

СОДЕРЖАНИЕ

Том 12, номер 5, 2022

Экспериментальное и теоретическое исследование влияния природы противоиона на электроосмотический перенос воды в сульфокатионитовых мембранах <i>И. В. Фалина, Н. А. Кононенко, С. А. Шкирская, О. А. Демина, Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин, М. В. Грицай</i>	323
Сорбционные и газотранспортные характеристики полиимидов на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамина <i>А. Ю. Алентьев, В. Е. Рыжих, Р. Ю. Никифоров, Д. А. Безгин, С. В. Чирков, Н. А. Белов, А. М. Орлова, А. А. Кузнецов</i>	333
Коагуляция и ультрафильтрация: гибридный процесс очистки отработанных моторных масел <i>С. В. Федосов, А. В. Маркелов, А. В. Соколов, Ю. П. Осадчий</i>	341
Теоретическое и экспериментальное исследование нейтрализационного диализа эквимольной смеси фенилаланина и минеральной соли при ее различной концентрации <i>М. В. Порожный, А. Э. Козмай, А. А. Мареев, В. В. Гиль</i>	351
Получение и исследование анионообменных мембран, модифицированных сульфированным полианилином <i>Н. В. Лоза, К. А. Таран, К. А. Кутенко</i>	365
Транспортные свойства ультрафильтрационных мембран на основе композитов сополиимид/наноалмазы <i>А. Ю. Пулялина, Н. С. Тянь, И. И. Файков, Г. А. Полоцкая, В. А. Ростовцева</i>	375
Осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования электродиализатора при переработке разбавленных имитатов пластовых вод <i>Д. Ю. Бутыльский, В. А. Троицкий, А. С. Скударнова, М. В. Шарафан</i>	384
Биполярная мембрана с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации молекул воды: получение, электрохимические свойства и применение <i>Н. В. Ковалев, Т. В. Карпенко, И. П. Аверьянов, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий</i>	396

Contents

Vol. 12, No. 5, 2022

Influence of Counterion Nature on Water Electroosmotic Transport in Cation-Exchange Membranes: Experiment and Theory <i>I. V. Falina, N. A. Kononenko, S. A. Shkirskeya, O. A. Demina, Yu. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, and M. V. Gritsay</i>	323
Sorption and Gas Transport Characteristics of Polyimides Based on a Mixture of Diethyl Toluene Diamine Isomers <i>A. Yu. Alentiev, V. E. Ryzhikh, R. Yu. Nikiforov, D. A. Bezgin, S. V. Chirkov, N. A. Belov, A. M. Orlova, and A. A. Kuznetsov</i>	333
Coagulation and Ultrafiltration: a Hybrid Process for Cleaning Used Engine Oils <i>S. V. Fedosov, A. V. Markelov, A. V. Sokolov, and Y. P. Osadchy</i>	341
Theoretical and Experimental Study of Neutralization Dialysis of Phenylalanine and Mineral Salt Equimolar Mixture at Its Different Concentrations <i>M. V. Porozhnyy, A. E. Kozmai, A. A. Mareev, and V. V. Gil</i>	351
Preparation and Study of Anion Exchange Membranes Modified by Sulfonated Polyaniline <i>N. V. Loza, K. A. Taran, and N. A. Kutenko</i>	365
Transport Properties of Ultrafiltration Membranes Based on Copolyimide/Nanodiamond Composites <i>A. Yu. Pulyalina, N. S. Tyan, I. I. Faykov, G. A. Polotskaya, and V. A. Rostovtseva</i>	375
Scaling on the Surface of MA-41P Anion-Exchange Membrane in the Concentration Chamber of Electrodialyzer During Processing of Stratal Water Imitates <i>D. Yu. Butylskii, V. A. Troitskiy, A. S. Skudarnova, and M. V. Sharafan</i>	384
Bipolar Membrane with Phosphoric Acid Catalyst for the Water Molecules Dissociation Reaction: Preparation, Electrochemical Properties and Application <i>N. V. Kovalev, T. V. Karpenko, I. P. Averyanov, N. V. Sheldeshov, and V. I. Zabolotsky</i>	396

УДК 544.6.076.342,544.726

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ВОДЫ В СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАНАХ

© 2022 г. И. В. Фалина^{а, *}, Н. А. Кононенко^а, С. А. Шкирская^а, О. А. Демина^а,
Ю. М. Вольфкович^б, В. Е. Сосенкин^б, М. В. Грицай^а

^аФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: irina_falina@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Впервые в рамках капиллярной модели на основании данных эталонной контактной порометрии и мембранной кондуктометрии рассчитано число переноса свободного растворителя в перфорированной мембране МФ-4СК в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты. Обсуждены причины изменения структурных характеристик и удельной электропроводности при изменении природы противоиона. С использованием экспериментальных данных по числам переноса воды в растворах электролитов различной природы выполнена оценка доли сквозных мезопор в гомогенной и гетерогенной сульфокатионитовых мембранах, соответственно, МФ-4СК и МК-40.

Ключевые слова: сульфокатионитовая мембрана, электроосмотическая проницаемость, капиллярная модель, распределение пор по радиусам, электропроводность

DOI: 10.31857/S2218117222050042

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее внимание уделяется проблемам создания замкнутых водооборотных циклов и разработки технологий с нулевыми жидкими стоками (ZLD технологии), к которым относятся как традиционные методы концентрирования сточных вод, такие как упаривание раствора и обратный осмос, а также динамично развивающиеся мембранные методы, например, мембранная дистилляция, прямой осмос и электродиализ [1], которые находят свое применение в составе гибридных и многостадийных установок [2, 3]. Широкое использование электродиализа для концентрирования растворов электролитов ограничивается в первую очередь себестоимостью технологии, применение которой является оправданным в случае извлечения ценных компонентов. Кроме того, к мембранам для электродиализа предъявляются особые требования. В случае переработки растворов сложных составов ключевую роль в эффективности процесса играет специфическая селективность мембран по отношению к определенному сорту ионов. Для получения концентратов из растворов индивидуальных веществ, основным негативным фактором является перенос растворителя через

ионообменные мембраны. Поток растворителя складывается из электроосмотического и осмотического потоков, причем влияние последнего пренебрежимо мало [4–6]. В качестве количественной характеристики электроосмотического переноса через мембрану используют динамическое число гидратации иона [7, 8] или число переноса воды [9], которое включает в себя связанную воду, входящую в состав первичной и вторичной гидратных оболочек, а также свободную воду, переносимую по механизму прокачивания [10, 11].

В большинстве работ представлены результаты определения электроосмотического переноса растворителя для мембранной пары непосредственно из экспериментов по электродиализу [5]. В таком случае измеряемое значение числа переноса воды или динамического числа гидратации представляет собой сумму индивидуальных характеристик мембран при допущении, что число переноса коионов стремится к нулю, и электроосмотический поток с коионом отсутствует. В то же время определение электроосмотических характеристик для индивидуальных мембран открывает возможность оптимизации структуры отдельной мембраны на стадии ее получения, а также прогнозирования характеристик электродиализного аппарата при его разработке. Однако

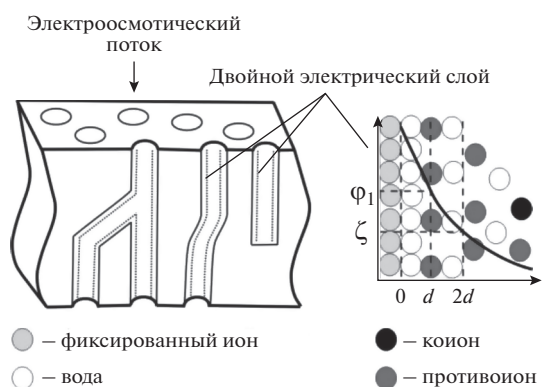


Рис. 1. Схематическое представление мембраны в рамках капиллярной модели.

в данном случае также, как правило, пренебрегают переносом воды с коионом. Экспериментальное определение электроосмотической проницаемости индивидуальных материалов заключается в определении объема воды (высоты уровня жидкости, массы и т.д.), перенесенного при протекании через систему определенного количества электричества [12, 13]. Указанные эксперименты являются трудоемкими, поэтому важным является теоретический расчет электроосмотической проницаемости отдельных ионообменных мембран [14–19]. Для этого эффективным инструментом является неравновесная термодинамика, которая описывает взаимосвязь между потоками и вызывающими их силами через параметры непрерывной проводящей среды [14–16]. Однако рассмотрение ионообменных мембран как микронеоднородных материалов позволяет раскрыть особенности влияния структурной организации на транспортные характеристики мембран [18, 19], что открывает возможность к направленному изменению свойств материала. Кроме того, хорошо известно, что структура мембраны оказывает определяющее влияние на величину электроосмотического потока.

Формирование пор и каналов в ионообменной мембране обусловлено гидратацией ионогенных групп, в связи с чем модельное описание их геометрии является затруднительным. Одним из распространенных методов учета сложной геометрии системы является использование фактора извилистости пор, впервые предложенного в работе [20]. В таком случае набухшую мембрану можно представить в виде системы сквозных капилляров, часть из которых является тупиковыми (недоступными для транспорта) и разветвленными. Так, с использованием капиллярной модели можно рассчитать числа переноса воды в ионообменных мембранах на основании более простых экспериментальных данных. Ранее при описании транспорта воды с ионом натрия в растворах хло-

рида натрия с концентрацией более 1 М в рамках капиллярной модели была показана ключевая роль структурного типа мембраны, что позволило раскрыть взаимосвязь между извилистостью пор и удельным влагосодержанием полимера [21]. Также с применением капиллярной модели было исследовано влияние природы катиона щелочного металла на электроосмотический перенос в гетерогенной катионообменной мембране МК-40. Это открыло возможность на основании известного значения удельного влагосодержания рассчитать число переноса воды. Однако взаимосвязь между величиной фактора извилистости и природой полимерной матрицы и электролита до сих пор не до конца изучена.

Целью настоящей работы являлось исследование с использованием капиллярной модели влияния природы катиона на электроосмотический перенос свободного растворителя в катионообменных мембранах МФ-4СК и МК-40 на примере ионов щелочных металлов и протона. В задачу работы входило изучение влияния структурного типа мембраны и природы противоиона на распределение воды по эффективным радиусам пор и удельную электропроводность, а также сравнение результатов расчета чисел переноса свободного растворителя в рамках капиллярной модели с экспериментальными данными.

ТЕОРИЯ

Структура набухшей мембраны может быть представлена как изопористая капиллярная система, которая схематически изображена на рис. 1.

Можно предположить, что электроосмотический перенос реализуется преимущественно в мезопорах, поскольку радиус микропор мал, а макропоры представляют собой структурные дефекты. В таких порах, заполненных раствором с концентрацией более 1 М толщина двойного электрического слоя (ДЭС) и дебаевская длина много меньше радиуса кривизны поры, и электроосмотический поток можно рассчитать с использованием уравнения Гельмгольца–Смолуховского:

$$v_{eo} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta \varphi}{\eta l} \zeta, \quad (1)$$

где v_{eo} – линейная электроосмотическая скорость растворителя, l – длина поры равная толщине мембраны, η – динамическая вязкость раствора, ζ – электрокинетический потенциал, $\Delta \varphi$ – разность потенциалов на мембране, ε и ε_0 – диэлектрические проницаемости воды и вакуума, равные соответственно 81 и 8.85×10^{-12} Ф/м. Потенциал в плоскости Гельмгольца можно рассчитать на основании теории Штерна для плоского ДЭС по уравнению:

$$q = 4dCFsh\left(\frac{\varphi_1 F}{RT}\right) + 2A\sqrt{C}sh\left(\frac{\varphi_1 F}{2RT}\right), \quad (2)$$

где q – плотность заряда на внутренней межфазной поверхности; φ_1 – электростатический потенциал в плоскости Гельмгольца; d – координата плоскости Гельмгольца; C – концентрация электролита в глубине раствора; $A = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 RT}$; F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура. Принимается, что расстояние d равно сумме диаметра молекулы воды (0.28 нм) и радиуса противоиона, $T = 293$ К.

