные характеристики термопервапорационного процесса. На рис. 6 представлены поток пермеата и фактор разделения в зависимости от температуры разделяемого раствора (варьировалась от 40 до 80°C) при содержании 30 мас. % воды в ТЭГ. Как видно из рис. 6 поток пермеата экспоненциально увеличивается с температурой разделяемого раствора. Максимальное значение потока пермеата 2.24 кг/м<sup>2</sup> ч для термопервапорационного процесса удалось достичь при наибольшем температурном градиенте (70°C) между разделяемой смесью и хладагентом. Максимальный фактор разделения выше 96 000 был достигнут при температуре разделяемой смеси 40°C. Как видно из рис. 6, фактор разделения имеет тенденцию к снижению с повышением температуры. Самый низкий фактор разделения 58 000 был получен при температуре разделяемой смеси 80°C. Полученная тенденция к снижению фактора разделения с ростом температуры питающего потока возможно объясняется тем, что увеличение движущей силы за счет гра-



**Рис. 6.** Зависимость потока пермеата от температуры питающего потока и температуры хладагента/пермеата в процессе дегидратации триэтиленгликоля методом термопервапарации с пористым конденсером. Условия процесса:  $T_{\text{разд. смеси}} = 40\text{--}80^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{хлад}} = 10^\circ\text{C}$ ,  $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5\text{ мм}$ .



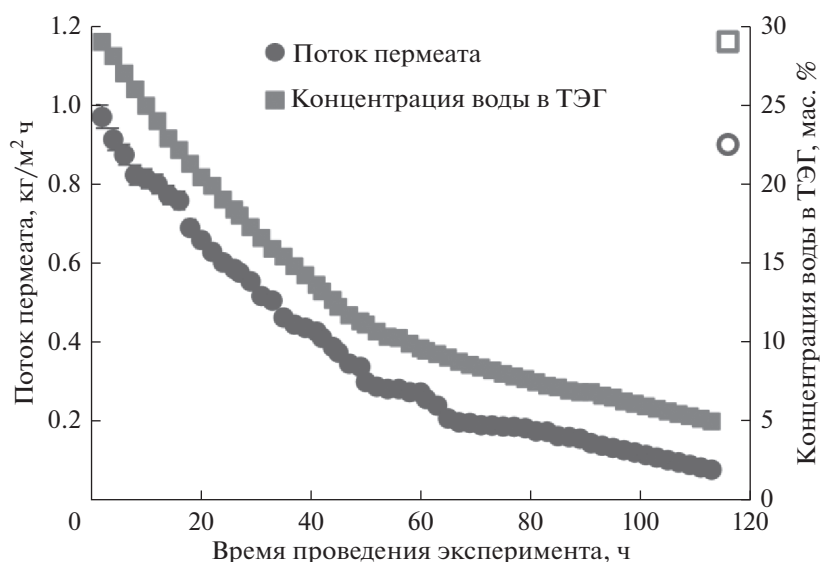
**Рис. 7.** Дегидратация ТЭГ методом термопервапарации с пористым конденсером. Условия процесса:  $m_{\text{исх. разд. смеси}} = 5\text{ кг}$ ,  $T_{\text{разд. смеси}} = 60^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{хлад}} = 10^\circ\text{C}$ ,  $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5\text{ мм}$ .

диента температур для ТЭГ более выражено, чем для воды.

Важным этапом при изучении дегидратации ТЭГ методом термопервапарации с пористым конденсером является проведение длительных испытаний мембран. Для этого с использованием PolyAn мембраны был проведен длительный эксперимент по осушке 5 кг раствора ТЭГ-вода, содержащего изначально 30 мас. % воды. Температура разделяемого раствора составляла  $60^\circ\text{C}$ , а температура хладагента —  $10^\circ\text{C}$ . В качестве хладагента изначально использовали дистиллированную воду. Процесс разделения проводили до конечного содержания воды в ТЭГ 5 мас. %. Транспорт-

ные свойства мембраны в процессе дегидратации ТЭГ представлены на рис. 7. Как видно, в процессе проведения эксперимента происходит снижение потока пермеата с 0.97 до 0.08 кг/(м<sup>2</sup> ч). Содержание ТЭГ в пермеате было незначительным и варьировалось в диапазоне от 30 до 1000 ppm.

На рис. 8 представлены зависимости потока пермеата и снижения содержания воды в ТЭГ от времени проведения эксперимента. Установлено, что за 113 ч проведения термопервапарационного эксперимента по дегидратации ТЭГ, концентрация воды в 5 кг растворе ТЭГ-вода снизилась с 30 до 5 мас. %. Наблюдается линейное снижение потока пермеата до достижения содер-



**Рис. 8.** Зависимость потока пермеата и содержания воды в ТЭГ от времени проведения дегидратации ТЭГ методом термоперваполяции с пористой конденсирующей поверхностью. Условия процесса:  $m_{\text{исх. разд. смеси}} = 5$  кг,  $T_{\text{разд. смеси}} = 60^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{хлад}} = 10^\circ\text{C}$ ,  $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5$  мм.

жания воды 10 мас. % в ТЭГ, а при проведении дальнейшей осушке раствора падение потока пермеата замедляется. Для исследования влияния засорения на транспортные характеристики мембраны в процессе термоперваполяции дегидратации ТЭГ после 113 ч проведения эксперимента, разделяемый раствор был заменен на исходный, с концентрацией воды 30 мас. %. Как видно из рис. 8 поток пермеата аналогичен исходному потоку на первых часах эксперимента, что говорит о отсутствии влияния засорения мембраны или эффекта смачивания мембраны компонентами разделяемой смеси.

## ВЫВОДЫ

С применением метода термоперваполяции с пористой конденсером были исследованы транспортные и разделительные характеристики мембран с гидрофобными и гидрофильными свойствами, как по индивидуальным компонентам (вода и триэтиленгликоль), так и по бинарной смеси ТЭГ-вода различного состава. Максимальные транспортные характеристики во всем исследованном диапазоне температур питающего потока ( $40\text{--}80^\circ\text{C}$ ) продемонстрировала гидрофобная мембрана PolyAn. Так, при температуре питающего потока  $80^\circ\text{C}$  и хладагента  $10^\circ\text{C}$  поток воды через PolyAn мембрану составил  $4.7$  кг/м<sup>2</sup> ч. Данное значение потока более чем в 2 раза выше по сравнению с другими коммерческими мембранами на основе ПДМС. При термоперваполяционном разделении смеси ТЭГ-вода различного

состава было установлено, что гидрофобная мембрана PolyAn демонстрирует более чем в 1000 раз выше значения фактора разделения вода/ТЭГ (74000, содержание воды в ТЭГ 30 мас. %) при незначительно меньших потоках пермеата, по сравнению с гидрофильной мембраной МДК-И (56 при аналогичном содержании воды в разделяемом растворе). Впервые с использованием гидрофобной перваполяционной мембраны PolyAn было проведено исследование влияние параметров проведения процесса термоперваполяции с пористой конденсером (температура разделяемой смеси и хладагента, толщина воздушного зазора) при дегидратации ТЭГ. С применением PolyAn мембраны был проведен длительный эксперимент по осушке 5 кг раствора ТЭГ-вода. За 113 ч проведения термоперваполяционного эксперимента по дегидратации ТЭГ, удалось уменьшить содержание воды с 30 до 5 мас. %. При этом содержание ТЭГ в получаемом пермеате было незначительным и варьировалось в диапазоне от 30 до 1000 ppm. Экспериментально установлено отсутствие влияния засорения или эффекта смачивания PolyAn мембраны компонентами разделяемой смеси в процессе дегидратации ТЭГ.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01217.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parks D., Pack D.* // J. Petroleum Science and Engineering. 2013. V. 109. P. 18.
2. *Carroll J.J.* In: Carroll J.J., editor. Natural Gas Hydrates; chap. 6, Elsevier, Burlington. 2009.
3. *Anyadiegwu C.I.C., Kerunwa A., Oviawe P.* // Petroleum and Coal. 2014. V. 56. P. 407.
4. *Kong Z.Y., Mahmoud A., Liu S., Sunarso J.* // J. Natural Gas Science and Engineering. 2018. V. 56. P. 486.
5. *Affandy S.A., Kurniawan A., Handogo R., Sutikno J.P., Chien I.L.* // Engineering Reports. 2020. V. 2. P. e12153.
6. *Piemonte V., Maschietti M., Gironi F.A.* // Energy Sources. Part A. 2012. V. 34. P. 456.
7. *Wang Y., Gruender M., Chung T.S.* // J. Membrane Science. 2010. V. 363. P. 149.
8. *Ahmadi M., Lindbråthen A., Hillestad M., Deng L.* // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 404. P. 126535.
9. *Dalane K., Svendsen H.F., Hillestad M., Deng L.* // J. Membrane Science. 2018. V. 556. P. 263.
10. *Dalane K., Hillestad M., Deng L.* // Chemical Engineering Research and Design. 2019. V. 142. P. 257.
11. *Dai Z., Ansaloni L., Deng L.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. P. 5983.
12. *Mosadegh-Sedghi S., Rodrigue D., Brisson J., Iliuta M.C.* // J. Membrane Science. 2014. V. 452. P. 332.
13. *Lin H., Thompson S.M., Serbanescu-Martin A., Wijmans J.G., Amo K.D., Lokhandwala K.A., Merkel T.C.* // J. Membrane Science. 2012. V. 413. P. 70.
14. *Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B.* // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. P. 45.
15. *Dalane K., Dai Z., Mogseth G., Hillestad M., Deng L.* // J. Natural Gas Science and Engineering. 2017. V. 39. P. 101.
16. *Rao P.S., Sridhar S., Ming Y.W., Krishnaiah A.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007. V. 46. P. 2155.
17. *Wu X.M., Guo H., Soyekwo F., Zhang Q.G., Lin C.X., Liu Q.L., Zhu A.M.* // J. Chemical & Engineering Data. 2016. V. 61. P. 579.
18. *Rostovtseva V., Pulyalina A., Rudakova D., Vinogradova L., Polotskaya G.* // Membranes. 2020. V. 10. P. 86.
19. *Dmitrenko M., Chepeleva A., Ljamin V., Mazur A., Semenov K., Solovyev N., Penkova A.* // Polymers 2022. V. 14. P. 691.
20. *Cheng C., Liu F., Yang H.K., Xiao K., Xue C., Yang S.T.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. V. 59. P. 7777.
21. *Grushevenko E.A., Podtynnikov I.A., Golubev G.S., Volkov V.V., Borisov I.L.* // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. P. 941.
22. *Rozicka A., Niemistö J., Keiski R.L., Kujawski W.* // J. Membrane Science. 2014. V. 453. P. 108.
23. *Zhu T., Yu X., Yi M., Wang Y.* // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V. 8. P. 12664.
24. *Cai W., Cheng X., Chen X., Li J., Pei J.* // ACS omega. 2020. V. 5. P. 6277.
25. *Kujawski J., Rozicka A., Bryjak M., Kujawski W.* // Separation and Purification Technology. 2014. V. 132. P. 422.
26. *Jonquieres A., Clement R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B.* // J. Membrane Science. 2002. V. 206. P. 87.
27. *Hir M.L., Magne A., Clair T., Carretier E., Moulin P.* // Organic Process Research & Development. 2020. V. 25. 469.
28. *Pulyalina A.Y., Larkina A.A., Tataurov M.V., Vinogradova L.V., Polotskaya G.A.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 54.
29. *Kuzminova A.I., Dmitrenko M.E., Poloneeva D.Y., Selyutin A.A., Mazur A.S., Emeline A.V., Mikhailovskii V.Y., Solovyev N.D., Ermakov S.S., Penkova A.V.* // J. Membrane Science. 2021. V. 626. P. 119194.
30. *Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov V.V.* // Russian J. Applied Chemistry. 2018. V. 91. P. 1375.
31. *Wijmans J.G., Ng A., Mairal A.P.* // U.S. Patent 7132008. 2006.
32. *Guo R., Hu C., Li B., Jiang Z.* // J. Membrane Science. 2007. V. 289. P. 191.
33. *Yu C., Zhong C., Liu Y., Gu X., Yang G., Xing W., Xu N.* // Chemical Engineering Research and Design. 2012. V. 90. P. 1372.
34. *Dogan H., Hilmioglu N.D.* // Desalination. 2010. V. 258. P. 120.
35. *Baheri B., Shahverdi M., Rezakazemi M., Motaee E., Mohammadi T.* // Chemical engineering communications. 2015. V. 202. P. 316.
36. *Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov V.V.* // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. P. 975.
37. *Dalane K., Josefsen N.T., Ansaloni L., Hillestad M., Deng L.* // J. Membrane Science. 2019. V. 588. P. 117205.
38. *Borisov I.L., Volkov V.V.* // Separation and Purification Technology. 2015. V. 146. P. 33.
39. *Ahmadi M., Lindbråthen A., Hillestad M., Deng L.* // Chemical Engineering J. 2021. V. 404. P. 126535.
40. *Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V.* // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. P. 45.
41. *Borisov I.L., Golubev G.S., Vasilevsky V.P., Volkov A.V., Volkov V.V.* // J. Membrane Science. 2017. V. 523. P. 291.
42. *Volkov V., Borisov I., Golubev G., Vasilevsky V., Matveev D., Bondarenko G., Volkov A.* // J. Chemical Technology & Biotechnology. 2020. V. 95. P. 40.
43. *Golubev G.S., Podtynnikov I.A., Balyinin A.V., Borisov I.L.* // Key Engineering Materials. 2020. V. 869. P. 182.



## Thermopervaporation with Porous Condenser for Triethylene Glycol Dehydration

G. S. Golubev<sup>1, \*</sup>, A. V. Balynin<sup>1</sup>, I. L. Borisov<sup>1</sup>, and A. V. Volkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia*

*\*e-mail: GolubevGS@ips.ac.ru*

For the task of triethylene glycol (TEG) dehydration by thermopervaporation with porous condenser (TPV-PC), the transport and separation characteristics of commercial composite membranes with hydrophobic and hydrophilic properties were experimentally studied, both for individual components (water and triethylene glycol) and for a binary mixture TEG-water of different composition. It was found that the most effective membrane for TPV-PC dehydration of TEG is the hydrophobic membrane PolyAn (PolyAn GmbH, Germany), which demonstrated the maximum values of permeate flux and pervaporation separation index. During thermopervaporation separation of a TEG-water mixture (water content in TEG 30 wt %), the PolyAn membrane demonstrates the values of the water/TEG separation factor of 74000 and the permeate flux of 0.95 kg/m<sup>2</sup> h. For the first time, a long experiment was carried out using a PolyAn membrane to dry a 5 kg TEG-water solution. For 113 hours of conducting a thermopervaporation experiment on the dehydration of TEG, it was possible to reduce the water content from 30 to 5 wt %.

**Keywords:** triethylene glycol, dehydration, thermopervaporation, porous condenser, polymeric membranes

УДК 66.081.63

## ФОРМОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕМБРАН ИЗ ОДНОГО ПОЛИМЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАБОТКИ ИК-ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2022 г. А. А. Юшкин<sup>а</sup>, \*, А. В. Балынин<sup>а</sup>, М. Н. Ефимов<sup>а</sup>, Д. Г. Муратов<sup>а</sup>,  
Г. П. Карпачева<sup>а</sup>, А. В. Волков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва, Россия

\*e-mail: Halax@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 05.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

В работе предложен новый метод послойного формования мембран из одного и того же полимера. Подход основан на использовании модификации полиакриланитрила (ПАН) под действием ИК-излучения для перевода полимера в нерастворимую форму с целью нанесения последующих слоев. Предложенный подход позволяет независимо регулировать структуру и характеристики отдельных слоев мембраны для достижения высоких эксплуатационных характеристик. Важной особенностью ИК модификации является то, что размер пор и проницаемость мембран не изменяется в результате модификации. Это позволило использовать различные условия для формирования отдельных слоев мембраны. Мембраны имели губчатую структуру поверхностного слоя и пальцевидные поры в объеме мембраны. Порог отсека по молекулярной массе (MWCО) для мембран составил 1800 г/моль при проницаемости 38.7 л/(м<sup>2</sup> ч атм). Размер пор полученных мембран составил 3.7 нм.

**Ключевые слова:** ПАН, ИК-излучение, мембрана, модификация, ультрафильтрация

**DOI:** 10.31857/S2218117222040113

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Большинство фильтрационных мембран представляют собой асимметричные по структуре материалы с тонким селективным слоем с узкими порами и макропористым подложечным слоем. В случае полимерных мембран, такая асимметрия пористой структуры формируется в процессе инверсии фаз при контакте раствора полимера с осадителем (нерастворителем) (NIPS) [1–4]. Метод NIPS является наиболее распространенным методом получения полимерных мембран [5–10]. Для обеспечения заданных разделительных характеристик мембраны вместе с хорошей механической прочностью подложечного слоя требуется проведение процесса формования мембраны при одновременном контроле многих параметров, включая состав и температуру формовочного раствора и осадительной ванны, влажность, время экспозиции и др. [1].

Так как пористая структура селективного и подложечного слоя формируется одновременно, то при очевидной технологичности (однотактный процесс) имеются существенные ограничения этого подхода при направленном и контролируемом создании требуемой толщины и морфологии тонкопористого разделительного слоя, обеспечивающего ключевые функциональные

свойства мембраны в целом — селективность и проницаемость.

Другой тип асимметричных мембран — композиционные мембраны [11–13]. В этом случае селективный и подложечный слой формируются независимо и, как правило, из разных материалов. Большинство коммерчески доступных ультрафильтрационных, нанофильтрационных и обратнотемпературных мембран относятся к композиционному типу. В этом случае встает вопрос адгезии селективного слоя к материалу подложки, так как недостаточная связь между подложкой и селективным слоем может привести к разрушению целостности мембраны в процессе эксплуатации. Для решения этой проблемы при создании полимерных мембран используют различные методы модификации, такие как функционализация поверхности подложки перед нанесением селективного слоя [14, 15], шивка материала подложки и селективного слоя после нанесения [12, 16] и другие методы [11–13]. Это усложняет процесс получения мембран, а широкая номенклатура используемых реагентов существенно затрудняет процесс очистки и утилизации образующихся отходов такого производства по сравнению с однотактным процессом получения мембран по методу инверсии фаз.

Целью данной работы является демонстрация возможности получения монополимерных мембран послойным формованием с использованием одного растворителя. Такой подход позволяет уменьшить количество используемых реагентов, и одновременно расширить возможности по оптимизации структуры мембраны. Использование одного полимера также уменьшает проблемы адгезии между слоями мембраны. Последовательное формование позволяет задавать на каждом этапе необходимые условия для создания оптимальной пористой структуры.

В качестве модельной системы предлагается использовать полиакрилонитрил (ПАН). Данный полимер является вторым по распространенности мембранным материалом для создания микро- и ультрафильтрационных мембран [17, 18]. Мембраны на его основе отличаются высокой прочностью, хорошей стойкостью к растворителям, термической и химической стабильностью, а также низкой стоимостью [17, 19]. По сравнению с другими мембранными материалами, например, поливинилиденфторидом, полисульфоном и полиэфирсульфоном, ПАН более гидрофилен и менее склонен к загрязнению [20–24]. Для получения мембран из ПАН обычно используют апротонные растворители, такие как диметилсульфоксид (ДМСО), *n*-метил-2-пирролидон (НМП), диметилформамид (ДМФА) и диметилацетамид (ДМАА) в которых данный полимер хорошо растворяется.

Для перевода ПАН в нерастворимую форму, может быть использован нагрев образцов инфракрасным (ИК) излучением по методике, ранее разработанной авторами работы [6, 25–27]. Данная методика заключается в воздействии на образец ИК-излучением в течение непродолжительного времени, что приводит к нагреву образца до заданной температуры. В результате в полимерной цепи развиваются процессы циклизации, дегидрогенизации и сшивки полимерных цепей [6], которые делают материал нерастворимым. Протекающие под воздействием ИК-излучения процессы аналогичны процессам, протекающим в ПАН при традиционном конвективном нагреве, однако модификация происходит значительно быстрее и при более низких температурах [26–29]. Было показано, что нагревание мембран из ПАН до температуры 120–170°C ИК-излучением, позволяет за 5 мин обработки добиться устойчивости материала к апротонным растворителям [6]. Использование данного подхода позволяет наносить следующий слой из того же материала и растворителя, что использовались для получения первого слоя. Кроме того, данный метод модификации отличается от других методов тем, что он является безреагентным и, соответственно, минимизируются стоки, для которых необходимо

использование дорогостоящих методов регенерации или утилизации.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали апротонные растворители (ДМСО, НМП, ДМФА и ДМАА) произведенные компанией Химмед (Россия). Указанные растворители задействованы в исследовании процесса фильтрации. ДМСО также использовали в качестве растворителя для приготовления мембран. Используемые в работе в качестве импрегнирующих агентов полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой 400 г/моль, и деканол были поставлены компанией Sigma Aldrich (Германия). Растворенные вещества лизоцим ( $M_w = 14$  кг/моль) и ПЭГ с различной молекулярной массой также произведены Sigma Aldrich. Используемые в работе изобутанол, 1-пропанол и гептан поставлены компанией Химмед.