Значение электрокинетического потенциала (ζ), представляющего собой потенциал в точке диффузной части ДЭС, отстоящей от плоскости Гельмгольца на расстоянии, равном радиусу гидратированного иона, и которое в дальнейшем используется для расчета числа переноса растворителя, рассчитывается в рамках теории Гуи–Чепмена для диффузной части по формуле:

$$\xi = \ln \frac{e^{y/2} - 1}{e^{y/2} + 1} - \ln \frac{e^{y_1/2} - 1}{e^{y_1/2} + 1}, \quad (3)$$

где $\xi = \frac{d}{\sqrt{\frac{RT\varepsilon\varepsilon_0}{2F^2c}}}$, $y = \frac{F\zeta}{RT}$, $y_1 = \frac{F\varphi_1}{RT}$ – безразмерные параметры; d – координата плоскости скольжения, численно равная сумме диаметра молекулы воды и радиуса противоиона.

Предполагая, что число переноса воды (t_w) складывается из числа переноса свободной воды (β_w) и числа первичной гидратации ионов (h):

$$\beta_w = t_w - h, \quad (4)$$

и используя уравнение (1), β_w можно рассчитать по формуле [21]:

$$\beta_w = FC_w \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \theta \Delta V \rho_m \zeta}{\eta \kappa_m}, \quad (5)$$

где κ_m – удельная электропроводность мембран; θ – коэффициент пропорциональности, характеризующий долю пор, доступных для переноса, т.е. направленных вдоль транспортной оси с учетом их извилистости, как показано на рис. 1; ΔV – объем воды, находящейся в мезопорах; ρ_m – плотность набухшей мембраны; C_w – количество моль воды в 1 л. Плотность заряда на внутренней межфазной поверхности (q), при условии его равномерного распределения по объему материала, может быть рассчитана по уравнению [22]:

$$q = \frac{QF}{S} \quad (6)$$

на основе величин ионообменной емкости мембраны (Q) и удельной площади внутренней поверхности (S).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали российские коммерческие сульфокатионитовые мембраны с различной полимерной матрицей: гетерогенную мембрану МК-40 (ОАО Шекиноазот, г. Шекино) и гомогенную перфторированную мембрану МФ-4СК (ОАО Пластполимер, г. Санкт-Петербург).

Перед исследованием мембраны подвергали химическому кондиционированию (МФ-4СК – окислительно-термической подготовкой, МК-40 – солевой), затем последовательно переводили в исследуемую ионную форму. Перед измерением транспортных характеристик образцы приводили в равновесие с рабочими растворами LiCl, NaCl, KCl, CsCl или HCl, перед изучением пористой структуры мембраны отмывали дистиллированной водой с контролем ее сопротивления.

Электроосмотическую проницаемость мембран, которую использовали для сравнения с результатами расчета по капиллярной модели и оценки величины параметра, характеризующего долю пор, доступных для переноса с учетом их извилистости, определяли объемным методом в двухкамерной ячейке с поляризующими хлорид-серебряными электродами и горизонтально расположенными измерительными капиллярами [23]. Число переноса воды, представляющее количество моль воды, переносимое через мембрану при прохождении $1F$ электричества, рассчитывали по формуле:

$$t_w = \frac{VF}{V_w i S_m \tau}, \quad (7)$$

где V – объем перенесенной воды; i – плотность тока; V_w – мольный объем воды; S_m – площадь мембраны; τ – время.

Величину удельной электропроводности мембран определяли на основании их активного сопротивления, измеренного ртутно-контактным методом на переменном токе, по формуле:

$$\kappa_m = \frac{l}{R_m S_m}, \quad (8)$$

Распределение воды по энергиям связи и радиусам пор определяли методом эталонной контактной порометрии, который детально описан в работе [24]. Удельную площадь внутренней поверхности и объем воды в мезопорах рассчитывали по формулам, приведенным в [24] на основе экспериментально полученных порометрических кривых.

Все эксперименты были выполнены при температуре 25°C, ошибка определения экспериментальных величин не превышала 5%.

Таблица 1. Физико-химические характеристики катионов в водном растворе

Противоион	h [25]	r_{cr} , нм [26]	r_s , нм [27]	$\lambda^0 \times 10^4, \frac{см м^2}{моль}$ [28]
H_3O^+	2	0.136	0.334	349.8
Li^+	7	0.06	2.25	38.68
Na^+	4.5	0.095	1.68	50.8
K^+	2.5	0.133	1.16	73.5
Cs^+	1	0.165	1.15	77.2

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета электроосмотической проницаемости мембран в рамках капиллярной модели необходима информация о структурных характеристиках мембран в различных ионных формах и данных по удельной электропроводности в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоте. В табл. 1 приведены основные физико-химические характеристики исследованных катионов в водном растворе: число первичной гидратации (h), кристаллографический радиус (r_{cr}) и радиус в гидратированном состоянии (r_s), предельная эквивалентная электропроводность (λ^0).

Структурные характеристики мембран в форме катионов щелочных металлов и протона

Результаты экспериментального исследования распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембране МФ-4СК в различной ионной форме представлены на рис. 2а. Для сравнения на этом же рисунке представлена порометрическая кривая для мембраны МФ-4СК в H^+ -форме. Аналогичные кривые для гетерогенной мембраны МК-40 в форме катионов щелочных металлов взяты из [29] и дополнены кривой для H^+ -формы (рис. 2б).

Из порометрических кривых был определен суммарный объем пор, заполненных водой (V_0), рассчитаны удельная площадь внутренней поверхности (S), расстояние между фиксированными ионами (L), плотность заряда на внутренней межфазной поверхности (q). Полученные структурные характеристики мембран представлены в табл. 2. В таблице также приведены значения удельного влагосодержания мембран (n_m), рассчитанные из данных контактной эталонной порометрии с учетом обменной емкости мембран.

Как видно из табл. 2, параметр V_0 для гетерогенной мембраны почти в 2 раза выше, чем для гомогенной. Анализируя влияние природы противоиона на характеристики пористой структуры мембран, можно отметить, что для обеих мембран

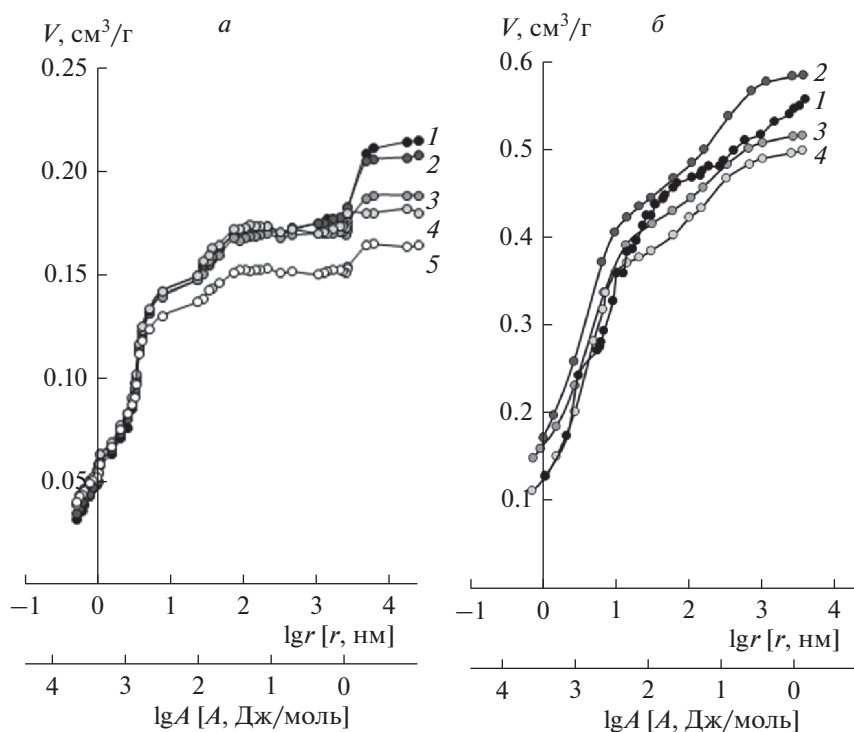


Рис. 2. Распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор для мембран МФ-4СК (а) и МК-40 (б) в форме катионов: H^+ (1), Li^+ (2), Na^+ (3), K^+ (4), Cs^+ (5).

Таблица 2. Характеристики пористой структуры сульфокатионитовых мембран в различных ионных формах

Мембрана	Противоион	n_m , (моль H ₂ O/моль – SO ₃ ⁻)	V_0 , $\frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	S , $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$	L , нм	q , Кл/м ²
МФ-4СК	H ⁺	13.6	0.22	175	0.57	0.50
	Li ⁺	13.1	0.21	177	0.57	0.50
	Na ⁺	11.5	0.19	182	0.58	0.48
	K ⁺	10.9	0.18	180	0.57	0.49
	Cs ⁺	9.9	0.16	173	0.56	0.51
МК-40	H ⁺	15.3	0.58	421	0.70	0.55
	Li ⁺	15.8	0.59	526	0.60	0.44
	Na ⁺	13.2	0.52	483	0.58	0.48
	K ⁺	11.9	0.50	416	0.54	0.56

наблюдается закономерное уменьшение общей пористости в ряду щелочных металлов при переходе от Li⁺- к Cs⁺-форме, что связано с уменьшением гидратной оболочки противоиона. Для мембраны МК-40 переход от Li⁺- к K⁺-форме сопровождается также уменьшением удельной площади внутренней поверхности и расстояния между фиксированными ионами, однако для мембраны МФ-4СК такая закономерность отсутствует. Обращает на себя внимание высокое влагосодержание перфторированной мембраны в H⁺-форме, что отмечалось также авторами [30]. В работе [31] показано, что набухание перфторированной мембраны в некоторых спиртах уменьшается в ряду H⁺ > Li⁺ > Na⁺ > K⁺ ≈ Cs⁺.

Как видно из табл. 2, плотность заряда на внутренней межфазной поверхности гетерогенной мембраны МК-40 изменяется в диапазоне от 0.44 до 0.56 Кл/м² для различных ионных форм, а для мембраны МФ-4СК – от 0.48 до 0.51 Кл/м². Полу-

ченные значения параметра q были использованы для расчета t_w через мембраны в рамках капиллярной модели.