Для синтеза полимера в работе использовали акрилонитрил производства Fluka (Швейцария). Синтез полиакрилонитрила проводили в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной системы из перексодисульфата аммония  $((NH_4)_2S_2O_8)$  и дитионита натрия  $(Na_2S_2O_4)$  в качестве инициаторов. Для этого в колбу Эрленмейера, содержащую 300 мл бидистиллированной воды последовательно добавляли серную кислоту и мономер:  $[H_2SO_4] = 1.9 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[акрилонитрил] = 1.27$  моль/л. Инициаторы добавляли одновременно в концентрациях:  $[(NH_4)_2S_2O_8] = 5.88 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[Na_2S_2O_4] = 2.52 \times 10^{-3}$  моль/л. Колбу взбалтывали и помещали в термостат на 40 мин при 60°C. Затем к имеющейся эмульсии добавляли 100 мл водного раствора серной кислоты и мономера с концентрациями:  $[H_2SO_4] = 1.9 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[акрилонитрил] = 0.66$  моль/л, после чего реакция продолжалась в течение 4 ч. Выбор концентрации компонентов раствора базируется на результатах предварительных исследований по выбору оптимальных условий синтеза. В частности, чем выше концентрация инициаторов, тем меньше молекулярная масса. Уменьшение молекулярной массы полимера позволяет использовать для получения мембран более концентрированные растворы полимера, что позволяет получать мембраны с меньшим размером пор.

Исследование молекулярно-массовых характеристик полученного полимера было проведено методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы "PolymerLabs". Анализ проводили при 50°C в ДМФА. Средняя молекулярная масса синтезированного ПАН  $M_w = 118\,800$ .

Необходимые для получения формовочного раствора компоненты помещали в колбу, после чего смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне

Сапфир ТТЦ (РМД) в течение 30 мин. Далее полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке (КА С-MAG HS 10) в течение 72 ч со скоростью 50 об./мин при комнатной температуре (20–25°C). После истечения указанного времени на мешалке включали нагрев до 50°C и оставляли до полного растворения полимера. Для дегазации готового раствора его повторно помещали в ультразвуковую ванну на 30 мин. Полученный раствор хранился при комнатной температуре и влажности не более 25%.

Полимерный раствор с помощью ракли нанесли на полированное предварительно очищенное ацетоном стекло слоем толщиной 200 мкм при температуре 20°C и влажности 20%. Далее стекло с нанесенным раствором погружали в дистиллированную воду (температура воды составляла 20°C). Полученную таким образом мембрану выдерживали в осадительной ванне в течение 5 мин после чего переносили в отмывочную ванну, заполненную дистиллированной водой и оставляли на 24 ч. Далее мембрану помещали в 1-пропанол не менее чем на 24 ч, после которого мембрану еще на 24 ч помещали в гептан. Вымоченный в гептане образец сушили в вытяжном шкафу при комнатной температуре и влажности 20%. Гептан имеет низкое поверхностное натяжение, что позволяет предотвратить схлопывание пор мембраны в процессе высушивания.

Высушенный образец помещали в лабораторную установку импульсного ИК-излучения [6]. В качестве источника некогерентного ИК-излучения использовали галогеновые лампы КГ-220 с максимумом излучения в области 0.9–1.2 мкм. 22 лампы располагались параллельно друг другу с шагом 1.5 см. Обработку проводили в атмосфере азота. Интенсивность ИК-излучения контролировали по температуре разогрева образца, измеряемой с помощью термодпары хромель-алюмель, размещенной непосредственно под образцом. Блок управления обеспечивал подъем и снижение интенсивности ИК-излучения по заданной программе. Скорость нагрева до данной температуры составляла 1°C/с. После достижения максимальной температуры интенсивность излучения снижалась таким образом, чтобы поддерживать постоянную температуру образца в течение заданного времени. Как ранее было показано, для получения нерастворимой в ДМСО мембраны необходима температура обработки 170°C при времени обработки без учета нагрева и охлаждения – 5 мин [6]. После истечения указанного времени ИК-лампы выключали и образец остывал до комнатной температуры.

Для нанесения второго слоя сформированный подложечный слой мембраны приклеивали к стеклу с помощью клейкой ленты. После этого образец смачивали импрегнирующим агентом. В

качестве импрегнирующих агентов были рассмотрены вода, ПЭГ, ДМСО и деканол. Вода и ПЭГ в данном случае являются осадителями для ПАН, и при этом смешиваются с полимерным раствором, причем ПЭГ имеет существенно большую вязкость. ДМСО является растворителем для ПАН и его присутствие может предотвратить преждевременное осаждение раствора в процессе нанесения, а деканол не смешивается с полимерным раствором и имеет высокую вязкость, что позволяет полностью исключить затекание полимерного раствора в поры мембраны. Для импрегнирования пор перед нанесением второго слоя первый слой полностью смачивался выбранным агентом. Излишки импрегнирующего агента удаляли с поверхности с помощью фильтровальной бумаги. Также были проведены эксперименты по нанесению второго слоя без импрегнирования.

Вторым слоем наносили 20% раствор ПАН в смеси ДМСО/ацетон 50/50. Нанесение осуществляли с помощью ракли с толщиной зазора 50 мкм. Нанесение раствора выполнялось перпендикулярно направлению формования первого слоя, что было связано с техническими особенностями используемого оборудования. После этого мембрану погружали в дистиллированную воду, далее отмывали и сушили по методике, аналогичной высушиванию первого слоя.

Размер пор в мембранах определяли на приборе POROLIQ 1000 ML. Принцип действия прибора основан на вытеснении смачивающей жидкости несмачивающей. Смачивающая и не смачивающая жидкости представляли собой насыщенные растворы воды в изобутаноле и изобутанола в воде соответственно, полученные путем расслаивания смеси воды и изобутанола в соотношении 1 : 4 при температуре проведения измерений (20°C). Межфазное поверхностное натяжение в использованной системе составляет 2 дин/см. Из мембраны вырезали образцы диаметром 2.5 см, которые помещали в изобутанол, насыщенный водой, на время не менее 12 ч. Далее образец помещали в ячейку, после чего запускали измерение, в ходе которого трансмембранное давление пошагово увеличивалось от 0 до тех пор, пока на графике зависимости потока от приложенного давления не возникла характерная S-образная кривая, свидетельствующая об открытии всех пор мембраны. На каждом шаге по давлению измерение проводилось до тех пор, пока поток не стабилизировался на одном уровне с точностью  $\pm 1$  мкл/мин в течение 30 с, либо  $\pm 100$  мкл/мин для потоков больше 1 мл/мин. Основным параметром, используемым в данной работе, являлся средний размер пор по потоку (Mean flow pore size – MFP). MFP определялся как такой размер пор, что 50% потока проникает через поры большего размера и 50% потока проникает через поры меньшего размера. Данный показатель выше среднечисленного размера пор,

так как учитывает, что более крупные поры вносят больший вклад в общий поток через мембрану. Величина MFP рассчитывается для давления, при котором величина проницаемости равна 50% от максимального значения для данного измерения.

Также в работе определяли размер наибольшей поры, который рассчитывался для давления, при котором поток через мембрану превышал 5 мкл/мин, что чуть выше погрешности, но существенно ниже потока, наблюдавшегося через полностью смоченные мембраны (обычно – 0.3–10 мл/мин).

Разделительные характеристики мембран исследовали в тупиковом режиме фильтрации. Для снижения эффекта концентрационной поляризации в процессе фильтрации осуществлялось постоянное перемешивания раствора над мембраной с помощью системы перемешивания с магнитным приводом при скорости 600 об./мин. В качестве привода использовали магнитные мешалки (Heidolph MR Hei-Mix S). Активная площадь мембраны составляла 7.9 см<sup>2</sup>. Объем жидкости, заливаемой в ячейку составлял 900 мл. Трансмембранное давление в процессе фильтрации поддерживали на уровне 5 атм. Для всех образцов мембран фильтрацию проводили до тех пор, пока объем пермеата не достигал 90% от объема исходной смеси для чистых жидкостей и 50% для растворов.

В качестве значения проницаемости мембраны брали среднее из значений проницаемости измеренных после завершения периода начальной релаксации мембраны. Разброс значений, полученных в ходе одного эксперимента не превышал 5%, а разброс характеристик разных образцов, полученных в идентичных условиях не превышал 9%. Для первичной оценки проницаемости и сравнения мембран в качестве фильтруемой жидкости использовали воду. Также в работе исследовали проницаемость мембран по апротонным растворителям: НМП, ДМСО, ДМФА и ДМАА. В качестве разделяемой смеси для оценки разделительных свойств – раствор лизоцима (молекулярная масса 14 кг/моль) в воде с концентрацией 10 мг/л. Концентрацию лизоцима измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ на длине волны 280 нм.

Для определения величины молекулярного веса отсека (MWCO) использовали растворы ПЭГ с молекулярной массой 1, 2, 5 и 10 кг/моль в воде с концентрацией 1 г/л. Концентрация ПЭГ в пробах определялась по методу сухого остатка. Для этого определенное количество раствора наливали в пробирку известной массы, после чего высушивали при температуре 80°C до постоянного веса.

Производительность мембраны ( $J$ ), рассчитывали следующим образом:

$$J = \frac{m}{S\Delta t}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса пермеата (г) прошедшего через мембрану с площадью  $S$  (м<sup>2</sup>) в течение времени  $\Delta t$  (ч),  $\rho$  – плотность жидкости (г/см<sup>3</sup>). Проницаемость мембраны ( $P$ ) рассчитывали как отношение производительности мембраны ( $J$ ) к приложенному трансмембранному давлению ( $\Delta p$ ):

$$P = \frac{m}{\rho S \Delta t \Delta p}. \quad (2)$$

Задерживающая способность мембраны ( $R$ ) определяли исходя из концентрации компонента в ячейке ( $c_f$ ) и пермеате ( $c_p$ ):

$$R = \left( 1 - \frac{c_p}{c_f} \right) \times 100\%. \quad (3)$$

Измерения толщины проводились на микрометре Mitutoyo 273 Quick Step с точностью  $\pm 3$  мкм.

Исследования механических характеристик пленок проводили с помощью разрывной машины ТТ-1100 (Chemstruments, США) при комнатной температуре (25°C). Скорость перемещения траверсы составляла 3.8 см/мин. Образцы представляли собой куски пленок прямоугольной формы длиной около 40 мм и шириной 10 мм, закрепленных двумя концами между зажимами. Начальное расстояние между зажимами составляло 30 мм. Расчет напряжений вели на начальное сечение образца. Для каждой мембраны испытанию на прочность было подвергнуто не менее 5 образцов.

Для характеристики структуры и морфологии мембран был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран получали после предварительной пропитки мембран в изопропанол и последующего разламывания их в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя “Cressington 108 auto Sputter Coater” (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~0.01 мбар) наносили тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ. Определение средней толщины селективного слоя по полученным микрофотографиям проводилось с помощью программного обеспечения Gwyddion (ver. 2.53).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве первого слоя в работе были получены мембраны из 15% растворов ПАН в ДМСО. Проницаемость данных мембран по воде состав-

**Таблица 1.** Характеристики полученных в работе однослойных мембран

Образец	$h$ , мкм	$\sigma$ , МПа	MFP, нм	$r_{\max}$ , нм	$P$ , л/(м <sup>2</sup> ч атм)	$R$ , %
15% ПАН/ДМСО	110 ± 5	10.4 ± 1.6	36 ± 4	166 ± 50	220 ± 10	28
20% ПАН/ДМСО + Ацетон	130 ± 5	11.6 ± 1.2	3.9 ± 0.5	6.5 ± 0.9	15.8 ± 3.4	99

$h$  – толщина мембраны,  $\sigma$  – предел прочности, MFP – средний размер пор,  $r_{\max}$  – размер наибольшей поры,  $R$  – задерживание лизоцима.

ляла 220 л/(м<sup>2</sup> ч атм), размер пор, измеренный по методу вытеснения жидкость-жидкость составлял 36 нм. Задерживание лизоцима составляло 28%. Предел прочности при испытаниях образцов на разрыв составлял 10.4 МПа (табл. 1). Следует отметить, что размер наибольшей поры в таких образцах был существенно выше по сравнению со средним размером пор. Присутствие в мембране пор с размером в 5 раз больше среднего негативно сказывается на селективности таких мембран.

Помимо мембран из 15% раствора ПАН в ДМСО, в работе были получены мембраны из 20% раствор ПАН в смеси ДМСО/ацетон 50/50. Данный раствор использовали в работе для нанесения второго слоя, поэтому для сопоставления полученных характеристик из него были получены однослойные мембраны (табл. 1). Ацетон, является плохим растворителем ПАН. В то же время, благодаря высокой подвижности ацетон быстро удаляется из полимерной пленки при формовании, что способствует образованию более плотной структуры и узких пор. Мембраны, полученные с добавлением ацетона, имели существенно меньший средний размер пор и при этом размер наибольшей поры для таких мембран был ненамного больше величины MFP. Благодаря небольшому размеру пор, такие мембраны демонстрировали хорошее задерживание, но их проницаемость была ниже.

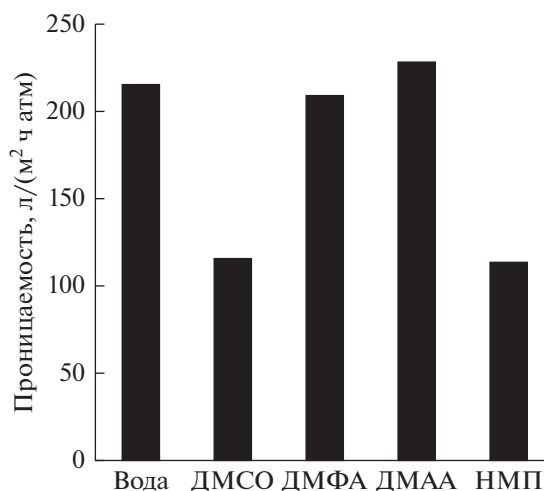
Мембраны из 15% раствора ПАН в ДМСО обрабатывали ИК-излучением при температуре 170°C в течение 5 мин для перевода материала в нерастворимую форму. После модификации средний размер пор мембран составил 35 нм, а проницаемость 216 л/(м<sup>2</sup> ч атм), что в пределах погрешности совпадает с характеристиками мембраны до обработки. Предел прочности для модифицированных образцов при испытаниях на разрыв составлял 8.7 МПа. Для модифицированной мембраны были определены значения проницаемости апротонных растворителей (рис. 1). Полученные значения хорошо коррелируют с вязкостью фильтруемых жидкостей, что вполне ожидаемо с учетом размера пор мембран. Так, наиболее вязкие растворители ДМСО и НМП демонстрируют самую низкую проницаемость, в то время как вода, ДМФА и ДМАА в 1.7–1.9 раза менее

вязкие и во столько же раз их проницаемость оказалась выше по сравнению с ДМСО и НМП.

Как и в работе [6], в результате модификации размер пор и проницаемость мембран практически не изменялась. Разница в размере пор и проницаемости мембран по сравнению с работой [6] обусловлена меньшей молекулярной массой используемого полимера, что приводит к меньшей вязкости формовочного раствора и способствует формированию более крупных пор.

Полученные результаты свидетельствуют, что модифицированные мембраны сохраняют стабильность при длительном контакте с апротонными растворителями. Это делает возможным нанесение второго слоя полимера. В случае нанесения второго слоя на сухой образец, полученные мембраны имели низкую проницаемость по воде – 0.7 л/(м<sup>2</sup> ч атм). Из этого был сделан вывод, что в процессе нанесения происходит затекание формовочного раствора в поры первого слоя, в результате чего происходит их закупоривание. Для предотвращения этого явления были рассмотрены несколько вариантов импрегнирования пор в процессе нанесения второго слоя.

При использовании воды и ПЭГ в качестве импрегнирующих агентов проницаемость мембран составила 3.5 и 4.7 л/(м<sup>2</sup> ч атм), что хоть и выше чем для неимпрегнированных мембран, од-



**Рис. 1.** Проницаемость ПАН мембраны из 15% раствора ПАН в ДМСО после ИК-модификации.

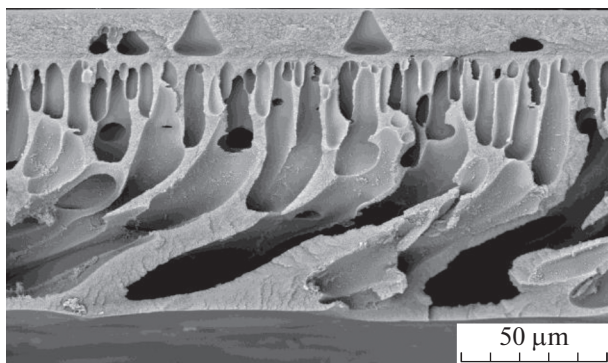


Рис. 2. СЭМ изображение бокового скола двухслойных мембран.

нако также недостаточно. Кроме того, в случае воды процесс осаждения начался еще при нанесении полимерного раствора, что привело к формированию неоднородностей на поверхности мембраны. В случае ПЭГ такого эффекта не наблюдалось, что по всей видимости связано с высокой вязкостью данного вещества.

При использовании в качестве импрегнирующего агента ДМСО проницаемость мембран составила  $17.0 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$ , а размер пор мембраны —  $3.6 \text{ нм}$ , что сопоставимо с параметрами мембраны полученной в одну стадию из раствора с ацетоном. Полученные значения выше чем в других вариантах импрегнирования. В то же время, проницаемость оказалась ниже ожидаемой с учетом меньшей толщины зазора используемой ракли. Из этого был сделан вывод, что некоторое затекание полимерного раствора второго слоя в поры все же происходит.

Для предотвращения данного эффекта в качестве импрегнирующего агента был использован деканол. Данный компонент не смешивается с ДМСО и при этом имеет высокую вязкость, которая позволяет ему удерживаться в порах мембраны в процессе нанесения. Данный компонент также не смешивается с водой, но в то же время смешивается с 1-пропанолом. Таким образом, вымывание деканола из пор происходило на стадии отмычки мембран в 1-пропанол. Деканол оказался наиболее удобным компонентом из исследованных, так как при его использовании не происходило проскальзывание полимерного раствора в процессе нанесения.

При использовании деканола в качестве импрегнирующего агента были получены двухслойные мембраны со средним размером пор MFP равным  $3.7 \text{ нм}$  и проницаемостью по воде  $38.7 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$ , что является наилучшим показателем среди рассмотренных вариантов импрегнирования пор при нанесении второго слоя. Предел прочности при испытаниях образцов на разрыв

составлял  $10.7 \text{ МПа}$  при толщине мембраны  $120 \text{ мкм}$ . Размер наибольшей поры в таких мембранах составлял  $6.5 \text{ нм}$ , что позволяет говорить о бездефектности полученной мембраны. При фильтрации растворов Лизоцима мембрана задерживала более  $99\%$  растворенного вещества. Полученные значения размеров пор и задерживающей способности хорошо согласуются с результатами, полученными при одностадийном формировании мембран из аналогичного раствора, при этом проницаемость двухслойных мембран была более чем в 2 раза выше.

Исследование полученных мембран методом сканирующей электронной микроскопии показало, что наблюдается хорошее зацепление между отдельными слоями мембраны (рис. 2). Толщина второго слоя по данным СЭМ составила  $17 \text{ мкм}$ . Можно ожидать, что дальнейшее снижение толщины верхнего слоя может позволить повысить проницаемость мембраны без потери ее разделительных свойств. Полученные мембраны имеют выраженный губчатый слой на поверхности, наличие которого снижает вероятность появления дефектов, негативно влияющих на разделительные свойства. А пальцевидные поры в подложечном слое создают минимальное сопротивление при высокой проницаемости.

Для полученной мембраны было определено значение молекулярного веса отсеечения (MWCO) с использованием растворов ПЭГ в воде (рис. 3). В результате экстраполяции полученных данных на величину задерживания равную  $90\%$  была получена оценка величины MWCO, которая составила  $1800 \text{ г/моль}$ . Такое сочетание молекулярного веса отсеечения и проницаемости сопоставимо с имеющимися в открытых источниках характеристиками ультрафильтрационных мембран с близкими значениями MWCO. Согласно [30] ультрафильтрационные мембраны из полиэфирсульфона производства Microdyn Nadir с MWCO =  $4000 \text{ г/моль}$  имеют проницаемость  $32.6 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$ . Ультрафильтрационная мембрана Alfa Laval GR95PP с MWCO  $2000 \text{ г/моль}$  имеет проницаемость  $6 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$  [31, 32]. А композиционная мембрана Desal GK с MWCO  $2000 \text{ г/моль}$  в работе [33] продемонстрировала проницаемость  $10.62 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$ .

Следует отметить, что значительная часть существующих мембран с молекулярным весом отсеечения менее  $10 \text{ кг/моль}$  изготавливаются из полиэфирсульфона и полисульфона [34–36], которые существенно уступают ПАН по своей устойчивости к органическим растворителям. А возможность обработки полученных мембран ИК-излучением, позволяет добиться их устойчивости к апротонным растворителям, что дополнительно расширяет область применения. Таким образом, полученные мембраны обладают уникальным сочетанием

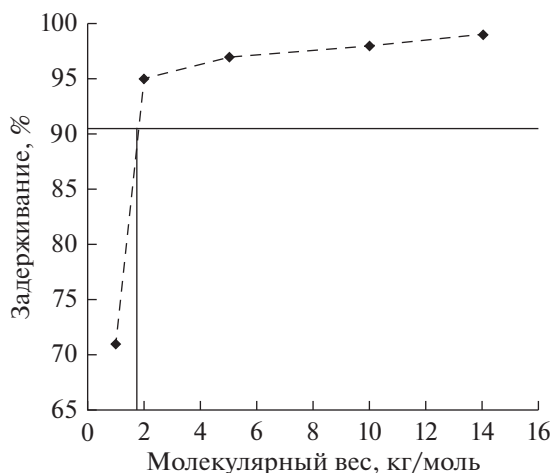


Рис. 3. Задерживание двухслойной ПАН мембраной растворенных веществ в зависимости от молекулярного веса.

нием разделительных свойств, которые сложно получить с использованием одностадийного процесса осаждения.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы был предложен новый метод послойного формирования монополимерных мембран. Разработанный метод позволяет независимо регулировать структуру и характеристики отдельных слоев мембраны для достижения высоких эксплуатационных свойств. Для получения нерастворимого подложечного слоя была использована ранее разработанная методика модификации ПАН под действием ИК-излучения. Важной особенностью модификации ИК-излучением является то, что размер пор и проницаемость мембраны не изменяется в процессе модификации.

Основная задача подложечного слоя – обеспечивать механическую прочность при сохранении высокой проницаемости. В то же время, второй слой обеспечивает разделительные свойства мембран, поэтому для получения верхнего слоя мембран необходимо использовать условия, обеспечивающие наименьший размер пор при сохранении хорошей проницаемости, что было реализовано в рамках данной работы.

Полученные мембраны имели выраженный губчатый слой на поверхности и пальцевидные поры в оставшейся части объема мембраны. Это позволило получить мембраны, сочетающие низкий молекулярный вес отсекаемого МВСО равный 1800 г/моль и неплохую проницаемость 38.7 л/(м<sup>2</sup> ч атм). Размер пор полученных мембран составил 3.7 нм. Полученное сочетание молекулярного веса отсекаемого и проницаемости превосходит характеристики коммерческих ультрафильтрационных мембран с

близкими значениями МВСО. Таким образом, мембраны продемонстрировали уникальное сочетание свойств, которое сложно получить с использованием одностадийного процесса осаждения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-79-10260, <https://rscf.ru/project/18-79-10260/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vandezande P., Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 365–405.
2. Guillen G.R., Pan Y., Li M., Hoek E.M. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. V. 50. № 7. P. 3798–3817.
3. Wang H.H., Jung J.T., Kim J.F., Kim S., Drioli E., Lee Y.M. // J. Membrane Science. 2019. V. 574. P. 44–54.
4. Garcia J.U., Iwama T., Chan E.Y., Tree D.R., Delaney K.T., Fredrickson G.H. // ACS Macro Letters. 2020. V. 9. № 11. P. 1617–1624.
5. Anokhina T.S., Ignatenko V.Y., Kostyuk A.V., Ilyin S.O., Volkov A.V., Antonov S.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 3. P. 149–158.
6. Yushkin A.A., Efimov M.N., Malakhov A.O., Karpacheva G.P., Bondarenko G.P., Marbelia L., Vankelecom I.F.J., Volkov A.V. // Reactive and Functional Polymers. 2021. V. 158. P. 104793.
7. Pérez-Manríquez L., Aburabi'e J., Neelakanda P., Peinemann K.V. // Reactive and Functional Polymers. 2015. V. 86. P. 243–247.
8. Bilyukevich A.V., Hliavitskaya T.A., Pratsenko S.A., Melnikova G.B. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 1. P. 24–35.
9. Plisko T.V., Liubimova A.S., Bilyukevich A.V., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Mikhailovskii V.Y., Melnikova G.B., Semenov K.N., Doroshkevich N.V., Kuzminova A.I. // J. Membrane Science. 2018. V. 551. P. 20–36.
10. Dibrov G., Kagramanov G., Sudin V., Grushevenko E., Yushkin A., Volkov A. // Membranes. 2020. V. 10. № 11. P. 356.
11. Lau W.J., Ismail A.F., Misdan N., Kassim M.A. // Desalination. 2012. V. 287. P. 190–199.
12. Hermans S., Mariën H., Van Goethem C., Vankelecom I.F. // Current Opinion in Chemical Engineering. 2015. V. 8. P. 45–54.
13. Li D., Wang H. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 4551–4566.
14. Li J., Hu M., Pei H., Ma X., Yan F., Dlamini D.S., Cui Z., He B., Li J., Matsuyama H. // J. Membrane Science. 2020. V. 595. P. 117547.
15. Nasef M.M., Shamsaei E., Saidi H., Ahmad A., Dahlan K.Z.M. // J. Applied Polymer Science. 2013. V. 128. № 1. P. 549–557.
16. Lv Z., Hu J., Zheng J., Zhang X., Wang L. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. № 16. P. 4726–4733.



17. *Scharnagl N., Buschatz H.* // *Desalination*. 2001. V. 139. № 1. P. 191–198.
18. *Kumar M., Shevate R., Hilke R., Peinemann K.V.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 301. P. 306–314.
19. *Tran T.D., Mori S., Suzuki M.* // *Thin Sol. Film.* 2007. V. 515. № 9. P. 4148–4152.
20. *Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.* // *Algal Res.* 2016. V. 19. P. 128–137.
21. *Guillen G.R., Pan Y., Li M., Hoek E.M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 7. P. 3798–3817.
22. *Cornelissen E.R., Van den Boomgaard T., Strathmann H.* // *Coll. Surf. A.* 1998. V. 138. № 2. P. 283–289.
23. *Lohokare H., Bhole Y., Taralkar S., Kharul U.* // *Desalination*. 2011. V. 282. P. 46–53.
24. *Klaysom C., Hermans S., Gahlaut A., Van Craenenbroeck S., Vankelecom I.F.* // *J. Membrane Science*. 2013. V. 445. P. 25–33.
25. *Lee W.H., Bae J.Y., Yushkin A., Efimov M., Jung J.T., Volkov A., Lee Y.M.* // *J. Membrane Science*. 2020. V. 613. P. 118477.
26. *Yushkin A.A., Efimov M.N., Vasilev A.A., Ivanov V.I., Bogdanova Yu.G., Dolzhevikova V.D., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., Volkov A.V.* // *Polymer Science, Series A*. 2017. V. 59. № 6. P. 880–890.
27. *Yushkin A.A., Efimov M.N., Vasilev A.A., Bogdanova Yu.G., Dolzhevikova V.D., Karpacheva G.P., Volkov A.V.* // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. № 4. P. 341–346.
28. *Renschler C.L., Sylwester A.P., Salgado L.V.* // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. № 2. P. 452–457.
29. *Chernikova E.V., Poteryaeva Z.A., Shlyakhtin A.V., Prokopov N.I., Gerval'd A.Yu., Nikolaev A.Yu., Dufлот V.R., Dubova E.A., Kostina Yu.V., Rodionov A.S., Efimov M.N., Cherevan' A.S., Bondarenkod G.N.* // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 1–2. P. 1–13.
30. *Cifuentes-Cabezas M., Carbonell-Alcaina C., Vincent-Vela M.C., Mendoza-Roca J.A., Álvarez-Blanco S.* // *Process Safety and Environmental Protection*. 2021. V. 149. P. 724–734.
31. *Cassano A., Conidi C., Ruby-Figueroa R., Castro-Muñoz R.* // *International J. Molecular Sciences*. 2018. V. 19. № 2. P. 351.
32. *Giacobbo A., Oliveira M., Duarte E.C., Mira H.M., Bernardes A.M., de Pinho M.N.* // *Separation Science and Technology*. 2013. V. 48. № 3. P. 438–444.
33. *Conidi C., Cassano A., Caiazzo F., Drioli E.* // *J. Food Engineering*. 2017. V. 195. P. 1–13.
34. *Zhao C., Xue J., Ran F., Sun S.* // *Progress in Materials Science*. 2013. V. 58. № 1. P. 76–150.
35. *Matveev D.N., Kutuzov K.A., Vasilevsky V.P.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. V. 2. № 6. P. 351–356.
36. *Bildyukevich A.V., Hliavitskaya T.A., Melnikova G.B.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. V. 2. № 5. P. 283–295.

## Formation of Multilayer Membranes from One Polymer Using IR Treatment

A. A. Yushkin<sup>1</sup>\*, A. V. Balyinin<sup>1</sup>, M. N. Efimov<sup>1</sup>, D. G. Muratov<sup>1</sup>,  
G. P. Karpacheva<sup>1</sup>, and A. V. Volkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russia*

\*e-mail: [Halex@ips.ac.ru](mailto:Halex@ips.ac.ru)

In this paper a new method of layer-by-layer formation of monopolymer membranes based on polyacrylonitrile (PAN) is proposed. The proposed approach allows independent adjustment of the structure and characteristics of individual layers of the membrane to achieve high performance characteristics. Infrared (IR) radiation was used to modify PAN, the effect of which allowed to convert the polymer into an insoluble form for the application of subsequent layers. An important feature of IR modification is that the pore size and permeability of the membranes do not change after it. This made it possible to form the individual membrane layers under different conditions. The obtained membranes had a well-defined spongy layer on the surface and finger-like pores in the other part of the membrane volume. The presence of the spongy layer on the surface reduces the probability of formation of undesirable defects, which reduce the retention capacity of the membrane. As a result, defect-free membranes that combine a low molecular weight of MWCO cutoff equal to 1800 g/mol and a fairly good for such a dense membrane permeability of 38.7 l/m<sup>2</sup>-h-atm were obtained. The pore size of the obtained membranes was 3.7 nm.

**Keywords:** PAN, IR radiation, membrane, modification, ultrafiltration

УДК 66.081.666.021.366.066

## ПАРОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ МЕМБРАНОЙ NaPM

© 2022 г. М. Г. Шалыгин<sup>а</sup>, \*, А. А. Козлова<sup>а</sup>, В. В. Тепляков<sup>а</sup><sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: mshalygin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14.03.2022 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Концентрирование низших алифатических спиртов из разбавленных водных растворов является одной из актуальных задач, решение которой требуется в том числе для использования энергии из возобновляемого сырья. Одним из перспективных процессов концентрирования спиртов является парофазный мембранный метод с применением водоселективных мембран. В работе проведено исследование транспортных и разделительных характеристик промышленной наночистотной мембраны типа NaPM, производимой АО «PM Нанотех» при разделении смесей паров воды и алифатических C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> спиртов при температуре 60°C. Данные исследования показывают существенное изменение транспортных и разделительных характеристик мембраны при ее использовании в парофазном процессе, что связано с постепенным удалением глицерина, применяемого в качестве консерванта. Полученные стабильные значения демонстрируют высокую проницаемость паров воды, на уровне коммерческих первапорационных мембран, и селективность вода/спирты в диапазоне 25–45. Результаты исследования могут помочь расширить область практического применения отечественной мембраны в процессах концентрирования спиртов из разбавленных водных растворов с применением парофазного мембранного метода.

**Ключевые слова:** мембранное разделение паров, гидрофильные мембраны, водно-спиртовые смеси, низшие алифатические спирты

**DOI:** 10.31857/S2218117222040083

### ВВЕДЕНИЕ

Низшие алифатические спирты являются перспективными компонентами жидкого топлива для двигателей внутреннего сгорания вследствие обеспечения повышения октанового числа и пониженной экологической нагрузки. В настоящее время этанол (биоэтанол), полученный в результате ферментативного брожения биомассы, уже активно применяется как добавка к моторному топливу [1, 2]. В целом, отмечается повышенный интерес к процессам получения спиртов биогенным путем, в частности, из лигноцеллюлозного сырья [3, 4]. Также спирты широко применяют в нефтехимической промышленности, например, метанол используется в качестве эффективного ингибитора гидратообразования на местах добычи газа в северных районах [5, 6]. В процессах различных отраслей промышленности промежуточные продукты являются разбавленными водно-спиртовыми растворами с содержанием целевых компонентов в диапазоне порядка 1–10 мас. % (табл. 1), что требует их выделения и концентрирования до необходимого уровня.

Традиционно для разделения водно-спиртовых растворов применяется ректификация, основным недостатком которой являются высокие энергозатраты, особенно при малом содержании спирта в исходной смеси [14]. В качестве альтернативного метода, обеспечивающего снижение энергозатрат, широко исследуется первапорация с применением спиртоселективных материалов [15, 16], среди мембран можно выделить коммерчески доступные – PERVAP 1070 и 4060, Pervat-ech, МДК, МТR 100, 200 [17–20]. Одним из ограничений для эффективного применения процесса первапорации при извлечении спиртов из водных растворов является низкая селективность мембран, особенно для пар метанол/вода и этанол/вода.

В качестве альтернативной технологии разделения разбавленных водных растворов спиртов предлагается использование парофазного мембранного метода, основанного на сочетании отгонки (либо отдувки) и последующего мембранного разделения [21, 22].

**Таблица 1.** Содержание спиртов в разбавленных водных растворах, получаемых в различных процессах

Раствор	Содержание спирта в растворе,	Процесс	Ссылка
Водно-метанольный	1–10 мас. %	Метанотрофное брожение ( <i>Methylomonas</i> ), ингибирование гидратообразования	[5, 7]
Водно-этанольный	1–8.5 мас. %	Спиртовое брожение ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> )	[8, 9]
Водно-пропанольный	До 1.4 мас. %	ИБЭ* ферментация ( <i>Clostridium Beijerinckii</i> )	[10, 11]
Водно-бутанольный	До 2.2 мас. %	АБЭ* ферментация ( <i>Clostridium Beijerinckii</i> , <i>Acetobutylicum</i> )	[12], [13]

\* АБЭ – ацетон/бутанол/этанол ферментация, ИБЭ – изопропанол/бутанол/этанол ферментация.

В отличие от первапорации, количество работ, посвященных парофазному мембранному разделению значительно меньше, тем не менее ряд исследований показал успешное применение данного метода. В работе [23] использование лабораторных спиртоселективных мембран на основе высокопроницаемых поли-1-триметилсиллил-1-пропина (ПТМСП) и поли-4-метил-2-пентина (ПМП) при парофазном разделении водно-бутанольного раствора позволило сконцентрировать бутанол с 1 до 37 мас. %.

Перенос паров через непористые полимерные мембраны, как в случае первапорации так и при парофазном мембранном разделении, осуществляется по механизму растворение-диффузия [24]. Однако, при первапорационном разделении реальных ферментационных сред зачастую наблюдается ухудшение транспортных и разделительных характеристик мембран, вследствие загрязнения мембран биосредой и сорбции различных органических компонентов [16, 25]. При парофазном мембранном разделении мембрана контактирует только с парами летучих компонентов. Согласно закону Рауля, обогащение паровой фазы органическими компонентами происходит наиболее существенно в области низких концентраций водно-спиртовых растворов. Таким образом, содержание органического компонента в паре становится сравнимым с содержанием воды, что положительно влияет на дальнейшее концентрирование с помощью мембранной стадии. Для сравнения характеристик первапорации и парофазного мембранного процесса [26] авторы использовали мембрану с тонким слоем на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), нанесенного на подложку из поливинилиденфторида (ПВДФ). По сравнению с процессом первапорации при парофазном разделении поток этанола в пермеате был выше на 10%, а фактор разделения этанол/вода – в 5 раз.

Ранее, применение водоселективных мембран рассматривалось в основном для обезвоживания спиртов методом первапорации, например, промышленными мембранами серии PERVAP™ на

основе поливинилового спирта [27, 28]. Однако, применение водоселективных мембран в парофазном мембранном методе способно обеспечить эффективное разделение разбавленных водных растворов спиртов с получением концентрата спиртов в ретентате. Существенный вклад в разделительный процесс вносит селективность разделения мембраны. В отличие от спиртоселективных мембран, водоселективные мембраны показывают большие значения селективности, что обеспечивает высокие факторы разделения мембранной стадии. Так, в работах уже было показано успешное применение водоселективных гидрофильных мембран на основе целлюлозы [29] и целлофана, и композиционной мембраны с селективным слоем из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с гидрофобными свойствами (табл. 2). Проведенные ранее эксперименты также показали, что промышленная нанофильтрационная мембрана HaPM демонстрирует селективность на уровне десятков в пользу воды при разделении смесей водно-спиртовых паров. Однако наблюдалось существенное изменение характеристик мембраны [33].

Таким образом, учитывая перспективность применения парофазного мембранного метода к данной задаче разделения поиск доступных водоселективных мембран позволит повысить эффективность выделения спиртов из их водных растворов. Настоящая работа посвящена исследованию транспортных и разделительных характеристик промышленных нанофильтрационных мембран типа HaPM, производимых АО “PM Нанотех” (г. Владимир) [34] при разделении смесей паров воды с алифатическими спиртами C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### Фазовые диаграммы водно-спиртовых растворов

Для фазовых диаграмм жидкость-пар для водных растворов метанола, этанола, пропанола и бутанола в области низких концентраций спиртов характерно положительное отклонение от закона Рауля с значительным обогащением паро-

**Таблица 2.** Парофазное разделение водно-этанольного раствора с применением водоселективных мембран при 60°C

Мембрана	Массовая доля этанола в паровой фазе, мас. %	Массовая доля этанола в пермеате, мас. %	Фактор разделения вода/спирт на мембране	Ссылка
Целлофан	48	0.32	290	[30]
Целлюлоза	46	5.3	15	[31]
ПВТМС	47	2.8	31	[32]
HaPM	60	1.7–6.2	20–90	[33]

вой фазы молекулами спиртов по сравнению с жидкой фазой (рис. 1). Составы жидкой и паровой фазы для водно-спиртовых растворов представлены в табл. 3.

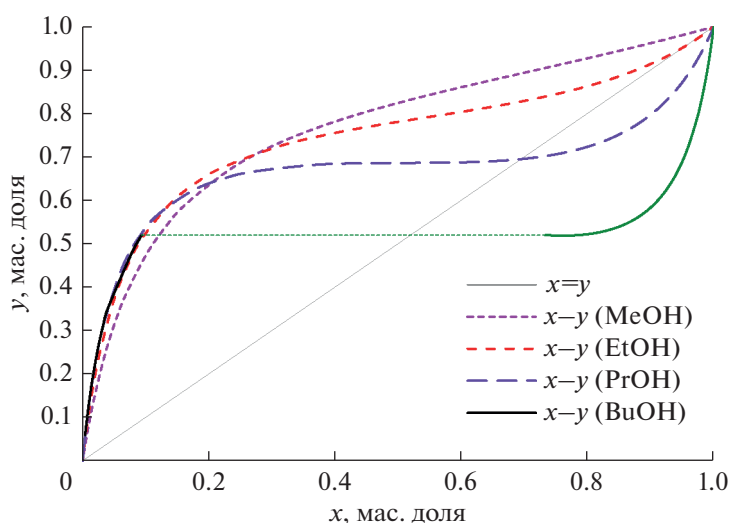
### Мембрана типа HaPM

Композиционная нанофильтрационная мембрана HaPM производства АО «PM Нанотех» (г. Владимир) [33] состоит из селективного слоя на основе полипиперазинамида, промежуточного пористого ультрафильтрационного слоя и пористой нетканой подложки. Селективный гидрофильный слой пропитан консервирующим агентом – глицерином и по своим свойствам является газоплотным (рис. 2).

### Измерение проницаемости смесей паров через мембрану

Экспериментальное изучение переноса смесей паров через образцы мембраны HaPM проводили лабораторной установке, представленной на рис. 3. Модельные водные растворы спиртов, используемые в экспериментах, имели состав, соответствующий содержанию компонентов в про-

мышленных и ферментационных смесях: метанола и этанола – около 10 мас. %, пропанола и бутанола – около 1 мас. %. Эксперименты проводили при температуре 60°C с использованием лабораторной диффузионной ячейки проточного типа, рабочая площадь образца мембраны составляла 25 см<sup>2</sup>. Для получения и подачи паров в ячейку использовали барботер, поток газа-носителя (азот) с парами циркулировал между барботером и ячейкой с расходом около 15 см<sup>3</sup>/с, что обеспечивало невысокую степень извлечения паров из потока питания для корректного определения проницаемости. Диффузионная ячейка с барботером и обвязкой были размещены в воздушном термостате (ВТ) для предотвращения возможности конденсации паров в системе. Давление над мембраной соответствовало атмосферному, давление под мембраной поддерживали в пределах 2.5–3.5 кПа за счет применения вакуумного насоса. Прошедшие через мембрану пары конденсировали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Поток паров через мембрану определяли путем взвешивания ловушки до начала и по окончании эксперимента. Анализ состава исходной жидкой водно-спиртовой смеси в барботере проводили до и после эксперимента, конденсата паров пермеа-



**Рис. 1.** Диаграмма состава жидкость-пар для водных растворов спиртов при температуре 60°C, где  $x$  – состав жидкой фазы,  $y$  – состав паровой фазы [35].