Проводящие свойства мембран в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты

Для расчета β_w были изучены концентрационные зависимости удельной электропроводности катионообменных мембран МФ-4СК и МК-40 в растворах LiCl, NaCl, KCl, CsCl и HCl в диапазоне концентраций 0.1–3 М, которые представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3б, для гетерогенной мембраны МК-40 электропроводность в ряду исследованных противоионов уменьшается в ряду H⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺ и коррелирует со значениями предельной эквивалентной электропроводности этих ионов в растворах электролитов, представленными в табл. 1. В то же время в случае перфто-

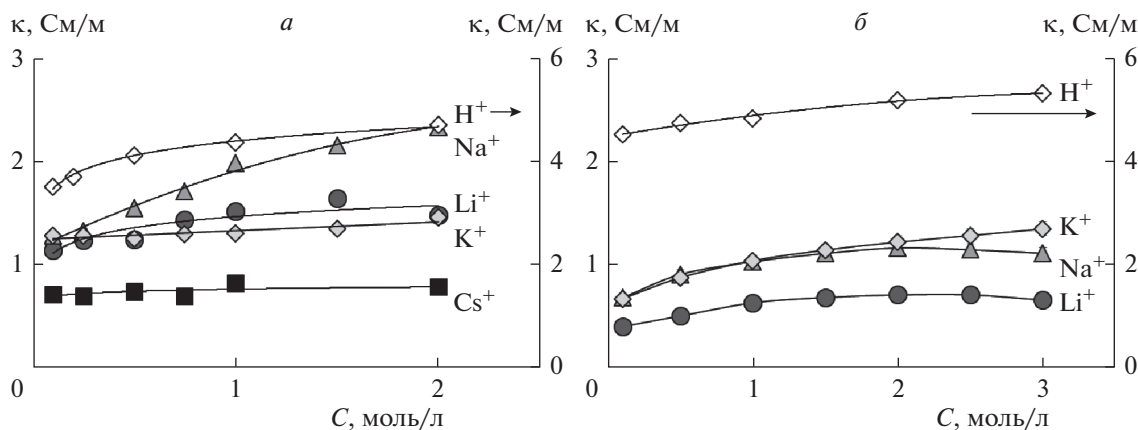


Рис. 3. Концентрационные зависимости электропроводности мембран МФ-4СК (а) и МК-40 (б) в растворах LiCl, NaCl, KCl, CsCl и HCl.

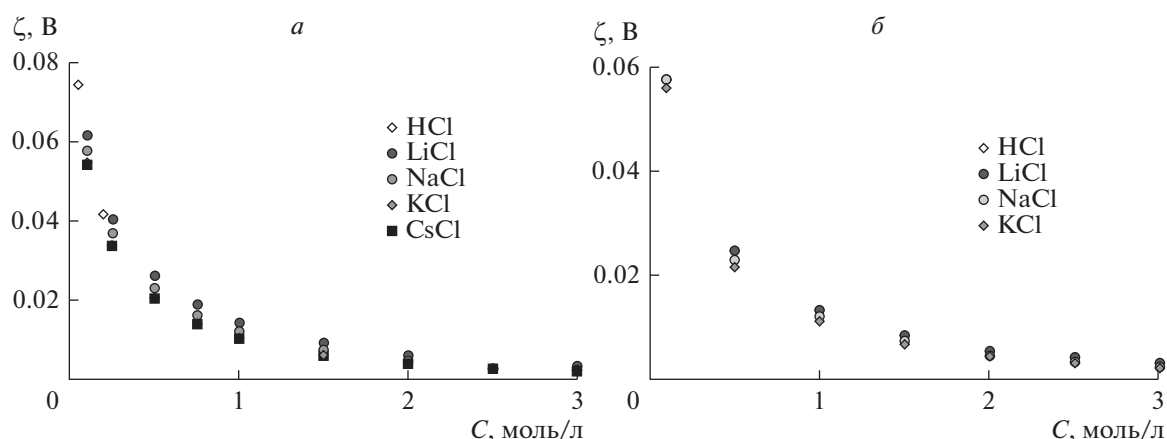


Рис. 4. Концентрационные зависимости электрокинетического потенциала мембран МФ-4СК (а) и МК-40 (б) в растворах электролитов различной природы.

рированной мембраны МФ-4СК расположение концентрационных зависимостей не согласуется с рядом подвижности катионов в растворе, представленном в табл. 1. Как видно из рис. 3а при концентрации растворов электролитов выше 0.5 М электропроводность мембраны МФ-4СК уменьшается в ряду: $\text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$. Аналогичный эффект наблюдался ранее авторами [32, 33]. В работе [34] также была отмечена аномально высокая электропроводность гомогенных мембран в растворах хлорида лития и было показано, что по величине ионной проводимости ион лития занимает положение между ионами водорода и натрия. По мнению авторов, перенос катиона лития через каналы гомогенной мембраны облегчен благодаря большой гидратной оболочке и меньшей энергии взаимодействия противоиона с фиксированной группой. В то же время менее гидратированные ионы калия и цезия характеризуются более высокими значениями энергии активации электропроводности, следствием чего является более низкая электропроводность мембраны МФ-4СК в форме катионов калия и цезия.

Немаловажным может являться также тот факт, что в гомогенных мембранах транспорт осуществляется главным образом через микро- и мезопоры, в то время как в гетерогенных мембранах перенос ионов происходит также через макропоры, заполненные равновесным раствором.

Расчет динамических гидратных характеристик ионов щелочных металлов и протона в мембране

Для оценки β_w в ионообменной мембране МФ-4СК были рассчитаны зависимости ϕ_1 и ζ от концентрации растворов исследованных электролитов с учетом того, что координаты плоскости Гельмгольца и плоскости скольжения в случае ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ равны соответ-

ственно 0.334, 0.34, 0.375, 0.413, 0.445 нм. Эти значения получены путем суммирования радиуса молекулы воды, равного 0.28 нм и кристаллографического радиуса иона (r_{cr}). Кроме того, для расчета были использованы значения площади внутренней удельной поверхности и плотности заряда на внутренней межфазной поверхности, представленные в табл. 2.

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости электрокинетических потенциалов для исследованных мембран в растворах LiCl , NaCl , KCl , CsCl и HCl . Как видно из рисунка, с увеличением концентрации раствора электролита в диапазоне от 0 до 0.5 моль/л наблюдается резкое падение электрокинетического потенциала. Это обусловлено уменьшением толщины ДЭС при возрастании концентрации равновесного раствора. При дальнейшем увеличении концентрации растворов электролитов значения потенциалов выходят на плато. Анализируя данные зависимости видим, что у мембраны в Li^+ -форме величина электрокинетического потенциала будет немного выше по сравнению с мембранами, находящимися в K^+ - или Cs^+ -форме. Это объясняется тем, что ион Li^+ имеет наименьший кристаллографический радиус по сравнению с другими однозарядными ионами щелочных металлов, что позволяет ему ближе подойти к стенке поры. Необходимо отметить, что рассчитанные значения потенциалов плоскости Гельмгольца и потенциала в плоскости скольжения для мембраны МФ-4СК и гетерогенной мембраны МК-40 имеют близкие значения, что обусловлено сопоставимыми величинами плотности заряда на внутренней межфазной поверхности.

Для оценки значений доли пор, доступных для переноса, и последующего расчета β_w по формуле 5 были измерены концентрационные зависимости t_w для мембран в растворах LiCl , NaCl , KCl ,

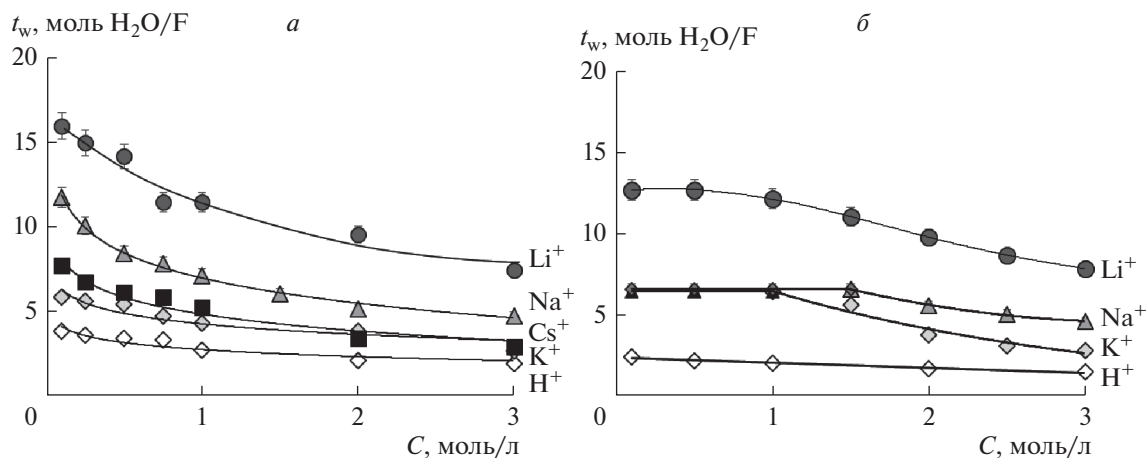


Рис. 5. Зависимости чисел переноса воды в мембранах МФ-4СК (а) и МК-40 (б) от концентрации растворов LiCl, NaCl, KCl, CsCl и HCl.

CsCl и HCl, которые представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, кривые располагаются в порядке $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{CsCl} > \text{KCl} > \text{HCl}$, что соответствует значениям чисел первичной гидратации катионов в растворе, за исключением катиона цезия. Более высокое значение t_w для катиона цезия связано с эффектом прокачивания, подобно тому, как вода переносится с гидрофобными органическими ионами [11]. Также видно, что в концентрированных растворах электроосмотический перенос сводится к переносу воды в составе первичной гидратной оболочки иона.

Для мембраны МФ-4СК самые высокие значения t_w наблюдаются в растворе хлорида лития, что должно замедлять движение этого иона в электрическом поле. Несмотря на это электрическая проводимость перфторированной мембраны в Li^+ -форме выше, чем в K^+ - или Cs^+ -форме. Поэтому наиболее вероятной причиной anomalно высокой проводимости мембраны в растворе хлорида лития является деформация гидратной оболочки катиона лития при его движении по узким каналам перфторированной мембраны. В то же время гидратная оболочка катионов калия и цезия является жесткой из-за ее малого радиуса, в связи с чем подвижность этих катионов в перфторированной мембране снижается.

Ранее было показано [21], что расчет β_w по капиллярной модели дает завышенное значение, что обусловлено сложной структурой системы транспортных каналов в ионообменных материалах. Потому авторами был введен формальный параметр θ , характеризующий долю сквозных мезопор и их доступность для переноса с учетом извилистости. В данной работе для оценки указанного параметра использовали экспериментальные концентрационные зависимости t_w , представленные на рис. 5. Расчеты параметра θ проводили путем ми-

нимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных и рассчитанных по капиллярной модели значений β_w в интервале концентраций растворов LiCl, NaCl, KCl, CsCl от 1 М до 3 М. Выбранный диапазон концентраций имеет важное практическое значение для концентрирования растворов электролитов с применением электродиализа. На рис. 6 представлены концентрационные зависимости β_w для мембраны МФ-4СК, рассчитанные по капиллярной модели (кривые) с использованием формулы (5) и по формуле (4) с учетом экспериментальных значений чисел переноса воды (точки). Как видно из рисунка, рассчитанные по капиллярной модели β_w в мембране МФ-4СК в растворах электролитов с концентрацией выше 0.75 М хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Аналогичные кривые для

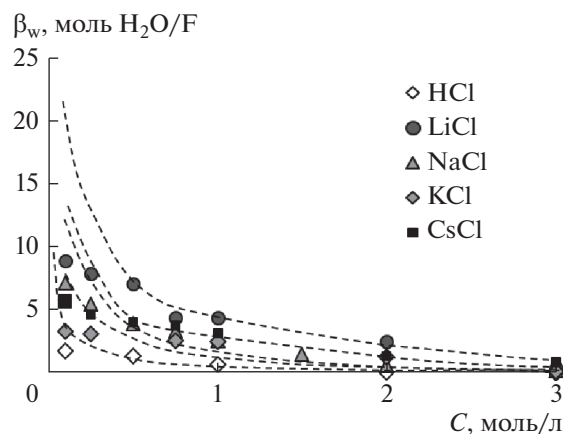


Рис. 6. Концентрационные зависимости чисел переноса свободной воды, рассчитанные по капиллярной модели (кривые) с учетом доли сквозных мезопор и на основании экспериментальных данных по числам переноса воды (точки) для мембраны МФ-4СК.