**Таблица 3.** Содержание спиртов в модельных водных растворах и в паровой фазе при 60°C

Спирт	Содержание в жидкой фазе, мас. %	Содержание в паровой фазе, мас. %
Метанол	9.3	46
Этанол	9.3	51
Пропанол	1.2	14
Бутанол	1.4	17

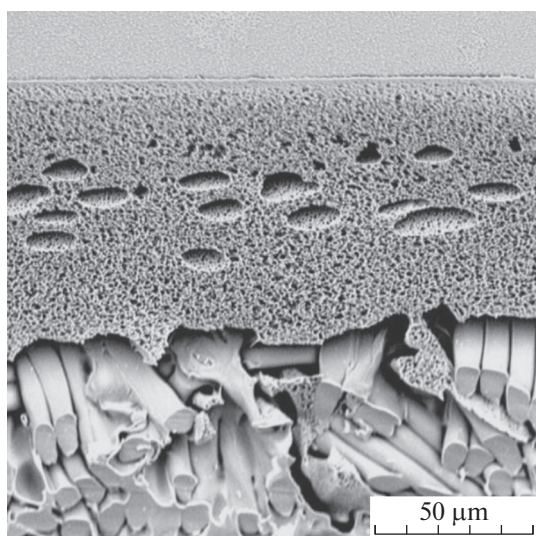
та – после эксперимента. Для анализа использовали газовый хроматограф Shimadzu GC-8A, параметры анализа были следующими: температура испарителя 150°C, колонка насадочная (1 м × 3 мм) с полимерным сорбентом Chromosorb 102, температура колонки 130–180°C (в зависимости от спирта), ток ДТП 80 мА. Эксперименты проводили периодически без использования какой-либо обработки мембраны между экспериментами.

*Обработка результатов измерений*

Проницаемость компонентов рассчитывали следующим образом:

$$Q_i = \frac{mx_i^P}{\mu_i A t (p_i^* - p_i^P)}, \tag{1}$$

где  $m$  – масса конденсата (паров пермеата) в ловушке, набранная за время эксперимента [кг],  $x_i^P$  – массовая доля компонента в пермеате,  $\mu$  – молярная масса компонента [кг/моль],  $A$  – пло-



**Рис. 2.** Микрофотография поперечного среза композиционной мембраны NaPM (предоставлена производителем).

щадь мембраны [м<sup>2</sup>],  $t$  – время эксперимента [с],  $p^*$  – среднее парциальное давление компонента над мембраной [кПа],  $p^P$  – парциальное давление компонента под мембраной [кПа].

Селективность мембраны рассчитывали следующим образом:

$$\alpha_{ij}^{M*} = \frac{Q_i}{Q_j}. \tag{2}$$

Фактор разделения паров на мембране рассчитывали следующим образом:

$$\alpha_{ij}^M = \frac{x_i^P / x_j^P}{x_i^V / x_j^V}, \tag{3}$$

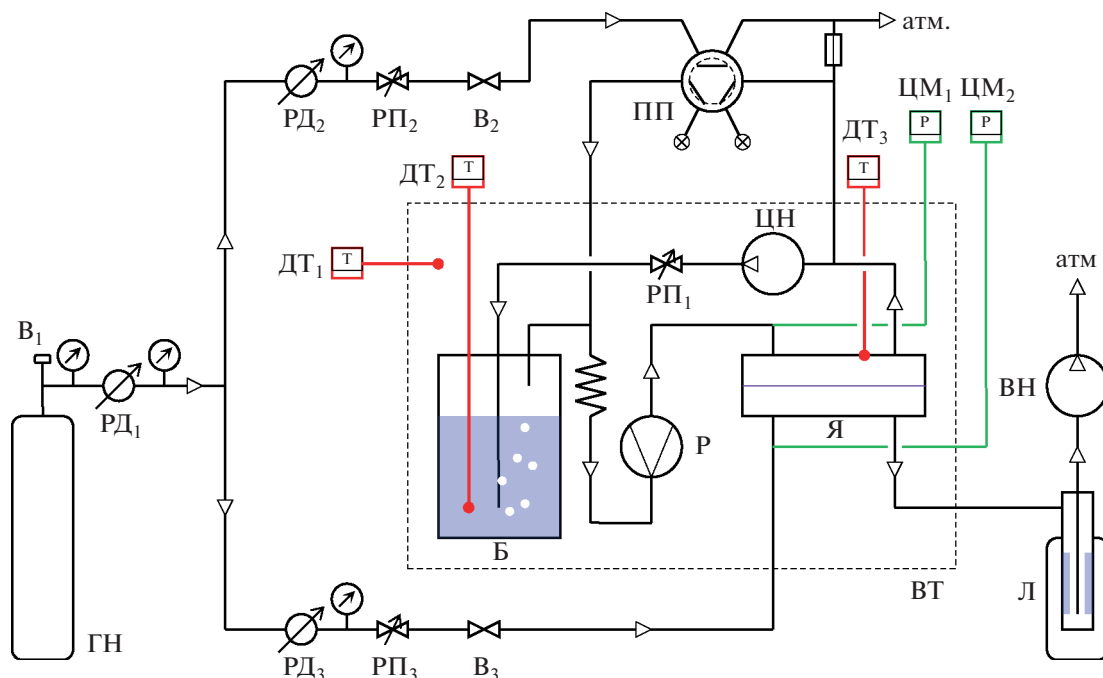
где  $x^P$  – массовая доля компонента в пермеате (конденсате),  $x^V$  – массовая доля компонента в паровой фазе.

Парциальные давления компонентов смеси в потоке питания были взяты из расчета паро-жидкостного равновесия с использованием моделей коэффициентов активности UNIQUAC/UNIFAC [35].

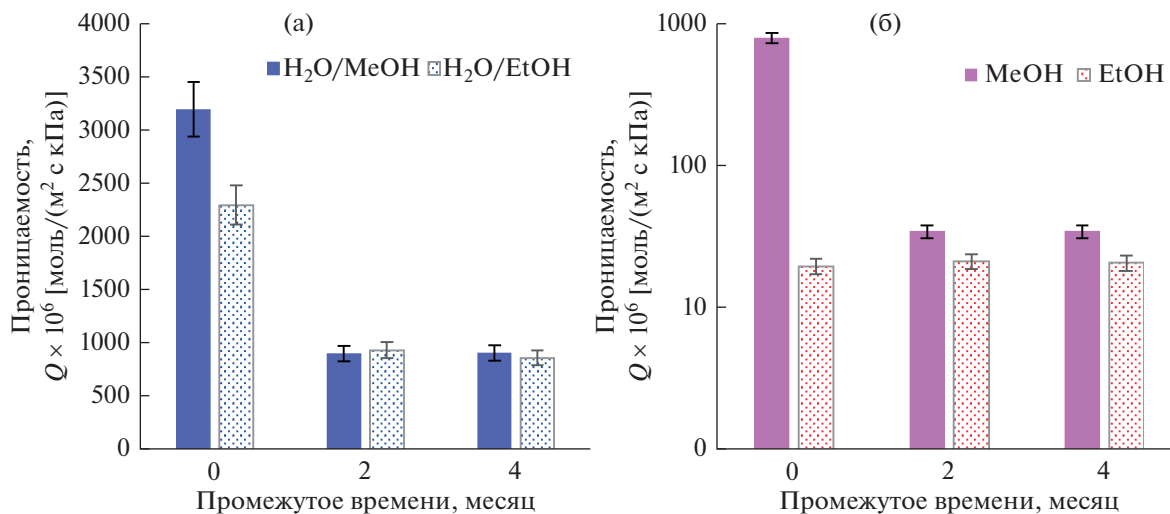
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Предварительные эксперименты показали, что промышленная нанофильтрационная мембрана NaPM демонстрирует селективность при разделении смесей водно-спиртовых паров. По данным производителя мембраны NaPM обрабатывают раствором глицерина [36, 37], для обеспечения присутствия остаточной влаги после высушивания мембраны и сохранения ее нанофильтрационных характеристик. Глицерин выполняет роль каркаса, сохраняющего нанофильтрационную структуру селективного слоя в отсутствие достаточного количества влаги. При применении мембран в водоочистке удаление глицерина происходит непосредственно в условиях процесса в течение 24 ч. Исследование влияния присутствия молекул глицерина в элементах свободного объема полимера селективного слоя на перенос паров в мембранах NaPM проводили в течении длительного времени. Изменение характеристик мембраны во времени наблюдали в ходе удаления глицерина в условиях парофазного процесса (рис. 4а, 4б). При исследовании разделения модельных смесей вода/метанол и вода/этанол было найдено, что проницаемость паров воды и метанола существенно снижается – в 3.5 и 23 раза, соответственно, а изменение проницаемости этанола было незначительным. Достижение стабильного уровня происходило приблизительно через 2 мес. (8 экспериментов).

Изменение селективных характеристик мембраны для пар вода/метанол и вода/этанол имеет противоположную тенденцию (рис. 5). При срав-



**Рис. 3.** Схема экспериментальной лабораторной установки для измерения проницаемости паров: Б – барботер, В – вентиль, ВН – вакуумный насос, ВТ – воздушный термостат, ГН – баллон с газом-носителем, ДТ – датчик температуры, Л – ловушка, ПП – переключатель потока, Р – рогаметр, РД – регулятор давления, РП – регулятор потока, ЦМ – цифровой манометр, ЦН – циркуляционный насос, Я – ячейка с мембраной.



**Рис. 4.** Исследование стабильности проницаемости паров воды (а) и паров спиртов (б) при разделении водно-метанольного и водно-этанольного раствора на промышленной мембране NaPM при 60°C.

нении начальных данных с последующими селективность вода/метанол увеличивается за счет большего падения проницаемости паров метанола по сравнению с парами воды, а селективность вода/этанол снижается за счет падения проницаемости воды.

Найденные изменения характеристик мембраны, вероятно, связаны с постепенным удалением глицерина из селективного слоя мембраны за счет повышенной температуры. После удаления глицерина происходит “высыхание” мембраны, что в большей степени влияет на проницаемость

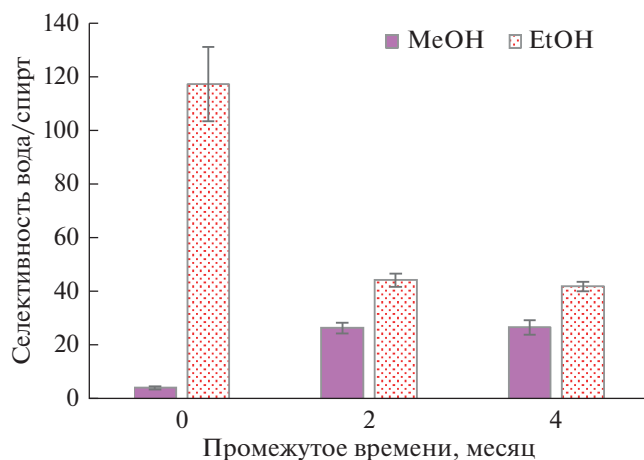


Рис. 5. Кинетика разделительных характеристик промышленной мембраны NaPM при разделении паров вода/метанол и вода/этанол при 60°C.

паров метанола и воды. Для подтверждения этого вывода мембраны были проанализированы с применением ДСК и ТГА.

Анализ мембраны методом ДСК (рис. 6а) показал наличие двух значительных эндотермических эффектов при первом нагреве: один в промежутке от 25 до 90°C, и второй в промежутке от 130 до ~265°C, состоящий из двух пиков. При повторном нагреве виден только один эндотермический эффект в промежутке от ~210 до 265°C, соответствующий второму пику при первом нагреве в этом температурном интервале.

ТГА мембраны (рис. 6б) показал незначительное (около 1.5%) плавное относительное снижение веса при нагреве до 90°C, практически постоянное значение при дальнейшем нагреве до 130°C, заметное относительное снижение веса (около 6%) в температурном интервале от 130 до 240°C и постоянное значение вплоть до температуры 320°C, выше которой начинается значительное относительное снижение веса, свидетельствующее о разложении.

Совокупность данных анализа показывает, что в температурных диапазонах первого эндотермического эффекта и первого пика второго эндотермического эффекта происходит потеря веса образца. Таким образом, учитывая информацию от производителя об обработке мембран раствором глицерина, первый эндотермический эффект можно связать с испарением остаточной воды, а первый пик второго эндотермического эффекта — с испарением глицерина. Второй пик второго эндотермического эффекта в промежутке от ~210 до 265°C можно отнести к плавлению нетканой подложки мембраны, сделанной на основе ПЭТФ (температура плавления около 260°C).

Полученные данные показывают, что в случае эксплуатации промышленных мембран NaPM в парогазовой среде при повышенных температурах необходимо учитывать изменение их транспортных свойств относительно первоначальных, а также, если требуется, предусмотреть стадию предварительной подготовки для более быстрого достижения стабильных показателей. Также важно отметить, что после такого “высыхания” мембрана теряет свои нанофильтрационные свойства и становится непригодной для эксплуатации по ее прямому назначению.

После достижения стабильных характеристик мембраны, было проведено исследование переноса паров воды в смесях с C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> алифатическими спиртами. Как можно наблюдать на рис. 7а проницаемость паров воды оставалась стабильной как в случае ее переноса в качестве индивидуального компонента, так и при переносе в смесях с исследуемыми спиртами, то есть в исследованных условиях присутствие паров спиртов не влияет на перенос паров воды.

При анализе проницаемости паров спиртов в смеси можно отметить, что самое высокое значение проницаемости наблюдалось для паров метанола (рис. 7б). Проницаемость паров этанола оказывается ниже за счет большего размера молекулы и уменьшенной диффузионной составляющей переноса, вклад которой в данном случае оказывается существеннее, чем вклад сорбционной составляющей. Проницаемость паров пропанола и бутанола становится выше относительно паров этанола в связи с менее существенным падением диффузионной составляющей при увеличении количества атомов углерода в молекуле и значительным увеличением вклада сорбционной составляющей.

Такие тренды известны при транспорте постоянных газов в непористых полимерных мембранах, где реализуется механизм растворения-диффузии, например, в [38] показано снижение диффузии с увеличением эффективного сечения диффузанта, при этом растворимость диффузанта увеличивается, и наоборот. Таким образом, высказанное утверждение имеет под собой определенную экспериментальную основу.

Поскольку проницаемость паров воды сохраняется на постоянном уровне, зависимости селективности вода/спирт от количества атомов углерода в молекуле имеют максимум (рис. 8). Для смеси вода/метанол получено наименьшее значение селективности — 25, для смеси вода/этанол наибольшее — 43. Для ряда вода/этанол, вода/пропанол и вода/бутанол наблюдается тенденция снижения селективности, для смесей вода/пропанол и вода/бутанол значения находятся на уровне около 40 и 30 соответственно.

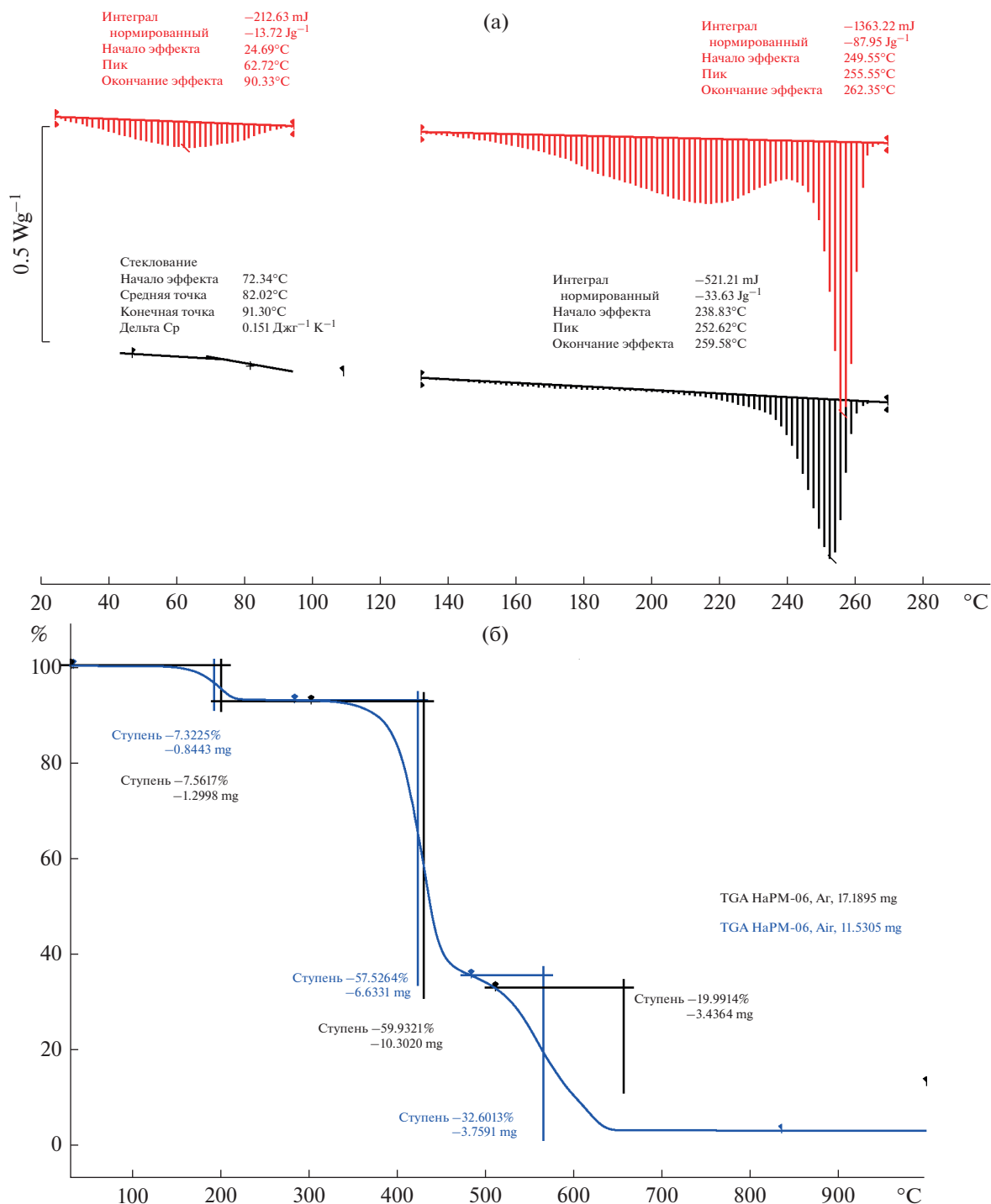


Рис. 6. Результаты анализа мембраны HaPM методами ДСК (а) и ТГА (б).

Несмотря на значительное снижение проницаемости паров воды (в 3.5 раза) относительно начального значения, стабильный уровень проницаемости остается достаточно высоким, близким к проницаемости коммерческих полимерных первапорационных водоселективных мембран (табл. 4).

Селективность вода/этанол мембраны HaPM в сравнении с Pervar™ 2201 оказывается меньше в 1.5–3 раза в зависимости от состава исходного раствора. Значения селективности мембраны Pervar™ 2201 заметно падают при снижении содержания этанола в жидкой фазе, что связано с набуханием селективного слоя на основе поливи-



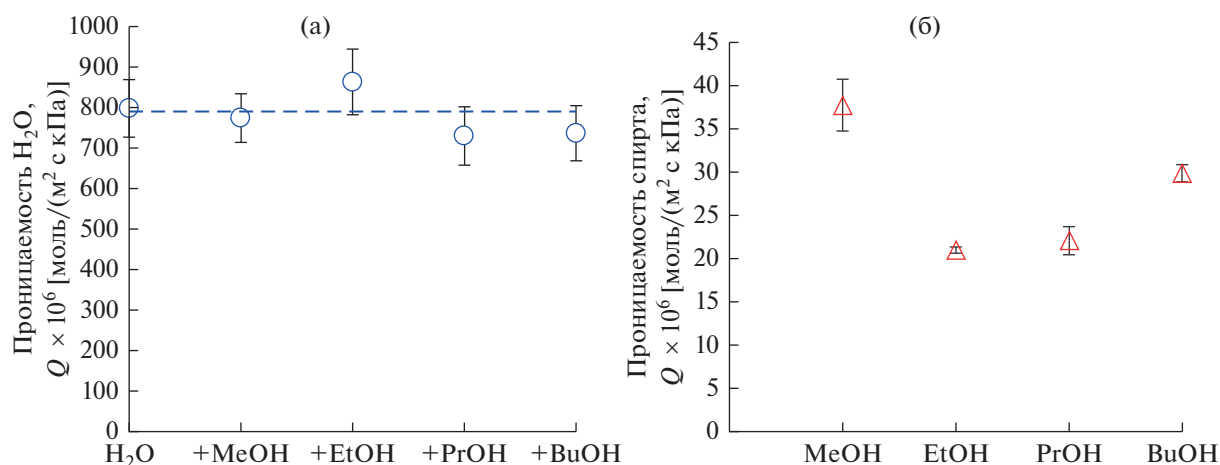


Рис. 7. Проницаемость паров воды и спиртов в водно-спиртовых смесях: (а) – проницаемость паров воды как индивидуального компонента и в бинарных смесях со спиртами; (б) – проницаемость паров спиртов в бинарных водно-спиртовых смесях.

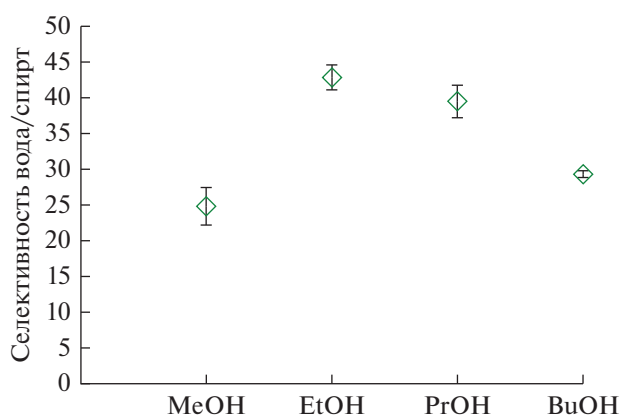


Рис. 8. Селективность промышленной мембраны NaPM при разделении паров бинарных водно-спиртовых смесей.

нилового спирта, поэтому данные мембраны обычно применяются для удаления остаточной влаги из спиртов и других органических веществ. Сравнение с мембраной Romakon™-PM 102 по-

казывает, что селективность мембраны NaPM на порядок и более уступает этой первапорационной мембране. При этом важно также отметить, что мембрана Romakon™-PM 102 имеет экстремаль-

Таблица 4. Сравнение характеристик с коммерческими первапорационными водоселективными мембранами при разделении водно-этанольного раствора при 60°C

Мембрана	Массовая доля этанола в жидкой фазе, мас. %	Массовая доля этанола в паровой фазе, мас. %	Массовая доля этанола в пермеате, мас. %	Фактор разделения вода/этанол на мембране	Проницаемость паров воды, моль/(м <sup>2</sup> с кПа)	Селективность мембраны вода/этанол	Ссылка
Pervap™ 2201	18	64*	6.3*	27*	$1.0 \times 10^{-3*}$	69*	[39]
	31	72*	7.0*	35*	$1.0 \times 10^{-3*}$	89*	
	63	81*	8.6*	46*	$0.6 \times 10^{-3*}$	120*	
Romakon™-PM 102 – при 40°C	27	70*	0.3	123	$1.3 \times 10^{-3}$	328	[40]
	27	70*	0.05	739	$0.7 \times 10^{-3}$	2134	
NaPM	9.3	51	3.5	37	$0.8 \times 10^{-3}$	43	Данная работа

\* Оценка на основе данных, представленных в источнике.

ную зависимость селективности с ярко выраженным максимумом, расположенным в области содержания этанола в жидкой фазе около 27 мас. %.

Несмотря на невысокую селективность мембраны НаРМ относительно первапорационных мембран, имеющийся уровень селективности вполне достаточен для возможности ее применения в парофазных разделительных процессах. Учитывая, что высокая селективность мембраны требуется не всегда, и выбор мембраны для конкретной задачи определяется совокупностью различных факторов, включая стоимость, доступность, устойчивость в условиях процесса, и др., проведенное исследование показывает потенциал расширения области применения отечественных промышленных мембран в новых процессах.

## ВЫВОДЫ

Данные исследования показывают существенное изменение транспортных и разделительных характеристик российской промышленной нанофильтрационной мембраны типа НаРМ во времени при ее использовании в парофазном процессе разделения водно-спиртовых смесей при температуре 60°C, что связано с постепенным удалением глицерина, применяемого в качестве консерванта.

Промышленная нанофильтрационная мембрана типа НаРМ показала высокую проницаемость паров воды, на уровне коммерческих первапорационных мембран, и селективность в диапазоне 25–45 при разделении смесей паров воды и алифатических C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> спиртов.

Результаты исследования могут помочь расширить область практического применения отечественной мембраны для процессов выделения и концентрирования спиртов из разбавленных водных растворов парофазным мембранным методом.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН. Авторы выражают благодарности АО «РМ Нанотех» за предоставленные образцы мембран, и с.н.с. Г.А. Шандрюку за проведение анализа ДСК и ТГА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang Y., Tian Z., Lan Y., Wang S., Chen H.* An overview of biofuel power generation on policies and finance environment, applied biofuels, device and performance // *J. Traf. Transport. Engineer. (English Edition)*. 2021. V. 8. №. 4. P. 534–553.

2. *Schubert T.* Production routes of advanced renewable C1 to C4 alcohols as biofuel components – a review // *Biofuels. Bioprod. Bioref.* 2020. V. 14. № 4. P. 845–878.
3. *Bojic S., Martinov M., Brcanov D., Djatkov D., Georgijevic M.* Location problem of lignocellulosic bioethanol plant – Case study of Serbia // *J. Clean. Product*. 2018. V. 172. P. 971–979.
4. *Devi A., Singh A., Bajar S., Pant D., Din Z.U.* Ethanol from lignocellulosic biomass: An in-depth analysis of pre-treatment methods, fermentation approaches and detoxification processes // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2021. V. 9. № 5. P. 105798.
5. *Шиповалов А.Н., Дудин С.М., Подорожников С.Ю., Воронин К.С.* Определение количества метанола, закачиваемого в ПХГ, для предотвращения гидратообразования // *Современные наукоемкие технологии*. 2016. № 1–3. С. 85–89.
6. *Teixeira A.M., Arinelli L., Medeiros J.L.* Recovery of thermodynamic hydrate inhibitors methanol, ethanol and MEG with supersonic separators in offshore natural gas processing // *J. Natural Gas Science and Engineering*. 2018. V. 52. P. 166–186.
7. *Patel S.K.S., Kumar V., Mardina P., Li J., Lestari R., Kalia V.C., Lee J.K.* Methanol production from simulated biogas mixtures by co-immobilized *Methylomonas methanica* and *Methylocella tundrae* // *Bioresource Technology*. 2018. V. 263. P. 25–32.
8. *Ma K., Ruan Z., Shui Z., Wang Y., Hu G., He M.* Open fermentative production of fuel ethanol from food waste by an acid-tolerant mutant strain of *Zymomonas mobilis* // *Bioresource Technology*. 2016. V. 203. P. 295–302.
9. *Sahu O.* Appropriateness of rose (*Rosa hybrida*) for bioethanol conversion with enzymatic hydrolysis: Sustainable development on green fuel production // *Energy*. 2021. V. 232. P. 120922.
10. *Wang P., Feng J., Guo L., Fasina O., Wang Y.* Engineering *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* for High Level Isopropanol-Butanol-ethanol (IBE) production from acetic acid pretreated switchgrass using the CRISPR-Cas9 system // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. V. 7. № 21. P. 18153–18164.
11. *Walther T., François J.M.* Microbial production of propanol // *Biotechnology Advances*. 2016. V. 34. № 5. P. 984–996.
12. *Zhang W.L., Liu Z.Y., Liu Z., Li F.L.* Butanol production from corncob residue using *Clostridium beijerinckii* NCIMB 8052 // *Letters in Applied Microbiology*. 2012. V. 55. № 3. P. 240–246.
13. *Karthick C., Nanthagopal K.* A comprehensive review on ecological approaches of waste to wealth strategies for production of sustainable biobutanol and its suitability in automotive applications // *Energy Conv. Manag.* 2021. V. 239. P. 114219.
14. *Vane L.M., Alvarez F.R.* Membrane-assisted vapor stripping: energy efficient hybrid distillation–vapor permeation process for alcohol–water separation //

- J. Chemical Technology and Biotechnology. 2008. V. 83. № 9. P. 1275–1287.
15. *Wyk S., Ham A.G.J., Kersten S.R.A.* Pervaporative separation and intensification of downstream recovery of acetone-butanol-ethanol (ABE) // *Chem. Engineer. Proces. – Proces. Intensif.* 2018. V. 130. P. 148–159.
  16. *Vane L.M.* A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes // *J. Chem. Tech. Biotech.* 2005. V. 80. № 6. P. 603–629.
  17. *Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov V.V.* Thermopervaporative removal of isopropanol and butanol from aqueous media using membranes based on hydrophobic polysiloxanes // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 975–982.
  18. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V.* High-selectivity polysiloxane membranes for gases and liquids separation (A review) // *Pet. Chem.* 2021.
  19. *Knozowska K., Kujawska A., Kujawa J., Kujawski W., Bryjak M., Chrzanowska E., Kujawski J.* Performance of commercial composite hydrophobic membranes applied for pervaporative reclamation of acetone, butanol, and ethanol from aqueous solutions: Binary mixtures // *Separation and Purification Technology.* 2017. V. 188. P. 512–522.
  20. *Shi G.M., Hua D., Chung T.S.* Chapter 6 – Pervaporation and Vapor Separation // In: *Membrane Separation Principles and Applications.* 2019. P. 181–231.
  21. *Vane L.M., Alvarez F.R.* Effect of membrane and process characteristics on cost and energy usage for separating alcohol–water mixtures using a hybrid vapor stripping–vapor permeation process // *Chem. Technol. Biotechnol.* 2015. V. 90. № 8. P. 1380–1390.
  22. *Hietaharju J., Kangas J., Tanskanen J.* Analysis of the permeation behavior of ethanol/water mixtures through a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane in pervaporation and vapor permeation conditions // *Separation and Purification Technology.* 2019. V. 227. P. 115738.
  23. *Yakovlev A.V., Shalygin M.G., Matson S.M., Khotimskiy V.S., Teplyakov V.V.* Separation of diluted butanol–water solutions via vapor phase by organophilic membranes based on high permeable polyacetylenes // *J. Membrane Science.* 2013. V. 434. P. 99–105.
  24. *Shalygin M.G., Kozlova A.A., Syrtsova D.A. et al.* Diffusion Transport of Water and Methanol Vapors in Polyvinyltrimethylsilane // *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 1. P. 183–189.
  25. *Shalygin M.G., Kozlova A.A., Netrusov A.I., Teplyakov V.V.* Vapor-phase membrane concentration of bioethanol and biobutanol using hydrophobic membranes based on glassy polymers // *Pet. Chem.* 2017. V. 56. P. 977–986.
  26. *Si Z., Shan H., Hu S., Cai D., Qi P.* Recovery of ethanol via vapor phase by polydimethylsiloxane membrane with excellent performance // *Chemical Engineering Research and Design.* 2018. V. 136. P. 324–333.
  27. [Электронный ресурс], <https://www.deltamem.ch/> (дата обращения: 11.03.2022).
  28. *Vane L.M.* Review: membrane materials for the removal of water from industrial solvents by pervaporation and vapor permeation // *J. Chemical Technology and Biotechnology.* 2019. V. 94. № 2. P. 343–365.
  29. *Филистович В.Б., Савицкая Т.А., Кимленко И.М., Гриншпан Д.Д., Макаревич С.Е., Тепляков В.В., Сырцова Д.А.* Новые газоразделительные мембраны на основе целлюлозы и “зеленый” метод их получения // *Журн. Белорусского государственного университета. Химия.* 2019. Т. 1. С. 66–77.
  30. *Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A. et al.* Membrane technology in bioconversion of lignocellulose to motor fuel components // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 747–762.
  31. *Козлова А.А., Шалыгин М.Г., Савицкая Т.А., Тепляков В.В.* XVI Всероссийская научная конференция (с международным участием), Мембраны 2019 // Концентрирование биоспиртов как энергоносителей с использованием композиционных мембран на основе целлюлозы. Сочи. 2019. С. 280–282.
  32. *Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A. et al.* Composite Membranes with a Polyvinyltrimethylsilane Skin Layer for Separation of Water–Alcohol Mixtures // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 949–957.
  33. *Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Netrusov A.I.* Membrane Technology in Bioconversion of Lignocellulose to Motor Fuel Components // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 747–762.
  34. [Электронный ресурс], <https://www.membranium.com/ru/catalog/nanofiltratsiya/product-ro-017/> [2019].
  35. [Электронный ресурс], <http://www.vle-calc.com/> (дата обращения: 11.03.2022).
  36. *Gao J., Chung C.S.* Influence of contaminants in glycerol/water mixtures during post-treatment on physicochemical properties and separation performance of air-dried membranes // *J. Membrane Science.* 2019. V. 572. P. 223–229.
  37. Бюллетень по техническому обслуживанию // АО РМ Нанотех. URL: [https://www.membranium.com/pdf/bto/bto\\_108.pdf](https://www.membranium.com/pdf/bto/bto_108.pdf) (дата обращения: 10.03.2022).
  38. *Malykh O.A., Golub A.Y., Teplyakov V.V.* New aspects of empirical approaches to prediction of gas permeability parameters in relation to permanent gases linear lower hydrocarbons and some toxic gases // *Adv. Coll. Int. Sci.* 2011. V. 164. P. 89–99.
  39. *Van Baelen D., Reyniers A., Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Degreve J.* Pervaporation of binary and ternary mixtures of water with methanol and/or ethanol // *Sep. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 563–580.
  40. *Sapegin D.A., Gubanova G.N., Kononova S.V., Kruchinina E.V., Saprykina N.N., Volkov A.Ya., Vylegzhanina M.E.* Characterisation of Romakon™-PM pervaporation membranes for the separation of dilute aqueous alcohol mixtures // *Sep. Pur. Tech.* 2020. V. 240. P. 116605.

## Vapor-Phase Separation of Alcohol-Water Mixtures by Industrial Nanofiltration Membrane NaRM

M. G. Shalygin<sup>1, \*</sup>, A. A. Kozlova<sup>1</sup>, and V. V. Teplyakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Leninskiy prospekt, 29, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: mshalygin@ips.ac.ru*

The concentration of lower aliphatic alcohols from dilute aqueous solutions is one of the important tasks, which is also necessary for the use of energy from renewable raw materials. One of the promising processes of alcohol concentration is the vapor-phase membrane method using water-selective membranes. The paper represent the study of the transport and separation characteristics of the industrial nanofiltration membrane NaRM produced by “RM Nanotech” JSC when separating vapor mixtures of water and aliphatic C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> alcohols at a temperature of 60°C. Results show a significant change in the transport and separation characteristics of the membrane when it is used in the vapor phase process that is associated with the gradual removal of glycerin used as a preserving agent. The obtained stable values demonstrate high water vapor permeability, compared with the level of commercial pervaporation membranes, and water/alcohols selectivity in the range 25–45. The results of the study can help expand the scope of practical application of the industrial membrane for the processes of recovery and concentration of alcohols from dilute aqueous solutions by the vapor-phase membrane method.

**Keywords:** membrane vapor separation, hydrophilic membranes, water-alcohol mixtures, lower aliphatic alcohols

УДК 547.569.4544.6.018.47-036.5544.6.018.462.42

## О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ СУЛЬФИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ИОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА, ПРИВИТОГО НА ГАММА-ОБЛУЧЕННЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2022 г. Д. В. Голубенко<sup>а, \*</sup>, В. Р. Малахова<sup>б</sup>, П. А. Юрова<sup>а</sup>, М. В. Евсюнина<sup>с</sup>, И. А. Стенина<sup>а</sup><sup>а</sup>ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия<sup>б</sup>ВШЭ, Факультет Химии, ул. Вавилова, 7, Москва, 117312 Россия<sup>с</sup>МГУ, Химический Факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: golubenkodaniel@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 02.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

В работе исследован процесс гетерогенного сульфирования полистирола в составе радиационно-привитого сополимера с поливинилиденфторидом в зависимости от времени реакции и типа сульфлирующего агента (хлорсульфоновая кислота или ее эквимолярная смесь с уксусной кислотой). Охарактеризованы степень гидратации, ионообменная емкость и ионная проводимость полученных мембран. Состав и строение материалов на различных стадиях синтеза были исследованы методами спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, ЭПР, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектральным микроанализом. Полученные материалы по величине ионной проводимости превосходят мембраны Nafion®212. Показано, что механические свойства и газопроницаемость по водороду мембраны с наибольшей ионной проводимостью (52 мСм/см при 80°C в контакте с водой) также лучше, чем у мембраны Nafion®212.

**Ключевые слова:** радиационно-прививочная полимеризация, протонная проводимость, мембраны, сульфирование

DOI: 10.31857/S2218117222040034

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из ярко выраженных тенденций современности является активное распространение технологий водородной энергетики, программы развития которой приняты большинством ведущих стран мира [1, 2]. Центральным элементом этого направления является создание топливных элементов, вырабатывающих электроэнергию из водородсодержащего топлива [3–5]. В свою очередь, основным компонентом топливных элементов, во многом определяющим их эффективность, являются полиэлектролитные мембраны [6–8]. В настоящее время в этом качестве наиболее часто используются мембраны на основе перфторсульфокислот типа Nafion® [9–11]. 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 радиационно-привитые мембраны [12–14].

Сульфирование полимеров, содержащих ароматические фрагменты, является одним из основных химических способов получения ионпроводящих мембранных материалов. Процесс сульфирования протекает посредством электрофильного замещения ароматического протона. Реакцию проводят гомогенно или гетерогенно [15]. В первом случае полимер и сульфлирующий агент находятся в растворе, и скорость реакции определяется температурой, концентрацией и природой полимера и сульфлирующего агента [16]. Для формирования мембраны очищенный сульфированный полимер отливают в виде пленки. Например, таким образом получают мембраны на основе сополимеров стирола [17, 18], полиэфирэфиркетона [19, 20], полифениленоксида [21, 22] и др. [19]. Степень гидратации и как следствие свойства таких мембран варьируют изменением степени сульфирования, причем материалы с большей степенью сульфирования имеют большее влагопоглощение и обладают большей проводимостью, но обычно более газопроницаемы и менее прочны.

При протекании реакции сульфирования в гетерогенной системе полимер может лишь набухать в растворителе. В этом случае дополнительным и часто ключевым фактором для реакции сульфирования является диффузия. Таким способом получают катионообменные смолы на основе сшитого полистирола (ПС), из которых изготавливают гетерогенные мембраны [23–25]. Также гетерогенное сульфирование используют в процессе синтеза радиационно-привитых мембран [26–29], известных мембран Neosepta® CMX на основе полимерных композитов сшитого полистирола, получаемых пастовым методом [30] и ряда других. При гетерогенном сульфировании в отличие от гомогенного нет необходимости получать раствор полимера, а также формировать пленку после стадии сульфирования, что упрощает работу со сшитыми и малорастворимыми полимерами.

Для проведения реакции сульфирования привитых сополимеров на основе полистирола почти всегда используют либо концентрированную серную кислоту при 90–100°C [29, 31], либо раствор хлорсульфоновой кислоты в хлорорганических растворителях [13, 27, 28, 32, 33]. Серная кислота нерастворима в полистироле, и поэтому в процессе сульфирования фронт прореагировавшего полимера со степенью сульфирования почти 100% продвигается вглубь пленки [34]. В свою очередь хлорсульфоновая кислота растворима в полистироле, набухшем в хлорорганических растворителях. Однако она чрезвычайно реакционноспособна, что также приводит к образованию полимера со степенью сульфирования близкой к 100%. Таким образом, для ионпроводящих мембран, получаемых гетерогенным сульфированием, степень сульфирования почти всегда близка к 100%, и такой удобный метод контроля степени гидратации, как варьирование степени сульфирования, остается недоступным.

Одним из способов уменьшения активности хлорсульфоновой кислоты является ее превращение в менее активные соединения добавлением нуклеофильных агентов, таких как третичные амины, ангидрид уксусной кислоты или уксусная кислота [35, 36]. Структуры образующихся при этом сульфлирующих агентов мало исследованы, однако в случае уксусной кислоты или ее ангидрида считается, что сульфлирующим агентом является ацетилсульфат  $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$  [35]. Насколько нам известно, ранее такие менее активные сульфлирующие агенты не были использованы для гетерогенного сульфирования полистирола с целью получения ионпроводящих материалов.

В данной работе проведено гетерогенное сульфирование полистирола, привитого на  $\gamma$ -облученную пленку поливинилиденфторида (ПВДФ), с помощью растворов в 1,2-дихлорэтано двух

сульфлирующих агентов: хлорсульфоновой кислоты и эквимольной смеси хлорсульфоновой и уксусной кислоты при комнатной температуре. Было исследовано влияние времени сульфирования на физико-химические и транспортные свойства получаемых ионпроводящих мембран.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Исходные материалы*

Пленка ПВДФ толщиной 50 мкм (производитель “GoodFellow”, Великобритания); стирол (99%, “extra pure, stabilized”, “Acros Organics”); метанол (ХИММЕД “ХЧ”);  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ХИММЕД “ХЧ”); Ar (99.993%, “Эр Ликид”); 1,2-дихлорэтан (ХИММЕД “ХЧ”); хлорсульфоновая кислота (99% “Sigma-Aldrich”); ледяная уксусная кислота (ХИММЕД “ХЧ”); HCl, NaCl, NaOH,  $\text{CaCl}_2$  (б/в) (ХИММЕД “ХЧ”), Nafion®212 (The Chemours Company FC, США).