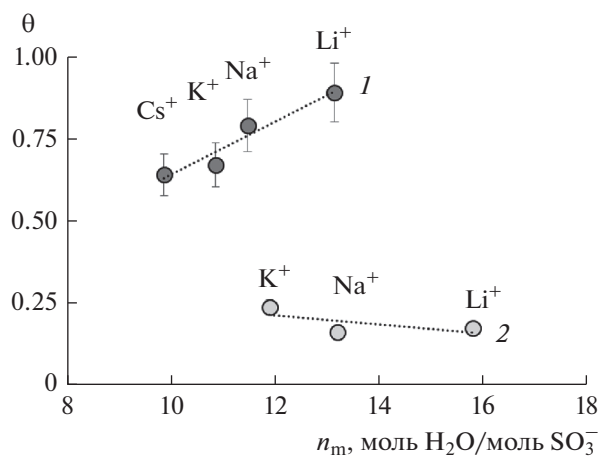


Рис. 7. Зависимость доли сквозных мезопор в мембране МФ-4СК (1) и МК-40 (2), находящихся в различной ионной форме, от величины удельной влагоемкости мембран в форме катионов щелочных металлов.

гетерогенной мембраны МК-40 в растворах LiCl, NaCl, KCl были получены ранее и представлены в работе [35].

Результаты оценки величины θ для перфторированной мембраны МФ-4СК представлены на рис. 7. На этом же рисунке для сравнения представлена зависимость доли сквозных мезопор для гетерогенной мембраны МК-40 в форме катионов щелочных металлов из работы [21].

Результаты расчета, показали, что значения параметра θ для перфторированной мембраны существенно выше, чем для гетерогенной мембраны МК-40. Это в первую очередь объясняется различием в структурной организации указанных мембран. Перфторированные мембраны представляют собой нештитую гелевую структуру, не имеющую пор в сухом состоянии. Именно за счет гидратации ионогенных групп происходит формирование этих пор, которые в большинстве случаев являются сквозными. При этом в соответствии с теорией полуэластичности перфторированной матрицы [36] более гидратированный ион лития сильнее раздвигает полимерные цепи, что формально приводит к увеличению доли сквозных мезопор в мембране МФ-4СК при переходе от Cs⁺- к Li⁺-форме.

Гетерогенные ионообменные мембраны имеют неоднородную структуру за счет наличия в них полимерного связующего (полиэтилена), который формирует в них зачастую тупиковые поры. Как видно из рис. 7, в перфторированной мембране в растворах хлоридов щелочных металлов, наблюдается возрастание доли сквозных мезопор как от удельного влагосодержания мембраны, так и от радиуса гидратированного катиона. Это связано с увеличением объема пор при сохранении их общего количества ввиду кластерной структу-

ры этого полимера. Следствием этого является увеличение доступности пор для транспорта гидратированных ионов.

Особый интерес представляет изучение переноса воды с протоном. Как известно, перенос протона в гидратированных ионообменных мембранах описывается двумя основными механизмами: эстафетный (или механизм Гротгуса) и миграционный (или “экипажный” механизм) [37]. Эстафетный механизм является причиной высокой электропроводности обеих мембран в H⁺-форме, по сравнению с солевыми формами этих же мембран (рис. 3). Однако в электроосмотических экспериментах мы наблюдаем перенос воды с протоном, который движется только по миграционному механизму. По физическому смыслу t_w показывает число молекул воды, переносимое с одним противоионом. Таким образом, из рис. 5 видно, что t_w с протоном изменяется от 4 до 2 моль H₂O/F. Это указывает на перенос протона в составе различных гидратных комплексов для мембраны МФ-4СК: в разбавленных растворах — ион Эйгена [H₉O₄]⁺, а в концентрированных — ион Цунделя [H₅O₂]⁺, что согласуется с полученными ранее результатами [23]. В то же время для гетерогенной мембраны МК-40 практически не наблюдается изменения t_w от концентрации HCl и, следовательно, перенос воды осуществляется гидратным комплексом [H₅O₂]⁺.

Используя допущение о том, что в электрическом поле вода переносится только с протоном, движущимся по миграционному механизму, на основании анализа статических (n_m) и динамических гидратных характеристик (t_w) мембран в соляной кислоте можно оценить долю миграционного механизма в общем переносе протона. Установлено, что доля воды, переносимой в составе гидратных комплексов в электрическом поле, от общего ее содержания в обоих типах мембран, составляет 15–20%, что согласуется с полученными ранее результатами для мембраны МФ-4СК [23]. Были рассчитаны значения параметра θ для обеих мембран в растворе HCl, которые составили 0.44 и 0.11 для МФ-4СК и МК-40 соответственно. Данные значения не соответствуют в полной мере доле сквозных мезопор в этих полимерах ввиду указанных причин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено влияние природы противоионов на распределение воды по энергиям связи и радиусам пор, электропроводности и электроосмотическую проницаемость сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и МК-40 в растворах LiCl, NaCl, KCl, CsCl и HCl. Анализ характеристик пористой структуры мембран на перфторированной и полистирольной матрице показал,

что для мембраны МК-40 наблюдается закономерное уменьшение общей пористости, удельной площади внутренней поверхности и расстояния между фиксированными ионами при переходе от Li^+ - к K^+ -форме, в то время как для мембраны МФ-4СК закономерность наблюдается только в изменении общей пористости.

Выявлены особенности влияния природы щелочного металла на электропроводность гомогенной и гетерогенной сульфокатионитовой мембраны. На основании анализа концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты установлено, что электропроводность гетерогенной мембраны МК-40 коррелирует с поведением исследованных противоионов в растворе, в то время как электропроводность перфторированной мембраны МФ-4СК уменьшается в ряду: $\text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$. Проанализированы причины высокой электропроводности мембраны МФ-4СК в растворе хлорида лития, наиболее вероятной из которых является деформация гидратной оболочки катиона лития в структуре перфторированной мембраны.

Из порометрических кривых для сульфокатионитовых мембран рассчитана плотность заряда на внутренней межфазной поверхности, которая вместе с результатами определения их удельной электропроводности в растворах электролитов различной природы использована для оценки чисел переноса свободного растворителя через мембраны в рамках капиллярной модели. Впервые рассчитано число переноса свободного растворителя в мембране МФ-4СК в растворах LiCl , NaCl , KCl , CsCl и HCl . Для корректного расчета введен параметр, характеризующий долю сквозных мезопор и их извилистость в структуре мембраны. Показано, что указанный параметр в несшитой мембране МФ-4СК существенно выше, чем в гетерогенной мембране МК-40, и возрастает с увеличением удельного влагосодержания мембраны и радиуса противоиона в гидратированном состоянии, что согласуется с особенностью их структурной организации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/23/21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaqub M., Lee W.* // Science of the Total Environment. 2019. V. 681. P. 551.
2. *Havelka J., Fárová H., Jiříček T., Kotala T., Kroupa J.* // Water Science & Technology. 2019. V. 79. № 8. P. 1580.

3. *Doornbusch G.J., Tedesco M., Post J.W., Borneman Z., Nijmeijer K.* // Desalination. 2019. V. 464. P. 105.
4. *Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1131.
5. *Han L., Galier S., Roux-de Balmann H.* // Desalination. 2015. V. 373. P. 38.
6. *Galama A.H., Saakes M., Bruning H., Rijnaarts H.H.M., Post J.W.* // Desalination. 2013. V. 342. P. 61.
7. *Sun B., Zhang M., Huang S., Cao Z., Lu L., Zhang X.* // Separation and Purification Technology. 2022. V. 281. 119907.
8. *Sun B., Zhang M., Huang S., Wang J., Zhang X.* // Desalination. 2021. V. 498. 114793.
9. *Porada S., van Egmond W.J., Post J.W., Saakes M., Hamelers H.V.M.* // J. Membrane Science. 2018. V. 552. P. 22.
10. *Bockris J.O'M., Reddy K.N.* Modern electrochemistry. Ionics. London: Kluwer Academic Publishers, 2002. 767 p.
11. *Xie G., Okada T.* // Electrochimica Acta. 1996. V. 41. № 9. P. 1569.
12. *Sprocati R., Rolle M.* // Water Research. 2022. V. 213. 118161.
13. *Yamanaka T., Takeguchi T., Takahashi H., Ueda W.* // J. Electrochemical Society. 2009. V. 156. № 7. P. B831.
14. *Garrido J., Compan V., Lopez M.L., Miller D.G.* // J. Physical Chemistry. 1997. V. 101. P. 5740.
15. *Larchet C., Auclair B., Nikonenko V.* // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. P. 1711.
16. *Park H.M., Choi Y.J.* // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2009. V. 52. P. 4279.
17. *Schaetzel P., Nguyen Q.T., Riffault B.* // J. Membrane Science. 2004. V. 240. P. 25.
18. *Филиппов А.Н.* // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. № 6. С. 758.
19. *Xin Y., Zheng Y.-X., Yu Y.-X.* // Molecular Physics. 2016. V. 114. P. 2328.
20. *Meares P.* // J. Polymer Science. 1956. V. 20, P. 507.
21. *Falina I.V., Zabolotsky V.I., Demina O.A., Sheldeshov N.V.* // J. Membrane Science. 2019. V. 573. P. 520.
22. *Вольфкович Ю.М.* // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 669.
23. *Березина Н.П., Шкирская С.А., Сычева А.А.-Р., Криштопа М.В.* // Коллоидный журн. 2008. Т. 70. № 4. С. 437.
24. *Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu.* // Advances Colloid Interface Science. 2017. V. 246. P. 196.
25. *Бакеев М.И.* Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. Алма-Ата: Наука, 1978. 243 с.
26. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка, 1987. 796 с.

27. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд. Ин. лит., 1963. 646 с.
28. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина; Л.: Химия, 1981. 486 с.
29. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Advances in Colloid Interface Science*. 2008. V. 139. P. 3.
30. Safronova E.Yu., Volkov V.I., Pavlov A.A., Chernyak A.V., Volkov E.V., Yaroslavtsev A.B. // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2011. V. 56. № 2. P. 156.
31. Jalani N.H., Datta R. // *J. Membrane Science*. 2005. V. 264. P. 167.
32. Stenina I.A., Sistas P., Rebrov A.I., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. // *Desalination*. 2004. V. 170. P. 49.
33. Pourcelly G., Oikonomou A., Gavach C. // *J. Electroanalytical Chemistry*. 1990. № 287. P. 43–59.
34. Волков В.И., Волков Е.В., Тимофеев С.В., Сангинов Е.А., Павлов А.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 3. С. 355.
35. Фалина И.В., Демина О.А., Заболоцкий В.И. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2019. Т. 9. № 2. С. 101.
36. Filippov A.N., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. // *J. Membrane Science*. 2014. V. 471. P. 110.
37. Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. // *Chemical Reviews*. 2004. V. 104. № 10. P. 4637.

Influence of Counterion Nature on Water Electroosmotic Transport in Cation-Exchange Membranes: Experiment and Theory

I. V. Falina^{1, *}, N. A. Kononenko¹, S. A. Shkirskaia¹, O. A. Demina¹, Yu. M. Volfkovich², V. E. Sosenkin², and M. V. Gritsay¹

¹ *Kuban State University, Stavropolskaya str., 149, Krasnodar, 350040 Russia*

² *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Leninsky prospect, 31, Moscow, 119071 Russia*

*e-mail: irina_falina@mail.ru

For the first time, the water transport number in MF-4SK perfluorinated membrane was calculated within the framework of capillary model on the base of porosimetric and conductometry data. The calculation was performed in alkali metal chlorides and hydrochloric acid solutions. The reasons for the changes in structural characteristics and specific conductivity with a change in counterion form of the membrane are discussed. The portion of through mesopores in MK-40 heterogeneous and MF-4SK homogeneous membranes was estimated using the experimental water transport numbers in specified electrolyte solutions.

Keywords: ion-exchange membrane, electroosmotic permeability, capillary model, pore volume distribution, conductivity

УДК 541.6:66.071.6

СОРБЦИОННЫЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ИЗОМЕРОВ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА

© 2022 г. А. Ю. Алентьев^а, *, В. Е. Рыжих^а, Р. Ю. Никифоров^а, Д. А. Безгин^а,
С. В. Чирков^а, Н. А. Белов^а, А. М. Орлова^б, А. А. Кузнецов^б

^аФедеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт
Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,
Ленинский проспект, д. 29, Москва, 119991 Россия

^бФедеральное Государственное Бюджетное Учреждение Институт Синтетических Полимерных Материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской Академии Наук, Профсоюзная улица, д. 70, Москва, 117393 Россия

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

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

В работе изучен транспорт кислорода, азота и углеводородов C₁–C₄ в полиимидах на основе 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида (6FDA) и диангидрида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (BPDA) и диэтилтолуилендиамин (DETDA). Рассмотрены зависимости коэффициента диффузии от эффективного диаметра диффузанта и коэффициентов растворимости от потенциала парного взаимодействия Леннарда–Джонса. Показано, что коэффициенты диффузии бутана отклоняются от линейной зависимости логарифма коэффициента диффузии от квадрата эффективного диаметра диффузанта, что может свидетельствовать о пластификации полимеров бутаном при давлении 1 атм. Проведены исследования проницаемости смесей газов O₂–N₂ (29 : 71 об./об.) и CO₂–CH₄ (62 : 38 об./об.). Значимых отличий параметров газоразделения в сравнении с индивидуальными газами не наблюдается, однако, для смеси CO₂–CH₄ было обнаружено небольшое увеличение фактора разделения в сравнении с идеальной селективностью. Также в статье представлены данные измерения изотерм сорбции и коэффициентов растворимости O₂, N₂ и CH₄. Коэффициенты растворимости газов оказались близки значениям, полученным косвенно, как P/D.

Ключевые слова: полиимида, проницаемость, селективность, диффузия, сорбция

DOI: 10.31857/S2218117222050029

ВВЕДЕНИЕ

Среди полимерных материалов для мембранного газоразделения особое место занимают полиимида (ПИ) благодаря их термостойкости, химической стабильности, механической прочности и высокой селективности газоразделения [1–3]. Несмотря на то, что большинство ПИ не обладают высокой газопроницаемостью, ряд ПИ являются материалами промышленных полуволоконных газоразделительных мембран таких фирм, как Ube Industries [4], Evonik [5], Air Liquide [6], применяемых для разделения биогаза, воздуха, выделения водорода из потоков нефтехимических производств, а также гелия и CO₂ из природного газа. На диаграммах Робсона [7, 8] положение верхних границ в области низких проницаемостей и высоких селективностей определяются, в основном, именно ПИ. В последние десятилетия наиболее популярными элементами дизайна

ПИ для увеличения их газопроницаемости являются жесткие изломы цепи в диаминном или диангидридном фрагментах [9–11], или введение объемистых заместителей в диаминные фрагменты [10, 12, 13], что приводит к уменьшению энергии межцепных взаимодействий, увеличению заторможенности вращения и жесткости цепи, и, как следствие, к увеличению свободного объема и газопроницаемости полимеров [13, 14]. Использование при синтезе ПИ смеси изомеров диэтилтолуилендиамин (табл. 1) с объемистыми боковыми группами также приводит к достаточно высокой для ПИ газопроницаемости, что было впервые продемонстрировано в работе [15] и подтверждено в работах [16, 17]. ПИ с жесткими диангидридными фрагментами 6FDA и BPDA на диаграммах Робсона [7, 8] занимают положение вблизи верхней границы 1991 г [7, 15].

Таблица 1. Структура элементарного звена и температура стеклования исследованных полиимидов (ПИ) на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамина (2,4-диамино-3,5-диэтилтолуол (80%) и 2,6-диамино-3,5-диэтилтолуол (20%))

ПИ	Диангидридный фрагмент	Структура элементарного звена	T_g , °C [15]
ПИ-1	6FDA	<p>$R_1 = C_2H_5, R_2 = CH_3$ или $R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5$</p>	365
ПИ-2	BPDA	<p>$R_1 = C_2H_5, R_2 = CH_3$ или $R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5$</p>	>450

Данные по газотранспортным характеристикам пленок ПИ-1 и ПИ-2 для O_2 , N_2 и CH_4 , полученные в работе [15] при 22°C и в работах [16, 17] при 35°C, представлены в табл. 2.

Несмотря на то, что газотранспортные характеристики ПИ-1 и ПИ-2, полученные в работе [15] при 22°C, в целом, выше, чем в работах [16, 17] при 35°C, анализ табл. 2 позволяет выявить некоторые закономерности. Так, величины коэффициентов проницаемости и диффузии для ПИ-1 существенно выше, чем для ПИ-2, а коэффициенты растворимости O_2 и N_2 , для обоих ПИ в пределах ошибки (15%) практически совпадают, в то время как для CO_2 и CH_4 , коэффициенты растворимости для более жесткоцепного и менее проницаемого ПИ-2 больше, чем для ПИ-1. Этот факт может свидетельствовать о близости размеров элементов свободного объема в этих полимерах и несколько отличающемся распределении их по размерам. Тем не менее, величины S получены

в работах [15] и [16, 17] косвенным методом из экспериментальных коэффициентов проницаемости и диффузии, поэтому необходимо исследование сорбции газов в этих ПИ прямыми методами.

С другой стороны, высокопроницаемые ПИ с объемистыми заместителями в диаминном фрагменте [3, 18–20] рассматривают как перспективные материалы для разделения олефинов и парафинов. В то же время, транспортные параметры углеводородов для ПИ на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамина до сих пор не были исследованы. Следовательно, информация о газотранспортных параметрах углеводородов C_2 – C_4 для данных ПИ и сравнение их с близкими по структуре высокопроницаемыми ПИ [3, 18–20] была бы крайне полезна для оценки их использования в аналогичных процессах.

В предыдущих работах по ПИ на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамина [15–17] были исследованы только транспортные параметры по индивидуальным газам, поэтому развитие работ по перспективным мембранным материалам ПИ-1 и ПИ-2 (табл. 1) предполагает и работу со смесью газов.

Таким образом, задачей настоящей работы было исследование сорбционных и транспортных параметров ПИ-1 и ПИ-2 для O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , транспортных параметров для смесей газов O_2/N_2 и CO_2/CH_4 , а также оценка транспортных параметров по углеводородам C_2 – C_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПИ-1 и ПИ-2 синтезированы в расплаве бензойной кислоты по методике, аналогичной пред-

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости (P , Barrer), диффузии ($D \times 10^8$, cm^2/c) и растворимости ($S \times 10^3$, $cm^3(н. у.)/(cm^3 \cdot cm \text{ рт. ст.})$) пленок ПИ

Полимер		ПИ-1			ПИ-2		
газ	ссылка	P	D	S	P	D	S
O_2	[15]	82	36	23	28	14	20
	[16, 17]	66	46	14	22	14	16
N_2	[15]	24	13	18	7.1	4.4	16
	[16, 17]	20	18	11	5.7	4.6	12
CH_4	[15]	22	3.5	63	10.7	1.4	76
	[16, 17]	22	5.6	39	8.3	1.5	55

ставленной в работе [15]. Пленки ПИ толщиной 25–30 мкм формировали из 5%-ного раствора в хлороформе ХЧ на целлофановой подложке и высушивали при комнатной температуре в течение 2–3 сут с последующим доведением в вакууме до постоянной массы. По данным ТГА в пленках, полученных таким образом, остаточный растворитель отсутствует. По данным РСА все образцы исследованных пленок ПИ были аморфны.

Коэффициенты проницаемости и диффузии индивидуальных газов O_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , и C_4H_{10} для полученных свободных пленок получены интегральным барометрическим методом на термостатированной лабораторной установке с датчиками давления MKS Varatron и с воздушным термостатом [21] при 35°C, для управления экспериментом использовалось программное обеспечение на основе “LabView”. Эксперименты проводили при давлении над мембраной в интервале 0.7–0.9 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне $\sim 1.3 \times 10^{-7}$ атм., поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По кривой натекания газа через пленку ПИ в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости P (по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по достижении стационарного режима массопереноса) и коэффициенты диффузии D (по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ (с): $D = l^2/6\theta$, где l – толщина пленки). Значения коэффициентов диффузии O_2 и N_2 для ПИ-1 не определялись из-за малых времен запаздывания (менее 1 с). Коэффициенты растворимости S рассчитывали из экспериментальных значений P и D по формуле $S = P/D$. Из полученных данных были найдены идеальные селективности разделения ($\alpha = P_i/P_j$) и селективности диффузии ($\alpha^D = D_i/D_j$) и растворимости ($\alpha^S = S_i/S_j$) для разных пар газов i и j . Экспериментальная ошибка измерения P составляла 5%, D – 10% и, соответственно, при расчете ошибка определения S составляла 15%, α – 10%, α^D – 20%, α^S – 30%.

Измерение проницаемости смесей газов O_2/N_2 состава $\sim 29/71$ (близкой по составу к воздуху) и CO_2/CH_4 состава $\sim 62/38$ (приближенной по составу к биогазу [22] с повышенным содержанием углекислого газа) проводили дифференциальным методом на газохроматографической установке при температуре 20–22°C и давлении 1.15 атм. Стационарный поток смеси газов при атмосферном давлении омывал входную поверхность пленки, тогда как проникающий через нее поток газа увлекался газом-носителем, в качестве которого служил гелий. Парциальное давление пенетранта в потоке после мембраны было пренебрежимо мало по сравнению с давлением до мембраны. Коэффициенты проницаемости рассчитывали по концен-

трации пенетранта в потоке газа-носителя и скорости этого потока. Концентрацию пенетранта определяли согласно площади характерного пика на хроматограмме и предварительно полученной калибровочной прямой для каждого из газов.