Для очистки стирола от ингибитора его последовательно обрабатывали гидроксидом натрия, промывали водой, сушили над хлоридом кальция и перегоняли под вакуумом при 70°C при остаточном давлении 60 мм рт. ст. Вакуум создавали и поддерживали с помощью вакуумного насоса PC 3001 VARIO PRO (Vacuumbrand, Германия) с контролером давления SVC 3000.

### *Синтез привитого сополимера*

Радиационно-привитой сополимер полистирола и поливинилиденфторида (ПВДФ-п-ПС) получали по методике пост-прививочной полимеризации, состоящей из двух последовательных этапов:  $\gamma$ -облучение пленки из ПВДФ и прививка стирола на облученную пленку. Пленку из ПВДФ облучали до накопления дозы 30 кГр (источник Cs-137, активность источника составляла 1.8 Гр/мин).

Прививку стирола проводили в смеси, содержащей 70 об. % стирола, 30 об. % метанола и 1.5 г/л  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Перед синтезом через реакционную смесь продували аргон в течение 30 мин для удаления растворенного кислорода. Реакцию проводили при кипении в атмосфере аргона в течение 4 ч. После прививки пленки промывали 3 раза 1,2-дихлорэтаном в течение 1 ч для отмычки мономера и образовавшегося гомополимера ПС. Затем их дополнительно промывали водой и сушили при 80°C в течение 30 мин. Для определения количества привитого полистирола пленку взвешивали до и после прививки. Степень прививки (СП) рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{СП} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

где  $m_1$  и  $m_0$  массы образцов пленок после и до прививки стирола.

### Сульфирование

Смесь хлорсульфоновой и уксусной кислоты ( $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 1$ ) готовили непосредственно перед проведением реакции добавлением по каплям хлорсульфоновой кислоты к ледяной уксусной кислоты при охлаждении последней в ледяной бане. Сульфирование пленок в полученной смеси проводили при перемешивании на шейкере в 5 об. % растворе сульфорирующей смеси в 1,2-дихлорэтаноле в течение 1, 3, 6, 20 и 40 ч при 25°C. Для остановки реакции сульфирования в реакционную смесь добавляли метанол. Затем пленки сушили на воздухе и кондиционировали в дистиллированной воде при 80–90°C в течение нескольких часов. Сульфирование пленок хлорсульфоновой кислотой проводили аналогичным образом в 1.5 об. % растворе хлорсульфоновой кислоты в 1,2-дихлорэтаноле в течение 1 и 3 ч при 25°C. Образцы мембран, полученные сульфированием смеси  $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH}$ , обозначали как ПВДФ-Ас-Х, а сульфированные хлорсульфоновой кислотой как ПВДФ-Сл-Х, где Х это время сульфирования в часах.

### Характеризация ионпроводящих мембран

Измерение ионной проводимости ( $\sigma$ , См/см) мембран проводили с помощью импедансметра Z-1500J (Elins, Россия) в диапазоне частот  $10-5 \times 10^5$  Гц двухэлектродным методом в интервале температур 25–80°C. Для измерения мембрану закрепляли между графитными и медными электродами в ячейке из оргстекла, которую помещали в стакан с деионизированной водой. Величину ионного сопротивления при каждой температуре находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Значение ионной проводимости рассчитывали по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{l}{RS},$$

где  $l$  – толщина мембраны,  $R$  – ионное сопротивление,  $S$  – активная площадь мембраны. Толщину мембран измеряли с помощью микрометра (Links, Россия) с погрешностью измерения 1 мкм.

Влагопоглощение мембран ( $WU$ , %) определяли по потере массы образцов, уравновешенных с деионизированной водой, после высушивания при 80°C в течение 3 ч в сушильном шкафу ES-4610 (Экросхим, Россия). При определении массы влажной мембраны избыток влаги с ее поверхности убирали с помощью листов фильтровальной бумаги. Влагопоглощение рассчитывали по следующей формуле:

$$WU = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100\%,$$

где  $m_w$  и  $m_d$  массы образцов пленок до и после сушки соответственно.

Ионообменную емкость определяли по стандартной методике, описанной в [28]. Высушенный при 80°C взвешенный образец помещали в 1 М раствор хлорида натрия и перемешивали в течение 1 сут. Объем раствора подбирали таким образом, чтобы концентрация ионов натрия превосходила концентрацию протонов примерно в 100 раз. Затем концентрацию выделившихся протонов определяли титриметрически. Расчет ионообменной емкости (ИОЕ) проводили по формуле:

$$\text{ИОЕ} = \frac{c_H V_{\text{NaCl}}}{m},$$

где  $c_H$  – концентрация протонов в 1 М растворе хлорида натрия,  $V_{\text{NaCl}}$  – объем 1 М раствора хлорида натрия,  $m$  – масса сухого образца в протонной форме.

Числа гидратации (количество молекул воды на одну сульфогруппу) рассчитывали, исходя из ионообменной емкости и влагопоглощения, по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{WU}{\text{ИОЕМ}_w},$$

где  $M_w$  – молярная масса воды.

Для мембраны с наибольшей проводимостью также исследовали механические свойства и газопроницаемость по водороду для сравнения с характеристиками коммерческой мембраны Nafion®212. Механические свойства исследовали с помощью разрывной машины Tinius Olsen H5KT (США). Перед измерением образцы выдерживали на воздухе (24°C, относительная влажность 25%) в течение 24 ч. Использовали прямоугольные образцы длиной 80 мм (базовая длина – 50 мм) и шириной 10 мм, скорость растяжения 5 мм/мин. Подробное описание определения модуля Юнга и предела вынужденной эластичности описано в работе [37]. Методика определения газопроницаемости приведена в работе [38]. Перед определением газопроницаемости образцы уравновешивали в эксикаторе с постоянной относительной влажностью 95% в течение 48 ч.

### Инструментальные методы анализа состава и морфологии исследуемых материалов

Измерение ИК-Фурье спектров образцов проводили с помощью ИК-спектрометра Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на приставке Quest Specac с алмазным кристаллом (500–4000  $\text{cm}^{-1}$  спектральный диапазон, 32 скана, 2  $\text{cm}^{-1}$  разрешение). Морфологию и распределение эле-

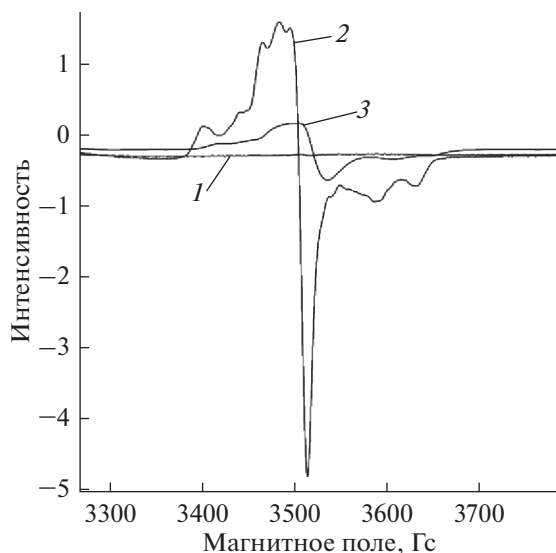


Рис. 1. Спектры ЭПР для необлученного ПВДФ (1), ПВДФ сразу после облучения (2), ПВДФ через 1 мес. после облучения (3).

ментов на сколов (поперечных сечений) мембран анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan (Чехия) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Измерение ЭПР-спектров образцов проводили на радиоспектрометре ЭПР Bruker ELEXSYS E680X (Германия) при 25°C. Содержание углерода определяли на элементном анализаторе EuroVektor EA3000.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектры были регистрировали с помощью спектрометра AVANCE II 600 (Bruker, Германия). Образцы для ЯМР-исследования готовили растворением 15 мг полимера в 1 мл дейтерированного диметилформамида ( $d_7$ -ДМФА). ПВДФ:  $\delta$  (м. д.) 3.3–3.2 (м, 1H), 2.6–2.5 (м, 0.1H).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $d_7$ -ДМФА) привитого сополимера ПВДФ-п-ПС:  $\delta$  (м. д.) 7.1 (с, 1H), 6.9–6.4 (м, 1H), 3.2–3.0 (м, 2H), 2.4 (t,  $J = 13.7$  Hz, 0.2H), 2.3–1.8 (м, 0.3H), 1.8–1.2 (м, 1H).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $d_7$ -ДМФА) образца ПВДФ-Ас-3:  $\delta$  7.7–7.4 (м, 1H), 7.3–6.9 (м, 3H), 6.9–6.3 (м, 3H), 3.2–3.0 (м, 9H), 2.5–2.3 (м, 1H), 2.2–1.2 (м, 4H).  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры остальных сульфированных сополимеров ПВДФ-п-ПС аналогичны таковому для ПВДФ-Ас-3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Общая характеристика полученных материалов

Успешное протекание радиолитического процесса в пленке ПВДФ было подтверждено с помощью ЭПР-спектроскопии (рис. 1). Так, возникающие после облучения пики в области 3400 и 3625, 3445 и 3575 Гс характерны для внутрицепочечных и концевых алкильных радикалов  $-\text{CF}_2-\text{CH}^\bullet-\text{CF}_2-$  и  $-\text{CF}_2-\text{CH}_2^\bullet$  соответственно; пероксирадикалы внутри и на конце цепи обуславливают наличие центральных пиков наибольшей интенсивности в 3465 и 3515 Гс, 3485 и 3498 Гс [39, 40]. После длительного хранения большая часть радикалов аннигилирует с образованием гидропероксидов, карбоксильных групп или иных группировок (рис. 1, 3).

Согласно увеличению массы пленки после прививки, степень прививки стирола составила  $44 \pm 2\%$ , что хорошо коррелирует с увеличением содержания углерода до 55 мас. % (табл. 1). Также после прививки толщина пленки увеличилась с 50 до 63–64 мкм. Элементный состав ПВДФ-С1-1 был исследован методом рентгеноспектрального микроанализа. Перед экспериментом мембрана была переведена в натриевую форму для подтверждения образования катионообменных функциональных групп. Согласно данным РСМА мембраны после сульфирования содержат углерод, фтор, натрий, серу и кислород (рис. 2), что подтверждает предполагаемый состав  $(\text{CF}_2\text{CH}_2)_x(\text{C}_8\text{H}_8)_y(\text{C}_8\text{H}_7-\text{SO}_3\text{Na})_z$ .

Наличие полистирола в составе материала подтверждает появление в ИК-спектре интенсивного пика в области 680–720  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующего внеплоскостным деформационным колебаниям С–Н связей в ароматическом кольце (рис. 3). После сульфирования наблюдается уменьшение интенсивности сигнала в области 680–720  $\text{cm}^{-1}$ , появление хорошо разрешенных пиков при 574, 674, 1000  $\text{cm}^{-1}$ , а также увеличение интенсивности широкого сигнала в районе 1100  $\text{cm}^{-1}$ , который перекрывается с интенсивными пиками валентных колебаний связей С–F поливинилиденфторида. Согласно [41] перечисленные новые сигналы соответствуют колебаниям полистиросульфоната.

Положение и интегральная интенсивность пиков  $^1\text{H}$  ЯМР также подтверждают предполагаемую структуру исследуемых полимеров. Так, спектр  $^1\text{H}$

Таблица 1. Содержание углерода в пленках исходного ПВДФ и привитого сополимера ПВДФ-п-ПС по данным элементного анализа

Образец	Предполагаемый состав	$C_{\text{теор}}, \%$	$C_{\text{эсп}}, \%$
ПВДФ	$[\text{CH}_2-\text{CF}_2]$	37.5	40.0
ПВДФ-п-ПС	$[\text{CH}_2\text{CF}_2]_1[\text{C}_8\text{H}_8]_{0.27 \pm 0.02}$	54.2	55.4



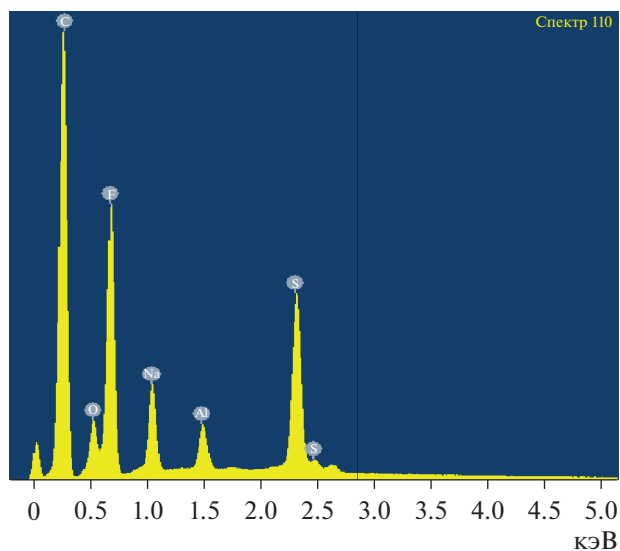


Рис. 2. Спектр РСА для образца ПВДФ-С1-1.

ЯМР, соответствующий исходной пленке ПВДФ, характеризуется наличием двух пиков с максимумами при 3.03 и 2.37 м. д., относящихся к фрагментам в полимере  $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  и  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ , возникающих за счет присоединения молекул мономера по типу голова-хвост, голова-голова или хвост-хвост [42]. Во всех спектрах также присутствуют пики, характерные для остаточных протонов растворителя (диметилформамида) и воды: 2.9, 3.0, 8.03 и 3.49 м. д. соответственно. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре сополимера ПВДФ-п-ПС появляются пики в диапазонах 7.4–6.5 и 2.2–1.4 м. д.,

характерные для ароматического кольца и метиленовых групп полистирола соответственно, что свидетельствует об появлении полистирола в составе материала. Исходя из данных ЯМР-спектроскопии и прибавки массы образца ПВДФ после прививки полистирола, была проведена количественная оценка содержания последнего в сополимере. Полученные значения удовлетворительно коррелируют: 0.28 и 0.27 молекул стирола на одну молекулу винилиденфторида, исходя из данных ЯМР и степени прививки соответственно.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр пленки ПВДФ с сульфированным полистиролом характеризуется изменениями в положении пиков, соответствующих ароматическому кольцу: происходит смещение части пиков, соответствующих сульфированной фенильной группе, в область более слабого поля за счет акцептирующего эффекта сульфогрупп, снижающих электронную плотность в ароматическом кольце.

#### Характеризация свойств мембран

Для обоих сульфорирующих агентов ионообменная емкость полученных мембранных материалов ожидаемо возрастает с увеличением времени сульфирования. Однако для хлорсульфоновой кислоты степень сульфирования растет гораздо быстрее, что подтверждает ее большую сульфорирующую активность, и достигает 90% от теоретической величины (2.35 мг-экв./г), рассчитанной исходя из степени прививки стирола (рис. 5). Для эквимольной смеси  $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH}$  скорость роста степени сульфирования замедляется после 6 ч. Вместе с ионообменной емкостью закономерно увеличиваются влагопоглощение и толщина мем-

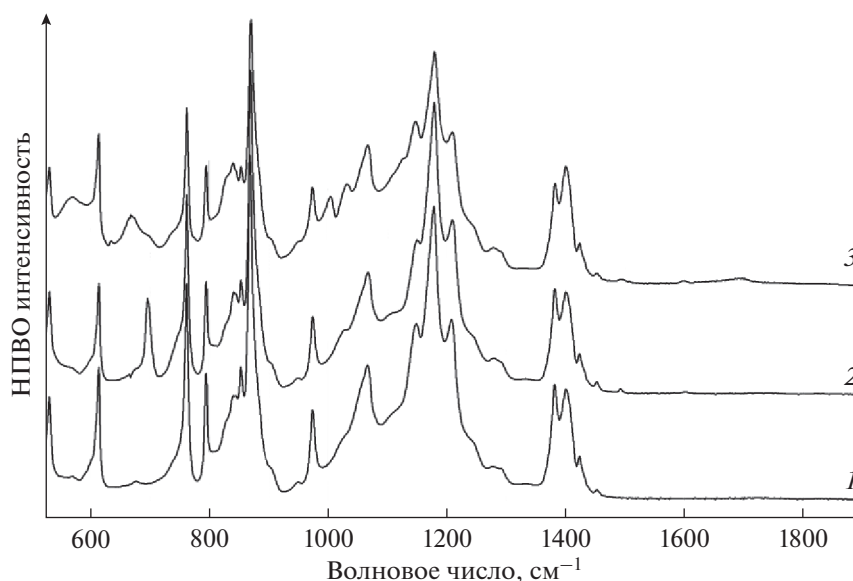


Рис. 3. НПВО ИК-Фурье спектры исходной пленки ПВДФ (1), привитого сополимера ПВДФ-п-ПС (2), мембраны ПВДФ-Ас-6 (3).

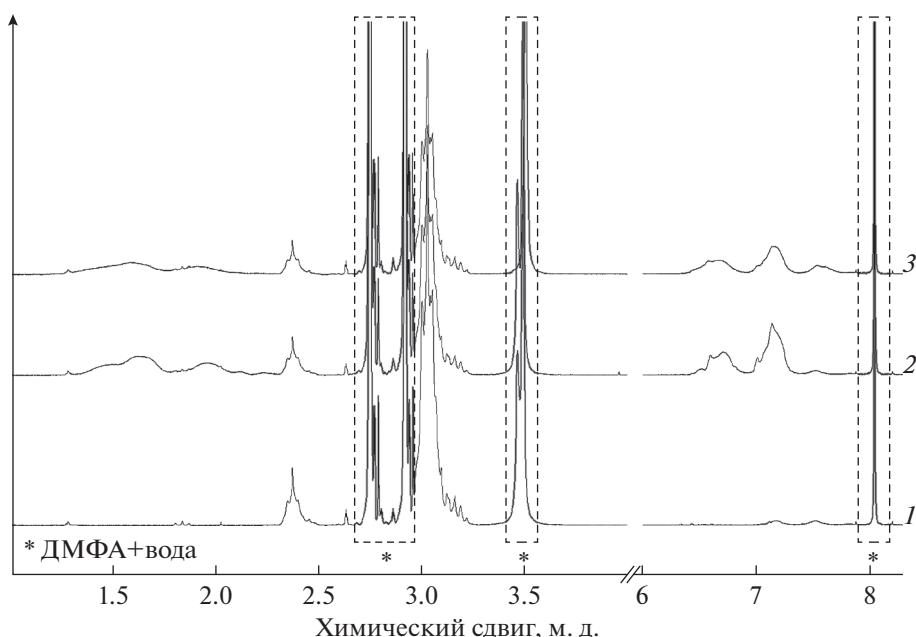


Рис. 4.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры ПВДФ (1), ПВДФ-п-ПС (2), ПВДФ-Ас-3 (3) в  $d_7$ -ДМФА.

бран (табл. 2). Однако с увеличением времени сульфирования влагопоглощение мембран растет быстрее, чем ионообменная емкость, что приводит к возрастанию степени гидратации с 4 до 20 молекул воды на одну сульфогруппу. По всей видимости, это связано с возрастанием доли гидрофильного полимера, гидратацию которого сдерживает гидрофобная матрица из ПВДФ и непрореагировавшего ПС.

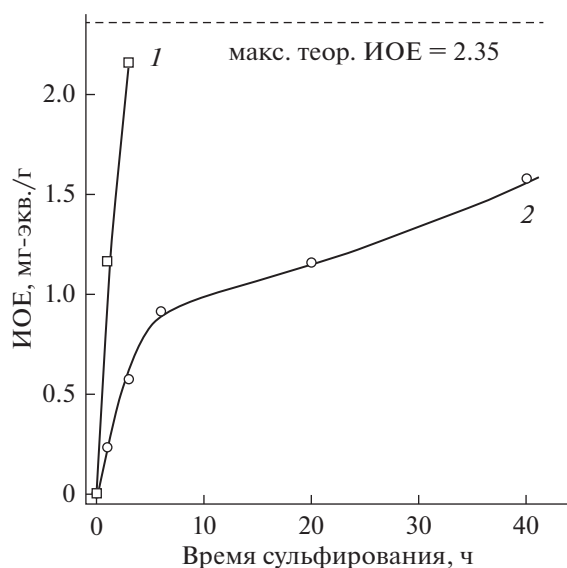


Рис. 5. Зависимость ионообменной емкости мембран, сульфированных хлорсульфоновой кислотой (1) и сульфированной смесью  $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH}$  (2), от времени сульфирования.

С ростом степени сульфирования ионная проводимость должна увеличиваться, однако в связи с явлением перколяции переход к высокой ионной проводимости носит скачкообразный характер. Ключевое различие между используемыми сульфорирующими системами, помимо скорости сульфирования, видно на зависимости проводимости от ионообменной емкости мембран (рис. 6). Для хлорсульфоновой кислоты увеличение ионной

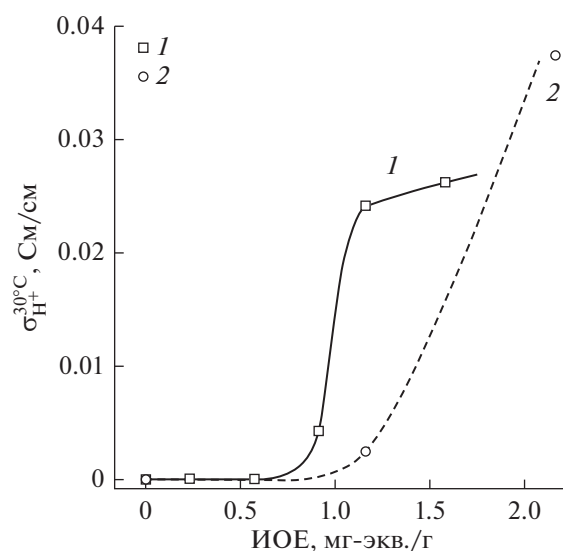


Рис. 6. Зависимость ионной проводимости от ионообменной емкости мембран, сульфированных сульфорирующей смесью  $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH}$  (1) и хлорсульфоновой кислотой (2), при  $30^\circ\text{C}$ .

**Таблица 2.** Толщина, ионообменная емкость, влагопоглощение и числа гидратации исследуемых материалов в протонной форме

Образец	Толщина*, мкм	ИОЕ, ммоль/г	Влагопоглощение*, %	$\lambda(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3\text{H})$
ПВДФ-Ас-1ч	65	0.23	1.6	3.8
ПВДФ-Ас-3ч	67	0.57	8.0	7.8
ПВДФ-Ас-6ч	68	0.91	19.8	12
ПВДФ-Ас-20ч	77	1.16	40.7	20
ПВДФ-Ас-40ч	84	1.58	64.1	23
ПВДФ-СІ-1ч	78	1.16	27.9	13
ПВДФ-СІ-3ч	93	2.16	94.6	24

\* В контакте с водой.

проводимости происходит при большей ионообменной емкости.

Для определения причины различия зависимостей проводимости от ионообменной емкости мембран при использовании разных сульфидирующих агентов было проведено исследование распределения элементов с помощью РСМА по толщине мембран (рис. 7). Стоит обратить внимание на образцы ПВДФ-СІ-1 и ПВДФ-Ас-20 (рис. 7, 2, 3), имеющие одинаковую ИОЕ и разную проводимость: в центральной части поперечного среза мембраны ПВДФ-Ас-20, сульфированной ацетилсульфатом, содержание серы и натрия, соответствующих сульфогруппам в  $\text{Na}^+$  форме, оказалось значительно выше (1.06 и 1.47 ат. %), чем таковое в образце ПВДФ-СІ-1 (0.56 и 0.63 ат. %). По всей видимости, при использовании менее активного сульфидирующего агента  $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH}$  происходит более равномерное сульфирование полистирола при одинаковой степени сульфирования. Вероятно, это связано с меньшим влиянием диффузионного фактора на процесс сульфирования в этом случае.

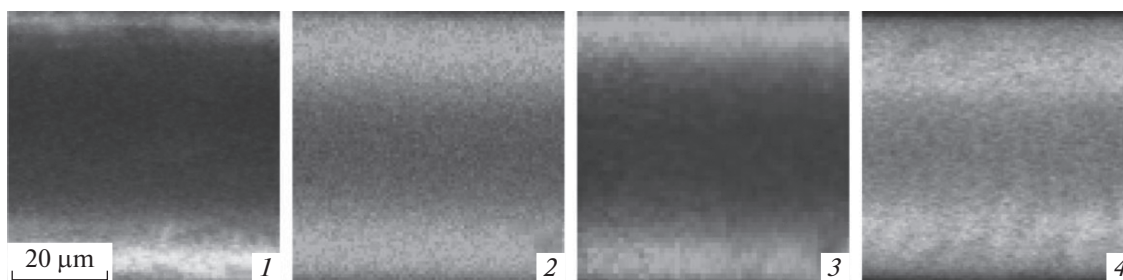
Даже после достижения максимальной степени сульфирования содержание сульфогрупп в центральной части мембраны ПВДФ-СІ-3 меньше, чем вблизи поверхности пленки (рис. 7, 4). Это связано с тем, что в полученных мембранах полистирол в процессе прививки распределяется

неравномерно — у краев его содержание значительно выше. Такое распределение привитого полимера для радиационно-привитых сополимеров хорошо известно и связывается с гетерогенным протеканием процесса прививки — продвижением ее фронта в центр пленки со временем [43, 44].

#### *Механические свойства и газопроницаемость. Сравнение с мембранами типа Nafion®212*

Для мембраны имеющей наибольшую степень сульфирования (ПВДФ-СІ-3) и исходной пленки ПВДФ были охарактеризованы механические свойства и газопроницаемость (табл. 3). Введение сульфированного привитого полистирола в пленку ПВДФ понижает модуль Юнга, предел вынужденной эластичности и прочность материала. Однако несмотря на это, перечисленные выше механические характеристики полученных мембран оказываются выше, чем для Nafion®212. По всей видимости, это связано с довольно высокой степенью кристалличности ПВДФ — 50–70% [45]. С учетом “разбавления” сульфированным полистиролом это соответствует 25–35% кристалличности полученной мембраны, в то время как для Nafion®212 этот показатель колеблется в диапазоне 14–20% [46].

Для привитых мембран основной вклад в газопроницаемость вносит перенос через сульфиро-



**Рис. 7.** Распределение серы по толщине пленки для мембран ПВДФ-Ас-1 (1), ПВДФ-Ас-20 (2), ПВДФ-СІ-1 (3) и ПВДФ-СІ-3 (4).

**Таблица 3.** Механические свойства, ионная проводимость и газопроницаемость мембран ПВДФ-Cl-3 и Nafion®212, а также исходной пленки ПВДФ

Свойство	ПВДФ-Cl-3	ПВДФ	Nafion®212
Модуль Юнга, МПа	950 ± 100	1460 ± 170	139 ± 10*
Предел вынужденной эластичности, МПа	27.3 ± 0.2	45 ± 1	6.0 ± 0.3*
Прочность, МПа	34 ± 1	38 ± 5	22.0 ± 4.0*
Деформация при разрыве, %	72 ± 3	31 ± 16	227 ± 56*
$\sigma_{H^+}^{30^\circ C}$ в воде, мСм/см	37.5	—	16.8
$\sigma_{H^+}^{80^\circ C}$ в воде, мСм/см	51.7	—	24.8
$P(H_2) \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	6 ± 1	0.2 ± 0.04	21.4 ± 0.2

\* Мембраны выдержаны при RH = 95%, измерение проведено при RH = 20% [37].

ванный гидратированный полистирол, о чем свидетельствует низкая газопроницаемость исходной пленки ПВДФ. В целом газопроницаемость мембран ПВДФ-Cl-3 в три раза меньше газопроницаемости Nafion®212. Помимо преимуществ в газопроницаемости проводимость образца ПВДФ-Cl-3 в два раза выше. Вероятно, это связано с относительно большими значениями ионообменной емкости 2.2 мг-экв./г и чисел гидратации сульфогрупп 24 H<sub>2</sub>O/—SO<sub>3</sub>H для мембраны ПВДФ-Cl-3 (для Nafion®212 эти параметры составляют 0.9 мг-экв./г и 13.8 H<sub>2</sub>O/—SO<sub>3</sub>H соответственно) [37]. Таким образом, разработанные материалы перспективны для использования в низкотемпературных топливных элементах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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, что вероятно связано с уменьшением вклада диффузии реагентов в кинетику процесса за счет уменьшения реакционной способности кислоты. Таким образом, впервые показано, что использование менее активного сульфорирующего агента для гетерогенного сульфирования позволяет настраивать степень гидратации мембран за счет контроля степени сульфирования полистирола.

Полученные ионпроводящие мембраны по величине ионной проводимости и механическим свойствам превосходят широко известные коммерческие перфторсульфокатионитовые мембраны Nafion®212 и могут рассматриваться в качестве перспективного электролита для низкотемпературных топливных элементов.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaur M., Pal K.* Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint // *J. Energy Storage*. 2019. V. 23. P. 234–249. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.020>
2. *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* Hydrogen energy: development prospects and materials // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. P. 627–643. <https://doi.org/10.1070/rcr5014>
3. *Sazali N., Salleh W.N.W., Jamaludin A.S., Razali M.N.M.* New perspectives on fuel cell technology: A brief review // *Membranes (Basel)*. 2020. V. 10. <https://doi.org/10.3390/membranes10050099>
4. *Fan L., Tu Z., Chan S.H.* Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review // *Energy Reports*. 2021. V. 7. P. 8421–8446. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.08.003>
5. *Singla M.K., Nijhawan P., Oberoi A.S.* Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. V. 28. P. 15607–15626. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12231-8>
6. *Wang Y., Ruiz Diaz D.F., Chen K.S., Wang Z., Adroher X.C.* Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells: A review // *Mater. Today*. 2020. V. 32. P. 178–203. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.005>
7. *Касьянова А.В., Руденко А.О., Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А.* Лантансодержащие протонные электролиты со структурой перовскита // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. V. 11. P. 83–109. <https://doi.org/10.1134/S221811722102005X>
8. *Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынецов И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б.* Мембранные технологии для декарбонизации // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. V. 11 P. 283–303. <https://doi.org/10.1134/S2218117221050023>

9. Zhu L.Y., Li Y.C., Liu J., He J., Wang L.Y., Du Lei J. Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications // *Pet. Sci.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.11.004>
10. Prikhno I.A., Safronova E.Y., Stenina I.A., Yurova P.A., Yaroslavtsev A.B. Dependence of the Transport Properties of Perfluorinated Sulfonated Cation-Exchange Membranes on Ion-Exchange Capacity, *Membr. Technol.* 2020. V. 2. P. 265–271. <https://doi.org/10.1134/s2517751620040095>
11. Gubler L., Scherer G.G. Trends for fuel cell membrane development // *Desalination.* 2010. V. 250. P. 1034–1037. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.101>
12. Nasef M.M., Hegazy E.S.A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 499–561. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.01.003>
13. Nasef M.M., Gürsel S.A., Karabelli D., Güven O. Radiation-grafted materials for energy conversion and energy storage applications // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 63. P. 1–41. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.05.002>
14. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. Current progress in membranes for fuel cells and reverse electrodialysis // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.001>
15. Kucera F., Jancar J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review // *Polym. Eng. Sci.* 1998. V. 3. P. 783–792.
16. Khomein P., Ketelaars W., Lap T., Liu G. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 137. P. 110471. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110471>
17. Francisco-Vieira L., Benavides R., Cuara-Diaz E., Morales-Acosta D. Styrene-co-butyl acrylate copolymers with potential application as membranes in PEM fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 12492–12499. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.181>
18. Elabd Y.A., Hickner M.A. Block copolymers for fuel cells // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 1–11. <https://doi.org/10.1021/ma101247c>
19. Raja Rafidah R.S., Rashmi W., Khalid M., Wong W.Y., Priyanka J. Recent progress in the development of aromatic polymer-based proton exchange membranes for fuel cell applications // *Polymers (Basel).* 2020. V. 12. <https://doi.org/10.3390/POLYM12051061>
20. MacKsasitorn S., Changkhamchom S., Sirivat A., Siemanond K. Sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfonated poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) membranes for vanadium redox flow batteries // *High Perform. Polym.* 2012. V. 24. P. 603–608. <https://doi.org/10.1177/0954008312446762>
21. Jeong Y.G., Seo D.W., Lim Y.D., Jin H.M., Islam Mollah M.S., Ur S.C., Pyun S.Y., Kim W.G. Synthesis and characterization of sulfonated bromo-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)-co-(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) copolymer as proton exchange membrane // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. P. 1425–1430. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.012>
22. Yang S., Gong C., Guan R., Zou H., Dai H. Sulfonated poly(phenylene oxide) membranes as promising materials for new proton exchange membranes // *Polym. Adv. Technol.* 2006. V. 17. P. 360–365. <https://doi.org/10.1002/pat.718>
23. Pitia E., Batra S., Cakmak M., Shaw M., Weiss R.A. A continuous process for manufacturing proton-exchange membranes featuring z-direction-aligned, proton-conducting particles or polymers // *Polym. Eng. Sci.* 2022. V. 62. P. 319–335. <https://doi.org/10.1002/pen.25774>
24. Weinertová K., Křivčík J., Neděla D., Stránská E., Václavíková N. Optimization of polyethylene binder for heterogeneous ion exchange membrane manufacture to improve its mechanical stability // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 46415. P. 46415. <https://doi.org/10.1002/app.46415>
25. Křivčík J., Neděla D., Weinertová K., Stránská E., Non-laminated ion-exchange membranes // *Desalin. Water Treat.* 2017. V. 75. P. 15–19. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20592>
26. Ben Youcef H., Henkensmeier D., Balog S., Scherer G.G., Gubler L. Copolymer synergistic coupling for chemical stability and improved gas barrier properties of a polymer electrolyte membrane for fuel cell applications // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. P. 7059–7068. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.208>
27. Rajput A., Khan H., Raj S.K., Kothandaraman R., Kulshrestha V. Styrene-co-DVB grafted PVDF proton exchange membranes for vanadium redox flow battery applications // *Mater. Adv.* 2020. V. 1. P. 1930–1938. <https://doi.org/10.1039/d0ma00496k>
28. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 207. P. 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.041>
29. Chalykh A.E., Tverskoy V.A., Aliev A.D., Gerasimov V.K., Nikulova U.V., Stepanenko V.Y., Khasbiullin R.R. Mechanism of Post-Radiation-Chemical Graft Polymerization of Styrene in Polyethylene // *Polymers (Basel).* 2021. V. 13. P. 2512. <https://doi.org/10.3390/polym13152512>
30. Nishimura M., Mizutani Y. Correlation between structure and properties of cation-exchange membranes prepared by the paste method // *J. Appl. Electrochem.* 1981. V. 11. P. 165–171. <https://doi.org/10.1007/BF00610976>
31. Safronova E.Y., Golubenko D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B. New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 515. P. 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.006>
32. Sproll V., Handl M., Hiesgen R., Friedrich K.A., Schmidt T.J., Gubler L. Membrane architecture with ion-conducting channels through swift heavy ion induced graft copolymerization // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 24826–24835. <https://doi.org/10.1039/c7ta07323b>

33. *Sproll V., Nagy G., Gasser U., Embs J.P., Obiols-Rabasa M., Schmidt T.J., Gubler L., Balog S.* Radiation Grafted Ion-Conducting Membranes: The Influence of Variations in Base Film Nanostructure // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 4253–4264. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00180>
34. *Kusumoto K., Mizutani Y.* New anion-exchange membrane resistant to organic fouling // *Desalination*. 1975. V. 17. P. 121–130. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)84084-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)84084-9)
35. *Angyal S.J.* Chlorosulfonic Acid: A Versatile Reagent by R. J. Cremlen, 2003. [https://doi.org/10.1071/CH00311\\_BR](https://doi.org/10.1071/CH00311_BR)
36. *Alshehri J.A., Benedetti A.M., Jones A.M.* A novel exchange method to access sulfated molecules // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72500-x>
37. *Сафронова Е.Ю., Осипов А.К., Ярославцев А.Б.* Перфторированные протонпроводящие сульфосодержащие мембраны с короткой боковой цепью Aquivion: транспортные и механические свойства // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. С. 34–41. <https://doi.org/10.1134/s2218117218010042>
38. *Stenina I.A., Yurova P.A., Titova T.S., Polovkova M.A., Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B.* The influence of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modification on the transport properties and fuel cell performance of Nafion-117 membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. P. 50644. <https://doi.org/10.1002/app.50644>
39. *Allayarov S.R., Konovalova T.A., Waterfield A., Focsan A.L., Jackson V., Craciun R., Kispert L.D., Thrasher J.S., Dixon D.A.* Low-temperature fluorination of fluoro-containing polymers. EPR studies of polyvinylidene fluoride and the copolymer of tetrafluoroethylene with ethylene // *J. Fluor. Chem.* 2006. V. 127. P. 1294–1301. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.06.011>
40. *Betz N., Petersohn E., Le Moël A.* Swift heavy ions effects in fluoropolymers: Radicals and crosslinking // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 1996. V. 116. P. 207–211. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00125-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00125-5)
41. *Shishlov N.M., Khursan S.L.* Effect of ion interactions on the IR spectrum of benzenesulfonate ion. Restoration of sulfonate ion symmetry in sodium benzenesulfonate dimer // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1123. P. 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.030>
42. *Russo S., Behari K., Chengji S., Pianca M., Barchiesi E., Moggi G.* Synthesis and microstructural characterization of low-molar-mass poly(vinylidene fluoride) // *Polymer (Guildf)*. 1993. V. 34. P. 4777–4781. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90718-P](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90718-P)
43. *Sproll V., Schmidt T.J., Gubler L.* Grafting design: A strategy to increase the performance of radiation-grafted membranes // *Polym. Int.* 2016. V. 65. P. 174–180. <https://doi.org/10.1002/pi.5041>
44. *Wallasch F., Abele M., Gubler L., Wokaun A., Müller K., Scherer G.G.* Characterization of radiation-grafted polymer films using CP/MAS NMR spectroscopy and confocal Raman microscopy // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 125. P. 3500–3508. <https://doi.org/10.1002/app.36675>
45. *Mark J.E.* Polymer data handbook, Oxford university press, 2009.
46. *Kusoglu A., Weber A.Z.* New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 987–1104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>

## Effect of Sulfonation Conditions on the Properties of Ion-Conducting Membranes Based on Polystyrene Grafted on Gamma-Irradiated Polyvinylidene Fluoride Films

D. V. Golubenko<sup>1,\*</sup>, V. R. Malakhova<sup>2</sup>, P. A. Yurova<sup>1</sup>, M. V. Evsiunina<sup>3</sup>, and I. A. Stenina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IGIC RAS, Leninsky prospect, 31, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>HSE, Faculty of Chemistry, Vavilova Street, 7, Moscow, 117312 Russia

<sup>3</sup>MSU, Faculty of Chemistry, 1-3, Leninskiye Gory, GSP-1, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: golubenkodaniel@yandex.ru

Process of heterogeneous sulfonation of a radiation-induced grafted copolymer of polystyrene and polyvinylidene fluoride depending on the reaction time and the type of sulfonating agent (chlorosulfonic acid or its equimolar mixture with acetic acid) is studied. The water uptake, ion-exchange capacity and ionic conductivity of the prepared membranes are characterized. The composition and morphology of materials at different synthesis stages were analysed by FT-IR spectroscopy, <sup>1</sup>H NMR, EPR, elemental analysis, scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray microanalysis. The ionic conductivity of the prepared materials exceeds that of Nafion®212 membranes, a benchmark electrolyte for low-temperature fuel cells. The mechanical properties and hydrogen gas permeability of the membrane with the highest ionic conductivity (52 mS/cm at 80°C in contact with water) are also better than those of the Nafion®212 membrane.

УДК 544.6.018.49

## ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ NAFION И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА

© 2022 г. Д. Ю. Воропаева<sup>а</sup>, \*, А. Б. Ярославцев<sup>а</sup>, \*\*<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: voropaeva@igic.ras.ru

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

Поступила в редакцию 01.04.2022 г.

После доработки 07.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Литиевые аккумуляторы с металлическим анодом являются перспективной заменой литий-ионных аккумуляторов 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. В данной работе получен полимерный электролит на основе катионообменной мембраны Nafion, сольватированной тройной смесью этиленкарбонат – диметилкарбонат – *N,N*-диметилацетамид, который обладает ионной проводимостью  $1.8 \text{ мСм см}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$  и окном электрохимической стабильности 4.1 В. Показано, что симметричная ячейка Li/Li стабильно циклируется в гальваностатическом режиме при плотности тока  $0.1 \text{ мА см}^{-2}$  в течение  $>350 \text{ ч}$ .