Сорбционные измерения проводили объемным методом с хроматографическим детектированием на оригинальной установке [23]. В качестве сорбционной ячейки (петли) использовали металлическую трубку с внутренним диаметром 2 мм, длина – 90 мм, в которую помещали полимерную пленку известной массы, нарезанную на полоски. Подготовку сорбционного объема осуществляли вакуумированием петли. Затем сорбционный объем с полимерной пленкой насыщали газом при определенном давлении. Момент насыщения образца определяли следующим образом: в петлю с образцом подается газ при определенном давлении и выдерживается 5 мин, далее количество газа детектируется в хроматографе, эксперимент повторяется, увеличив время выдержки на 5 мин, до тех пор, пока сигнал детектора хроматографа не будет изменяться с увеличением времени выдержки. После полного насыщения образца детектировали количество газа в ячейке с помощью детектора по теплопроводности хроматографа КристалЛюкс-4000. Количество газа, сорбированного в полимерной пленке, определяли на основе расчетов, описанных в работе [23]. На основе полученных данных строили изотермы сорбции и рассчитывали коэффициент растворимости по углу наклона начального участка изотермы (0.1–2 атм.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Газотранспортные свойства ПИ

В табл. 3 приведены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для пленок исследованных ПИ.

По данным табл. коэффициенты проницаемости O_2 , N_2 и CH_4 для обоих ПИ, полученные в настоящей работе и в работах [16, 17] для тех же ПИ и газов (табл. 2), оказываются практически идентичны. Также в пределах ошибки совпадают данные D и S , полученные в данной работе (табл. 3) и опубликованные в работах [16, 17] (табл. 2) для тех же ПИ и газов. Следовательно, для исследованных в данной работе образцов ПИ и исследованных в работах [16, 17] есть возможность проверить корреляции D с квадратом эффективного кинетического диаметра и S с потенциалом Леннарда-Джонса, которые должны быть линейны в полупологарифмических координатах [24]. Эти корреляции представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, для обоих ПИ линейные корреляции D с квадратом эффективного кинетического диаметра (рис. 1а и 1б) выполняются

Таблица 3. Коэффициенты проницаемости (P , Баррер), диффузии ($D \times 10^8$, $\text{см}^2/\text{с}$) и растворимости (S , $\text{см}^3(\text{STR})/\text{см}^3/\text{атм.}$) пленок ПИ

Полимер	ПИ-1			ПИ-2		
	газ	P	D	S	P	D
O_2	67.3 ± 3.4	—	—	26.9 ± 1.3	14 ± 1	1.5 ± 0.2
N_2	19.9 ± 1.0	—	—	7.0 ± 0.4	4.3 ± 0.4	1.2 ± 0.2
CH_4	20.8 ± 1.0	5.1 ± 0.5	3.1 ± 0.5	9.5 ± 0.5	1.4 ± 0.1	5.2 ± 0.8
C_2H_6	17.6 ± 0.9	0.59 ± 0.06	23 ± 3	7.6 ± 0.4	0.16 ± 0.02	36 ± 5
C_3H_8	5.2 ± 0.3	0.046 ± 0.005	86 ± 13	2.4 ± 0.1	0.019 ± 0.002	96 ± 14
C_4H_{10}	35.4 ± 1.8	0.037 ± 0.004	730 ± 110	25.9 ± 1.3	0.072 ± 0.007	270 ± 40

для всех газов (ромбы) за исключением бутана (квадраты), а линейные корреляции S с потенциалом Леннарда–Джонса (рис. 1*в* и 1*г*) выполня-

ются для всех газов. Следовательно, коэффициент диффузии бутана для обоих ПИ завышен, что возможно в случае пластификации ПИ бутаном, и

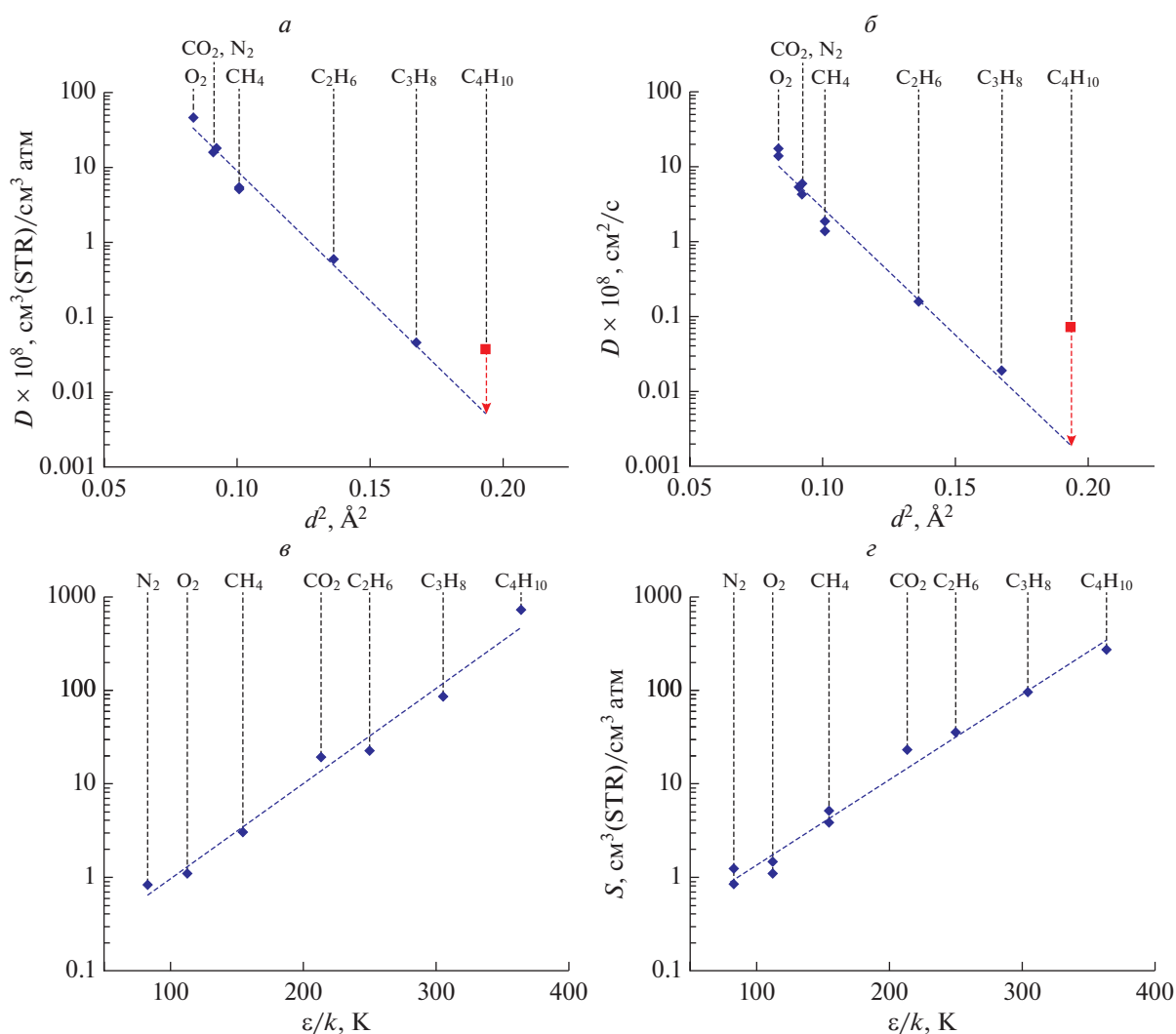


Рис. 1. Корреляции D с квадратом эффективного кинетического диаметра [24] для ПИ-1 (а) и ПИ-2 (б), а также S с потенциалом Леннарда–Джонса [24] для ПИ-1 (в) и ПИ-2 (г) в полулогарифмических координатах.

Таблица 4. Селективность газоразделения ($\alpha = P_i/P_j$), селективность диффузии ($\alpha^D = D_i/D_j$) и растворимости ($\alpha^S = S_i/S_j$) различных пар газов для пленок ПИ

Полимер	ПИ-1			ПИ-2			
	Пары газов	α	α^D	α^S	α	α^D	α^S
O ₂ /N ₂		3.4 ± 0.3	—	—	3.8 ± 0.4	3.3 ± 0.7	1.2 ± 0.4
CH ₄ /C ₂ H ₆		1.2 ± 0.1	8.6 ± 1.7	0.14 ± 0.04	1.3 ± 0.1	8.8 ± 1.8	0.14 ± 0.04
CH ₄ /C ₃ H ₈		4.0 ± 0.4	110 ± 20	0.036 ± 0.011	4.0 ± 0.4	74 ± 15	0.054 ± 0.016
CH ₄ /C ₄ H ₁₀		0.59 ± 0.06	140 ± 30	0.0043 ± 0.0013	0.37 ± 0.04	19 ± 4	0.0019 ± 0.0006

Таблица 5. Проницаемость смесей газов в сравнении с проницаемостью индивидуальных газов для полиимидов ПИ-1 и ПИ-2

Смесь газов	Полимер	Газ	P	P (инд.)	SF = P_i/P_j	α (инд.)
O ₂ /N ₂ 29/71	ПИ-1	O ₂	65.9 ± 3.6	67.3 ± 3.4 (д.р. *)	3.3 ± 0.4	3.3 ± 0.3 [16, 17]
		N ₂	19.9 ± 1.1	19.9 ± 1.0 (д.р.)		3.4 ± 0.3 (д.р.)
	ПИ-2	O ₂	19 ± 1	26.9 ± 1.3 (д.р.)	3.8 ± 0.5	3.9 ± 0.4 [16, 17]
		N ₂	5.1 ± 0.4	7.0 ± 0.4 (д.р.)		3.8 ± 0.4 (д.р.)
CO ₂ /CH ₄ 62/38	ПИ-1	CO ₂	451 ± 35	445 ± 22 [15]; 404 ± 20 [16, 17]	23 ± 3	20 ± 2 [15]; 18 ± 2 [16, 17]
		CH ₄	18 ± 1	20.8 ± 1.0 (д.р.)		
	ПИ-2	CO ₂	131 ± 12	202 ± 10 [15]; 150 ± 8 [17]	24 ± 4	19 ± 2 [15]; 18 ± 2 [16, 17]
		CH ₄	5.3 ± 0.5	9.5 ± 0.5 (д.р.)		

* д.р. — данная работа.

что приводит к повышению P для бутана (табл. 3). При этом пластификация ПИ-2 больше, чем ПИ-1, что объяснимо с учетом того, что ПИ-1 содержит гексафторизопротопилиденные группы, поскольку известно, что фторсодержащие полимеры значительно меньше пластифицируются углеводородами и органическими парами, чем полимеры, не содержащие фтора в химической структуре элементарного звена [25].

Селективность газоразделения, селективности диффузии и растворимости представлены в табл. 4. Поскольку растворимости углеводородов C₂–C₄ больше, чем у метана, соответствующие величины селективности растворимости существенно меньше 1.