**Ключевые слова:** полимерный электролит, катионообменная мембрана, Nafion, литиевый аккумулятор, *N,N*-диметилацетамид

**DOI:** 10.31857/S2218117222040101

### ВВЕДЕНИЕ

Литиевые аккумуляторы с металлическим анодом рассматриваются в качестве перспективной замены литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой теоретической емкости лития ( $3860 \text{ мАч г}^{-1}$ ) [1]. Наиболее важной проблемой, ограничивающей их масштабное применение, является прораствание дендритов через сепаратор, пропитанный жидким электролитом [1–3]. Согласно теории пространственного заряда, к прорастванию дендритов приводят низкие числа переноса катиона лития [2, 4], таким образом, использование электролитов с униполярной проводимостью по катионам путем связывания анионов с полимерной матрицей является одним из способов предотвратить образование дендритов [5–7]. Для достижения высоких значений ионной проводимости таких электролитов их сольватируют органическими апротонными растворителями. Такие полимерные электролиты должны обладать подходящей электрохимической стабильностью, высокими числами переноса  $\text{Li}^+$ , высокой ионной проводимостью, термической стабильностью и совместимостью с электродными материалами [8, 9]. Для достижения высоких значений ионной

проводимости таких электролитов их сольватируют органическими апротонными растворителями. В большинстве случаев полярные апротонные растворители, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью (этиленкарбонат, пропиленкарбонат и др.), характеризуются и высокой динамической вязкостью, не позволяющей обеспечить быстрый ионный транспорт. Поэтому чаще всего используют смеси растворителей, содержащие компоненты с высокой диэлектрической проницаемостью и разбавители, характеризующиеся низкой динамической вязкостью, такие как диметилкарбонат, диэтилкарбонат и др. В качестве такого электролита можно рассматривать мембрану Nafion [10–14]. Однако сольватация этих мембран стандартными органическими карбонатами не обеспечивает достаточную ионную проводимость [15]. Известно, что *N,N*-диметилацетамид (ДМАА), который имеет высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 37.8$ ) и низкую вязкость ( $\eta = 1.96 \text{ мПа с}$ ) [16], применяется как стабилизирующая добавка [17, 18] или как индивидуальный растворитель в литий-ионных аккумуляторах [16, 19]. Значения литиевой проводимости мембраны Nafion, сольватированной ДМАА,

значительно превосходят таковые для стандартных карбонатных растворителей [15, 20]. Однако есть сообщения о низкой химической стабильности ДМАА в контакте с щелочными металлами [19, 21], а использование смесей ДМАА с этиленкарбонатом повышает стабильность, создавая защитную пленку, которая препятствует взаимодействию ДМАА с металлом [22]. Таким образом, целью данной работы было получить полимерный электролит на основе мембраны Nafion в Li<sup>+</sup> форме, сольватированной смесью этиленкарбоната (ЭК) – диметилкарбоната (ДМК) – *N,N*-диметилацетамида (ДМАА) и охарактеризовать его свойства для применения в литиевых аккумуляторах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембрана Nafion®-117 (DuPont) была предварительно кондиционирована в соответствии со стандартной методикой [23]. Для получения мембраны в Li<sup>+</sup> форме ее помещали в 0.1 М раствор LiOH. Промытые от щелочи пленки выдерживали в течение 12 ч под вакуумом для получения сухих образцов. Ионообменную емкость мембраны определяли методом прямого кислотно-основного титрования. Для этого предварительно взвешенную мембрану в H<sup>+</sup> форме помещали в 1.0 М раствор NaCl на 24 ч. Аликвоты раствора титровали 0.01 М NaOH. Точку эквивалентности определяли по изменению цвета универсального индикатора.

Для получения полимерного электролита сухие мембраны выдерживали в растворе ЭК-ДМК-ДМАА (V : V : V = 1 : 1 : 1) в течение 48 ч. Для приготовления раствора были использованы безводные растворители с чистотой >99%. Степень сольватации рассчитывали как отношение числа молекул растворителя к общему числу функциональных групп мембраны, первое из которых определялось по приросту массы после выдержки в растворителях, предполагая, что состав растворителя равен исходному (уравнение (1)). Все работы с полимерным электролитом проводились в сухом перчаточном боксе Vilitek VBOX СНЕМ в атмосфере аргона.

$$n = \frac{\frac{m - m_0}{m_0} \times 10^4}{\text{ИОЕ} M_{\text{р-ля}}}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса сольватированной мембраны,  $m_0$  – масса сухой мембраны, ИОЕ – ионообменная емкость мембраны (ммоль г<sup>-1</sup>),  $M_{\text{р-ля}}$  – молярная масса растворителя (г моль<sup>-1</sup>).

Дифференциальную сканирующую калориметрию сольватированной мембраны проводили на приборе NETZSCH STA 449F1 в алюминиевых тиглях в атмосфере гелия в диапазоне температур –130...+130°C со скоростью нагрева 10°C/мин.

Ионную проводимость полученных образцов исследовали методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 0...+50°C в атмосфере аргона с использованием симметричной ячейки с электродами из нержавеющей стали в диапазоне частот 10 кГц–3 МГц с амплитудой 81 мВ с использованием импедансметра Elins Z1500 PRO. Для установки и контроля необходимой температуры использовалась климатическая камера Binder MKF115. Значения ионной проводимости были рассчитаны по уравнению (2). Значения энергий активации определяли по наклону температурной зависимости ионной проводимости.

$$\sigma = \frac{l}{RS}, \quad (2)$$

где  $l$  – толщина мембраны (см),  $R$  – сопротивление (Ом),  $S$  – площадь контакта мембрана-электрод (см<sup>2</sup>).

Окно электрохимической стабильности мембраны было определено методом линейной вольтамперометрии с использованием многоканального потенциостата-гальваностата Elins P-20X8. Образец мембраны помещали между электродом из нержавеющей стали (St.St., в качестве рабочего электрода) и литиевым электродом (в качестве электрода сравнения) и собирали в корпус аккумулятора “кнопочного” типа CR2032 (Coin-type cell). Сканирование потенциала проводилось в диапазоне от 0 до 6 В (отн. Li<sup>+</sup>/Li) со скоростью развертки 1.0 мВ с<sup>-1</sup>. Гальваностатическое циклирование проводили при плотности тока 0.1 мА см<sup>-1</sup> в симметричных ячейках Li/Li “кнопочного” типа CR2032 на многоканальном потенциостате-гальваностате Elins P-20X8. Время одного цикла составляло 1 ч.

ИК спектры мембраны до и после гальваностатического циклирования регистрировали с помощью ИК спектрометра Nicolet iS5 с приставкой SpecacQuest в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне частот 4000–500 см<sup>-1</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные после сольватации полимерные электролиты представляли собой набухшую на 154% пленку толщиной ~160 мкм. Степень сольватации полученных мембран составляла 19.4 молекул растворителя на одну сульфогруппу мембраны. Температурные зависимости ионной проводимости исследованных образцов подчиняются уравнению Аррениуса и спрямляются в координатах lgσ–1000/T (рис. 1а), а при комнатной температуре ионная проводимость составляет 1.8 мСм см<sup>-1</sup>, что превосходит значения, характерные для большинства полимерных электролитов, и соответствует требованиям к электролитам в литиевых



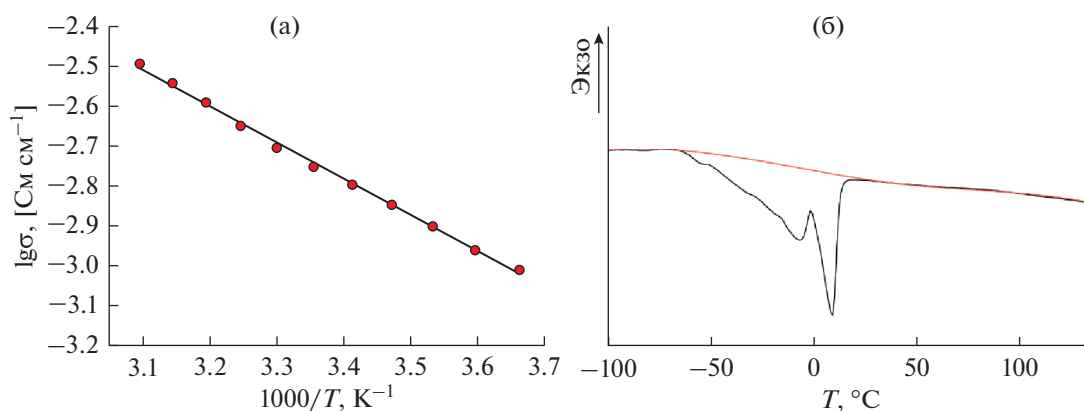


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости (а) и кривая ДСК (б) полученного полимерного электролита.

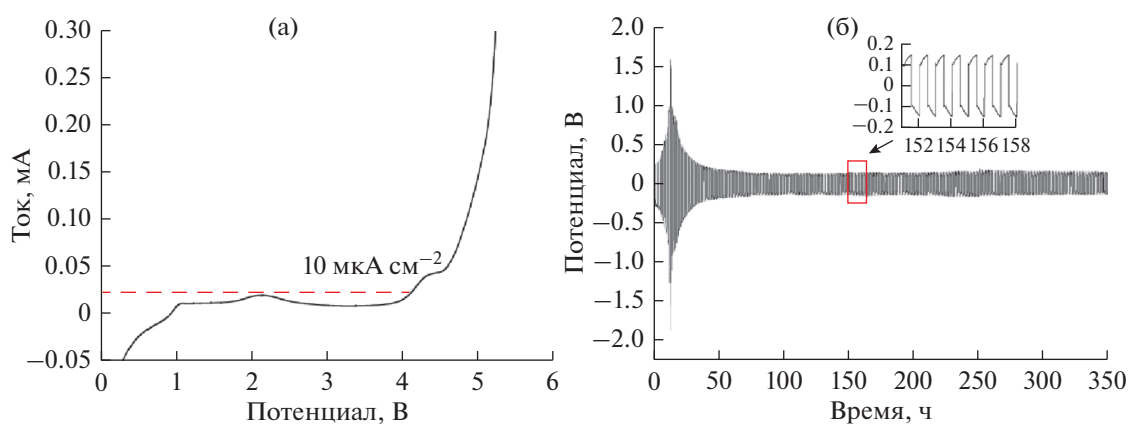


Рис. 2. (а) Вольтамперограмма SS/Li ячейки с полученным электролитом и (б) гальваностатическое циклирование симметричной ячейки Li/Li при плотности тока  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  в течение 350 ч и выборочные циклы около 150 ч.

аккумуляторах [24]. На температурной зависимости ионной проводимости не наблюдается перегибов, что означает постоянство фазового состава электролита в исследуемом температурном диапазоне. Значение энергии активации проводимости, рассчитанное из наклона прямой, составляет  $17.5 \pm 0.3 \text{ кДж моль}^{-1}$ . На кривой ДСК сольватированной мембраны наблюдается 2 эндотермических пика с началом при  $-57$  и  $-5^\circ\text{C}$  (рис. 1б), которые по данным [25] соответствуют температурам стеклования смеси и полному плавлению смеси растворителей.

Окно электрохимической стабильности полученного полимерного электролита было определено методом вольтамперометрии с линейной разверткой (рис. 2а). На кривой не наблюдается анодных пиков, а резкий рост плотности тока, соответствующий восстановлению электролита [26], обнаруживается лишь выше  $4.1 \text{ В}$  относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Это указывает на широкое окно электрохимической стабильности полученного

электролита, что обеспечивает возможность работы с большинством распространенных катодных материалов, таких как  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и др. [27–29].

Для дальнейшей оценки стабильности полученного электролита по отношению к литиевым электродам была собрана симметричная ячейка Li/Li и протестирована путем проведения гальваностатического циклирования при плотности тока  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  (рис. 2б). На первых циклах происходит повышение напряжения с максимумом  $\sim \pm 1.5 \text{ В}$ , 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  $\sim \pm 140 \text{ мВ}$ , которые сохраняются в течение  $>300 \text{ ч}$ .

Такое поведение ячейки на начальных циклах связано с частичным восстановлением растворителя и его взаимодействием с металлическим литием. По данным ИК-спектроскопии основные

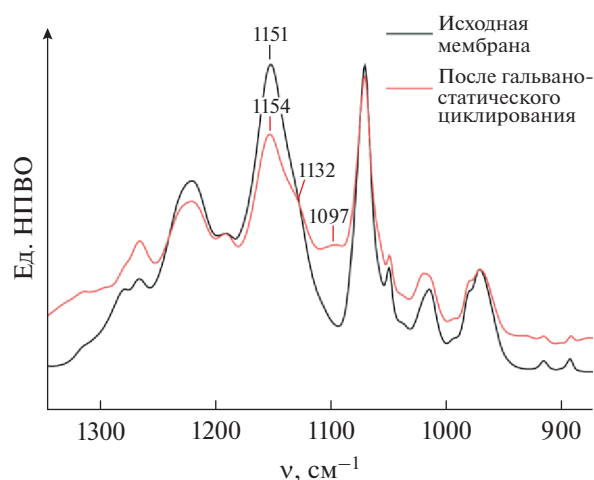


Рис. 3. ИК спектры электролита до и после гальваностатического циклирования.

изменения в спектре электролита до и после гальваностатического циклирования наблюдаются в диапазоне частот 1200–1000  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3). Так, наблюдается перераспределение интенсивности линий и появление двух новых слабозапрещенных пиков при 1132 и 1097  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям связи C–N–C и могут свидетельствовать о присутствии комплексов  $\text{Li}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n$ , образовавшихся в результате взаимодействия ДМАА с металлическим литием [21]. При долгосрочных испытаниях не наблюдалось короткого замыкания или других значительных изменений (рис. 2б), что означает возможность стабильной работы электролита в контакте с металлическим литием без прораствания дендритов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование *N,N*-диметилацетамида в качестве одного из основных компонентов растворителя позволяет получить стабильный электролит на основе мембраны Nafion, характеризующийся широким окном электрохимической стабильности, устойчивый по отношению к литиевому электроду. Полученный полимерный электролит, сольватированный смесью этиленкарбоната – диметилкарбоната – *N,N*-диметилацетамида показывает ионную проводимость 1.8 мСм  $\text{см}^{-1}$  при 25°C и окно электрохимической стабильности 4.1 В (отн. Li/Li<sup>+</sup> электрода), а симметричная ячейка Li/Li стабильно циклируется при плотности тока 0.1 мА  $\text{см}^{-2}$  в течение >350 ч.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-20229.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li H., Xu Z., Yang J., Wang J., Hirano S. // *Sustain. Energy Fuels*. 2020. V. 4. P. 5469.
2. Rao X., Lou Y., Zhong S., Wang L., Li B., Xiao Y., Peng W., Zhong X., Huang J. // *J. Electroanal. Chem.* 2021. V. 897. P. 115499.
3. Ding P., Lin Z., Guo X., Wu L., Wang Y., Guo H., Li L., Yu H. // *Mater. Today*. 2021. V. 51. P. 449.
4. Chazalviel J.-N. // *Phys. Rev. A*. 1990. V. 42 P. 7355.
5. Tu Z., Choudhury S., Zachman M.J., Wei S., Zhang K., Kourkoutis L.F., Archer L.A. // *Joule*. 2017. V. 1. P. 394.
6. Xu R., Xiao Y., Zhang R., Cheng X., Zhao C., Zhang X., Yan C., Zhang Q., Huang J. // *Adv. Mater.* 2109. V. 31. P. 1808392.
7. Chen Y., Li C., Ye D., Zhang Y., Bao H., Cheng H. // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 620. P. 118926.
8. Isken P., Winter M., Passerini S., Lex-Balducci A. // *J. Power Sources*. 2013. V. 225. P. 157.
9. Deng K., Zeng Q., Wang D., Liu Z., Qiu Z., Zhang Y., Xiao M., Meng Y. // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. P. 1557.
10. He S., Huang S., Zhao Y., Qin H., Shan Y., Hou X. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. P. 54069.
11. Istomina A.S., Yaroslavtseva T.V., Reznitskikh O.G., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V. // *Polymers (Basel)*. 2021. V. 13. P. 1150.
12. Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // *Ionics*. 2018. V. 24. P. 1685.
13. Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // *Solid State Ionics*. 2018. V. 324. P. 28.
14. Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Евщик Е.Ю., Сангинов Е.А., Попов Н.А., Бушкова О.В., Добровольский Ю.А. // *Электрохимия*. 2021. Т. 57. № 8. С. 507. (Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Evshchik E.Y., Sanginov E.A., Popov N.A., Bushkova O.V., Dobrovolsky Y.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. P. 911.)
15. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E. // *J. Memb. Sci.* 2001. V. 184. P. 257.
16. Faridi M., Naji L., Kazemifard S., Pourali N. // *Chem. Pap.* 2018. V. 72. P. 2289.
17. Xu M., Hao L., Liu Y., Li W., Xing L., Li B. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 6085.
18. Bae S.-Y., Shin W.-K., Kim D.-W. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 125. P. 497.
19. Walker W., Giordani V., Uddin J., Bryantsev V.S., Chase G.V., Addison D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 2076.
20. Voropaeva D., Novikova S., Xu T., Yaroslavtsev A. // *J. Phys. Chem. B*. 2019. V. 123. P. 10217.
21. Веденяпина М.Д., Кулова Т.Л., Кудряшова Ю.О., Скундин А.М., Малышев О.Р., Глухов Л.М. // *Журн. физической химии*. 2020. Т. 94. № 6. С. 947. (Vedenyapina M.D., Kulova T.L., Kudryashova Y.O., Skundin A.M., Malyshev O.R., Glukhov L.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. P. 1276.)

22. Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Voropaeva D., Yaroslavtsev A. // *Batteries*. 2018. V. 5. P. 11.
23. Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A. // *J. Memb. Sci.* 2002. V. 209. P. 10.
24. Ворopaева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. // *Успехи химии*. 2020. Т. 89. № 10. С. 1132. (Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89 P. 1132.)
25. Sláma I., Malá J. // *Chem. Pap.* 1988. V. 42. P. 7.
26. Li H., Shen X., Hua H., Gao J., Wen Z., Wang X., Peng L., Wu D., Zhang P., Zhao J. // *Solid State Ionics*. 2020. V. 347. P. 115246.
27. Tolganbek N., Yerkinbekova Y., Kalybekkyzy S., Bakevov Z., Mentbayeva A. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 882. P. 160774.
28. Ghosh S., Charjee U.B., Bhowmik S., Martha S.K. // *J. Energy Power Technol.* 2021. V. 4. № 1. P. 59.
29. Jiang L., Wang Q., Li K., Ping P., Jiang L., Sun J. // *Sustain. Energy Fuels*. 2018. V. 2. P. 1323.

## Polymer Electrolyte for Lithium Metal Batteries Based on Nafion and *N,N*-dimethylacetamide

D. Yu. Voropaeva<sup>1, \*</sup> and A. B. Yaroslavtsev<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 31, Leninsky Avenue, Moscow, 119991 Russia*

\**e-mail: voropaeva@igic.ras.ru*

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

Lithium metal batteries are a promising replacement for lithium-ion batteries due to their ability to achieve high energy densities. A significant issue of this type of battery is dendrite growth through the separator, which makes these batteries unsafe and limits their commercial application. In this work, a single-ion conducting polymer electrolyte based on a cation-exchange membrane Nafion solvated by a ternary mixture of ethylene carbonate – dimethyl carbonate – *N,N*-dimethylacetamide was obtained. It has an ionic conductivity of 1.8 mS cm<sup>-1</sup> at 25°C and an electrochemical stability window of 4.1 V. Li plating-stripping experiments show that the symmetrical Li|Li cell works stably at a current density of 0.1 mS cm<sup>-1</sup> for >350 h.

**Keywords:** polymer electrolyte, cation-exchange membrane, Nafion, lithium metal battery, *N,N*-dimethylacetamide

## К 75-ЛЕТИЮ ЗАБОЛОЦКОГО ВИКТОРА ИВАНОВИЧА

DOI: 10.31857/S2218117222040125



8 мая 2022 года исполнилось 75 лет члену редакционной коллегии журнала «Мембраны и мембранные технологии» Заболоцкому Виктору Ивановичу.

Виктор Иванович является профессором и заведующим кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», директором НИИ Мембран Кубанского государственного университета, заслуженным деятелем науки РФ, заслуженным работником высшей школы РФ, заслуженным изобретателем РФ, заслуженным деятелем науки Кубани, председателем диссертационного Совета Д212.101.10.

Трудовая деятельность Виктора Ивановича началась в 1970 году после окончания с отличием химического факультета Дальневосточного государственного университета (г. Владивосток).

Аспирантуру он закончил в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета, где блестяще защитил диссертацию в 1973 году. С 1973 г. по настоящее время Виктор Иванович работает в Кубанском госуниверситете, пройдя путь от научного сотрудника до проректора по науке

этого университета и заведующего кафедрой физической химии. Ученую степень доктора химических наук он получил в 1987 г. после защиты диссертации в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина.

В.И. Заболоцкий сделал огромный вклад в развитие научных представлений о закономерностях транспорта ионов в системах с ионообменными мембранами. Им разработана теория запредельного состояния ионообменных мембран, развита концепция обобщенной проводимости для описания процессов переноса в микрогетерогенных мембранах, создана теория диссоциации воды в электромембранных системах. Введены в практику электродиализа новые негидродинамические приемы роста массопереноса в разбавленных растворах, что позволило существенно расширить область применения электродиализа. Под руководством В.И. Заболоцкого впервые в мировой практике разработана электромембранная технология безреагентного получения деионизованной и сверхчистой воды непосредственно из водопроводной воды. Водоочистные установки различной производительности внедрены на предприятиях химической промышленности, теплоэнергетики, электронной промышленности, в областных и краевых больницах, в производстве сверхпрочных полиамидных волокон, высококачественных алкогольных и безалкогольных напитков, при получении питьевой воды высшей категории качества.

Виктор Иванович является автором более 500 публикаций в рецензируемых российских и международных изданиях; на его счету более полусотни патентов и авторских свидетельств на изобретения и одна монография. Под его руководством защищено более 20 кандидатских диссертаций и 3 докторских. Каждый год мембранное сообщество с удовольствием встречается на организуемой им международной конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», проводимой.

Редколлегия журнала от всей души поздравляет Виктора Ивановича с этим замечательным юбилеем и желает ему новых творческих успехов на поприще мембранной электрохимии.