Как видно из табл. 4, селективность газоразделения для пары газов O₂/N₂ совпадает с данными работ [15] и [16, 17]. Селективность диффузии для пары газов O₂/N₂ для ПИ-2 совпадает с данными работ [16, 17] и немного выше данных работы [15]. Селективность газоразделения обоих ПИ для пары газов CH₄/C₂H₆ близка к 1, что близко к данным для ПВТМС [26–29], при этом P (CH₄) для ПВТМС (13 Баррер) занимает промежуточное положение между ПИ-1 и ПИ-2 (табл. 2, 3). Селективность диффузии для пары газов CH₄/C₂H₆ равно как и селективность газоразделения

CH₄/C₃H₈ (табл. 4) также близки к данным для ПВТМС (7.7) [26–29]. В то же время, для ПИ на основе диангирида бFDA и диаминов с объемистыми заместителями, такими как триметил м-фенилендиамин и тетраметил п-фенилендиамин [18], при сравнимых (табл. 3) величинах P (C₃H₈) (2.7 и 4.3 соответственно [18, 26]) значения селективностей CH₄/C₃H₈, вычисленных по данным для CH₄ тех же авторов [26, 29], оказываются несколько выше (6.6, 9.6 соответственно), чем для ПИ-1 и ПИ-2 (табл. 4). Величины D (C₃H₈) для тех же ПИ на основе диангирида бFDA и триметил м-фенилендиамина, или тетраметил п-фенилендиамина [18] оказываются на порядок выше (0.15 и 0.27 соответственно [18, 26]), чем для ПИ-1 и ПИ-2. В связи с этим селективности диффузии и растворимости CH₄/C₃H₈ для ПИ-1 и ПИ-2 (табл. 4) оказываются существенно выше, чем для сходных по строению ПИ, вычисленных по данным для CH₄, полученными теми же авторами [26, 29].

Смеси газов

Данные, полученные для смесей газов, и их сравнение с данными для индивидуальных газов представлены в табл. 5.

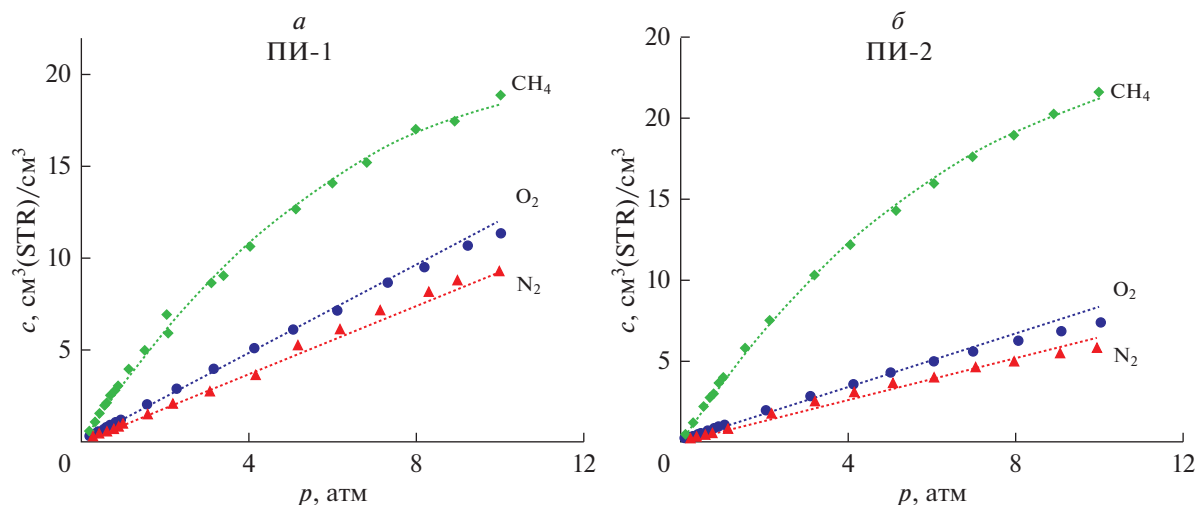


Рис. 2. Изотермы сорбции O_2 , N_2 и CH_4 для ПИ-1 и ПИ-2.

Как видно из табл. 2, данные по проницаемости ПИ-1 для смеси газов O_2/N_2 не отличаются от данных для индивидуальных газов, полученных в данной работе (д.р.) и в работах [16, 17]. Селективность разделения для смеси газов O_2/N_2 аналогична селективности разделения индивидуальных газов. Для ПИ-2 величины P для смеси газов O_2/N_2 несколько ниже, чем для индивидуальных газов, полученных в данной работе (д.р.) и в работах [16, 17] (табл. 2). Однако фактор разделения для этой смеси газов остается неизменным. Для ПИ-1 величины $P(CO_2)$ для смеси газов CO_2/CH_4 близки к данным работы [15], однако величины $P(CH_4)$ оказываются несколько ниже как полученных в данной работе (д.р.), так и в работах [15]; [16, 17], что приводит к некоторому увеличению фактора разделения смеси газов CO_2/CH_4 . Для ПИ-2 величины $P(CO_2)$ и $P(CH_4)$

для смеси газов CO_2/CH_4 ниже, чем для индивидуальных газов (табл. 2). Однако относительное снижение $P(CH_4)$ больше, что, также как и в случае ПИ-1, приводит к увеличению селективности разделения смеси газов CO_2/CH_4 . Возможно, в случае смеси газов CO_2/CH_4 высокие коэффициенты растворимости CO_2 приводят к конкурентной сорбции газов, что, в свою очередь, приводит к увеличению селективности растворимости и вследствие этого к росту селективности газоразделения.

Сорбция газов

Изотермы сорбции газов O_2 , N_2 и CH_4 , представлены на рис. 2, данные обработки изотерм в сравнении с данными, полученными для косвен-

Таблица 6. Данные обработки изотерм сорбции в сравнении с данными, полученными для косвенного определения коэффициентов растворимости по уравнению $S = P/D$

Полимер	$S, \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3/\text{атм}$			
	ПИ-1		ПИ-2	
Газ	Exp	$S = P/D$	Exp	$S = P/D$
O_2	1.37 ± 0.21	1.1 ± 0.2 [15–17]	1.15 ± 0.17	1.2 ± 0.2 [15]; 1.1 ± 0.2 [16, 17]; 1.5 ± 0.2 (д.р.)
N_2	0.79 ± 0.12	0.84 ± 0.13 [15–17]	0.74 ± 0.11	0.94 ± 0.14 [15]; 0.85 ± 0.13 [16, 17]; 1.2 ± 0.2 (д.р.)
CH_4	3.64 ± 0.55	3.0 ± 0.5 [15–17]; 3.1 ± 0.5 (д.р.)	4.7 ± 0.7	4.2 ± 0.6 [15]; 3.9 ± 0.6 [16, 17]; 5.2 ± 0.8 (д.р.)

ного определения коэффициентов растворимости по уравнению $S = P/D$, – в табл. 6.

Как видно из изотерм сорбции в интервале давлений от 0 до 10 атм, изотермы сорбции метана для обоих полимеров имеют явно выраженный нелинейный характер, однако данных для обработки изотермы в рамках модели двойной сорбции недостаточно. Изотермы сорбции кислорода уже при давлениях более 8 атм начинают отклоняться от линейности, и только изотермы сорбции азота имеют очевидный линейный характер. Возможно, такое поведение связано с большим размером элементов свободного объема, о чем свидетельствуют и высокие значения величин коэффициентов растворимости (табл. 6).

Как видно из табл. 6, величины коэффициентов растворимости, полученные прямым методом из изотерм сорбции, для обоих газов и полимеров в пределах ошибки определения, в целом, совпадают с данными, полученными косвенным методом из коэффициентов проницаемости и диффузии как в данной работе, так и в работах [15–17]. Следовательно, для ПИ-1 и ПИ-2 значения коэффициентов растворимости не зависят от метода определения и близки к равновесным величинам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные в работе параметры транспорта углеводородов C_1 – C_4 через пленки на основе полиимидов 6FDA-DETDA (ПИ-1) и BPDA-DETDA (ПИ-2) указывают на возникновение эффекта пластификации полимеров бутаном; особенно эффект заметен для ПИ-2, что может быть связано с тем, что он, в отличие от полиимида ПИ-1, не содержит гексафторизопропилиденные группы.

Были измерены проницаемости смесей газов O_2 – N_2 (29 : 71 об./об.) и CO_2 – CH_4 (62 : 38 об./об.) и показано отсутствие значимых изменений газоразделительных параметров в сравнении с индивидуальными газами. Отмечено небольшое увеличение фактора разделения для смеси CO_2 – CH_4 , которое обусловлено снижением коэффициента проницаемости метана. Предположительно, данный эффект связан с конкурентной сорбцией газов в данной смеси.

Сорбционные эксперименты показали, что для полиимидов ПИ-1 и ПИ-2 изотермы сорбции метана носят выраженный нелинейный характер, и кроме того, незначительная нелинейность наблюдается для кислорода при 8 атм. Такое поведение изотерм сорбции может означать, что данные полиимиды обладают большим размером элемента свободного объема, что косвенно подтверждается значениями коэффициентов растворимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Научного и технологического исследо-

вательского совета Турции (TUBITAK) в рамках проекта № 21-58-46011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I.* Eds. Polyimide membranes: applications, fabrications, and properties, Tokyo: Amsterdam: Kodansha; Gordon and Breach, 1996.
2. *Ghosh M.K., Mittal K.L.* Eds., Polyimides: fundamentals and applications, N.Y.: Marcel Dekker, 1996.
3. *Tanaka K., Okamoto K.-I.* Structure and Transport Properties of Polyimides as Materials for Gas and Vapor Membrane Separation // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. P. 271–291.
4. Ube Industries. URL: <https://www.ube.com/contents/en/chemical/separation/index.html>
5. *Evonik* URL: <https://www.membrane-separation.com/en>
6. Air Liquide URL: <https://www.airliquideadvancedseparations.com/our-membranes>
7. *Robeson L.M.* // J. Membrane Science. 1991. V. 62. № 2. P. 165–185.
8. *Robeson L.M.* // J. Membrane Science. 2008. V. 320. № 1–2. P. 390–400.
9. *Xiao Y., Low B.T., Hosseini S.S., Chung T.S., Paul D.R.* // Progress in Polymer Science. 2009. V. 34. № 6. P. 561–580.
10. *Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S.* // Progress in Polymer Science. 2012. V. 37. № 7. P. 907–974.
11. *Low Z.-X.* // Chemical Reviews. P. 41.
12. *Banerjee S., Bera D.* Polycondensation Materials Containing Bulky Side Groups: Synthesis and Transport Properties // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation / ed. Yampolskii Y., Finkelshtein E., Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. P. 223–269.
13. *Barnali Dasgupta Ghosh, Susanta Banerjee, Alexander Alentiev, Inga Ronova, Yuri Yampolskii.* Polyimides with Bulky Groups: Synthesis, Characterization, and Physical Properties // Imidic Polymers and Green Polymer Chemistry. New Technology and Developments in Process and Product. / ed. A. I. Barzic, N.K. Rawat, A.K. Naghi., Palm Bay, FL: Apple Academic Press, 2021. P. 23–88.
14. *Ronova I.A., Alentiev A.Yu., Bruma M.* // Polymer Reviews. 2018. V. 58. № 2. P. 376–402.
15. *Kuznetsov A.A., Tsegelskaya A.Yu., Orlova A.M., Belov N.A., Chirkov S.V., Nikiforov R.Yu., Alentiev A.Yu.* // Membranes and Membrane Technologies, 2019, V. 16 № 56, P. 316–322.
16. *Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А.* // Мембраны и Мембранные технологии. 2022. V. 12. № 2. P. 107–115.
17. *Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А.* // Мембраны и Мембранные технологии. V. 12. № 3.

18. Tanaka K., Taguchi A., Hao J., Kita H., Okamoto K. // *J. Membrane Science*. 1996. V. 121. № 2. P. 197–207.
19. Shimazu A., Miyazaki T., Matsushita T., Maeda M., Ikeda K. // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1999. V. 37. № 21. P. 2941–2949.
20. Shimazu A., Miyazaki T., Maeda M., Ikeda K. // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2000. V. 38. № 19. P. 2525–2536.
21. Белов. Н.А., Никифоров Р.Ю., Бермешев М.В., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2017. Т. 7. № 5. С. 305.
22. Wellinger A., Murphy J.D., Baxter D. Eds. *The biogas handbook: science, production and applications*. Elsevier. 2013.
23. Nizhegorodova Yu.A., Belov N.A., Berezkin V.G., Yampol'skii Yu.P. // *Russian J. Physical Chemistry A*. 2015. V. 89. № 3. P. 502–509.
24. Teplyakov V., Meares P. // *Gas Separation & Purification*. 1990. V. 4. № 2. P. 66–74.
25. Ямпольский Ю.П., Белов Н.А., Алентьев А.Ю. // *Успехи химии*. 2019. Т. 88. № 4. С. 387.
26. TIPS RAS. Database “Gas Separation Parameters of Glassy Polymers”, 1998, URL: http://www.ips.ac.ru/index.php?option=com_content&task=view&lang=en&id=853.
27. Yampolskii Yu.P., Novitskiy E.G., Durgarjan S.G., Nametkin N.S. // *Vysokomolekularnye Soedineniya B*. 1978. V. 20. № 8. P. 632–635.
28. Yampolskii Yu.P., Durgarjan S.G., Nametkin N.S. // *Vysokomolekularnye Soedineniya B*. 1979. V. 21. № 8. P. 616–621.
29. Tanaka K., Okano M., Toshino H., Kita H., Okamoto K.-I. // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1992. V. 30. № 8. P. 907–914.

Sorption and Gas Transport Characteristics of Polyimides Based on a Mixture of Diethyl Toluene Diamine Isomers

A. Yu. Alentiev¹ *, V. E. Ryzhikh¹, R. Yu. Nikiforov¹, D. A. Bezgin¹, S. V. Chirkov¹,
N. A. Belov¹, A. M. Orlova², and A. A. Kuznetsov²

¹*Federal State Budgetary Institution of Science A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences, Leninsky Prospekt, 29, Moscow, 119991 Russia*

²*Federal State Budgetary Institution N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of Russian Academy of Sciences, Profsovnaya Street, 70, Moscow, 117393 Russia*

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

The transport of oxygen, nitrogen and hydrocarbons C₁–C₄ in polyimides based on 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and diphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid (BPDA) and diethyl toluene diamine (DETDA) is studied. The dependences of the diffusion coefficient on the diffusant effective diameter and the solubility coefficients on the Lennard-Jones potential of pair interaction are considered. It is shown that the diffusion coefficients of butane are out of the linear dependence of the logarithm of the diffusion coefficient on the square of the effective diameter of the diffusant, which may indicate the plasticization of polymers with butane at a pressure of 1 atm. The permeability of mixtures of gases O₂–N₂ (29 : 71 v/v) and CO₂–CH₄ (62 : 38 v/v) has been studied. There are no significant differences in the gas separation parameters in comparison with the experiment for individual gases, however, for a mixture CO₂–CH₄, a slight increase in the separation factor was found in comparison with the ideal selectivity. The data on the measurement of sorption isotherms and solubility coefficients O₂, N₂ and CH₄ are also presented in the article. Gas solubility coefficients were close to the values obtained indirectly as P/D.

Keywords: polyimides, permeability, selectivity, diffusion, sorption

УДК 66-935.4

КОАГУЛЯЦИЯ И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ: ГИБРИДНЫЙ ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

© 2022 г. С. В. Федосов^{a, b}, А. В. Маркелов^{c, *}, А. В. Соколов^c, Ю. П. Осадчий^d^aНациональный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, 129337 Россия^bПоволжский государственный технологический университет, Йошкар-Ола, Республика Марий Эл, 424000 Россия^cЯрославский государственный технический университет, Ярославль, 150023 Россия^dИвановский государственный политехнический университет, Иваново, 153000 Россия*e-mail: aleksandr203.37@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

В статье представлены экспериментальные исследования гибридного процесса регенерации отработанных масел на основе двух взаимосвязанных процессов коагуляции и ультрафильтрации с целью проверки гипотезы о том, что процесс коагуляции за счет агрегации частиц и органических веществ способствует образованию более пористого слоя осадка, что уменьшает закупорку пор и повышает эффективность фильтрации. Исследование направлено на определение наиболее эффективных параметров баромембранного процесса путем описания изменения свойств отложений в трубчатой керамической мембране при ультрафильтрации отработанных масел. На первом этапе были проведены эксперименты на Джар реакторе с двумя различными коагулянтами: водного раствора диаминометана и смеси моноэтаноламина и пропан-2-ол, и исследовано влияние коагулянтов на процесс образования хлопьев методом микросъемки капельных проб и бумажной хроматографии. На втором этапе проведены исследования процесса ультрафильтрации. Эксперименты по коагуляции и ультрафильтрации показали различную проницаемость процесса. Влияние на поток пермеата зависит от природы и состава коагулянта. В результате экспериментов было показано, что более устойчивые хлопья образовывались под воздействием водного раствора диаминометана и как результат более длительная работа мембранного элемента без падения проницаемости.

Ключевые слова: коагуляция, ультрафильтрация, гибридный процесс, отработанные моторные масла**DOI:** 10.31857/S2218117222050054

ВВЕДЕНИЕ

Анализ тенденций на рынке экологически чистых технологий показывает рост научного, технологического и коммерческого интереса к баромембранным процессам и технологиям на их основе во многих отраслях промышленности.

Важнейшее условие организации малоотходного производства – наличие системы обезвреживания неиспользуемых отходов, в первую очередь токсичных неразрывно связано с мембранными процессами разделения, которые эффективнее и экономичнее обычных методов разделения [1, 2].

Накопленный за последние 10–15 лет в РФ и за рубежом опыт использования баромембранных установок свидетельствуют о том, что диапазон применения подобных технологий может быть значительно расширен. Одним из таких направлений является разделение нефти, нефтепродуктов и водомасляных эмульсий [3, 4].

С целью организации малоотходного производства предлагается проводить регенерацию отработанных моторных масел с помощью процессов баромембранного разделения, таких как микрофильтрация (МФ) и ультрафильтрация (УФ), которые эффективнее и экономичнее обычных методов разделения.

Отработанное моторное масло со временем приобретает свойство коллоидного раствора [5–9]. Из-за наличия в масле ПАВ в виде моюще-диспергирующих присадок постоянно идут процессы самопроизвольного растворения (солюбилизация) и расщепления (пептизация) образуемых нерастворимых в базовой основе продуктов старения [26]. Эти явления не позволяют частицам загрязнений образовывать крупные конгломераты, что является положительным моментом для эксплуатации масла, но ухудшает его фильтруемость.

Таблица 1. Характеристики моторного масла М-14Д2 и отработанного масла

Определяемый показатель, единица измерения	Масло М-14Д2	Масло отработанное
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	13.77	13.32
Температура вспышки в открытом тигле, °С	258	225
Водородный показатель, рН	Не нормируется	7.72
Щелочное число в мг/КОН на 1 мг масла	14.3	9.02
Массовая доля воды, %	Следы	Следы
Оптическая плотность, см ⁻¹	Не нормируется	234
Массовая доля механических примесей, %	Отсутствие	0.04
Плотность фактическая при 24.5°С, кг/м ³	889	895

Экономическая целесообразность использования ультрафильтрации для разделения вязких коллоидных систем в значительной степени ограничена явлением закупорки полупроницаемой перегородки [10]. Без разработки специальных условий эксплуатации мембран они будут закупорены за короткое время.

Среди различных процессов, позволяющих уменьшить загрязнения мембраны, многими учеными в своих исследованиях предлагается сочетание этапа фильтрации с этапом коагуляции. Коагуляция за счет агрегации частиц и органических веществ способствует образованию более пористого слоя осадка, что уменьшает закупорку пор и повышает эффективность фильтрации [11–18].

В то же время для удаления продуктов старения имеется необходимость дестабилизировать дисперсную систему отработанных масел и ускорить коагуляционные процессы (слипание и слияние частиц).

В данной работе исследуется гибридный процесс коагуляция-ультрафильтрация на трубчатых мембранных элементах в тангенциальном режиме. Выдвигается гипотеза о том, что большие скорости потока в трубчатом мембранном элементе увеличат эффект коагуляции за счет смыва крупных хлопьев, что будет способствовать уменьшению образованию слоя осадка на поверхности разделения.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью данной работы является исследование влияния коагулянтов на процесс ультрафильтрации отработанных моторных масел.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать методику исследования;
- определить удельную электропроводность водного раствора коагулянтов;

– исследовать укрупнение загрязнений под воздействием коагулянта;

– изучить влияние коагулянта на эффективность ультрафильтрации отработанных моторных масел

1. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Отработанное моторное масло

В качестве исследуемого объекта использовалось отработанное моторное масло высоконагруженных дизельных двигателей марки Лукойл М-14Д2. Пробы взяты с дизельных тепловозов после 300 ч наработки в зонах по техническому обслуживанию в Эксплуатационном Ивановском ДЕПО “Иваново ДЧЭ-5” Северной железной дороги ОАО “РЖД”. Физико-химические свойства отработанного масла представлены в табл. 1.

1.2. Ультрафильтрационные мембраны

В качестве фильтрующего материала использовались ультрафильтрационные керамические монотрубные мембраны с селективным слоем на основе Al₂O₃ производства ООО “Керамик-фильтр” г. Москва.

Полимерные трубчатые мембраны производства ООО “Владипор” г. Владимир на основе фторопласта, поливинилхлорида, полисульфонамида, модифицированного поливинилхлорида и полисульфоновые были исключены в результате предварительных экспериментов по соображениям низкой температуры эксплуатации, небольшой долговечности и невозможности восстановления производительности методом обратной промывки.

Основные технические характеристики керамических мембран приведены в табл. 2.

Выбор мембран производился из интервала селективностей, которые обычно удовлетворяют предъявленным требованиям к качеству разделения и соответствует отношению [19]

Таблица 2. Технические характеристики исследуемых мембран

Тип мембранного элемента	Средний диаметр пор, мкм	Допустимый диапазон, рН	Удельная производительность по дистиллированной воде при $p = 0.5$ МПа, $m^3/(m^2 \cdot ч)$	Термическая устойчивость не более, °С	Предельное рабочее давление, p_{max} МПа
Керамика Al_2O_3	0.1	1–13	1.2	500	0.6–0.8
Керамика Al_2O_3	0.05	1–13	0.8	500	0.6–0.8
Керамика Al_2O_3	0.01	1–13	0.3	500	0.6–0.8

$$\frac{d_{\text{мол}}}{d_{\text{пор}}} \geq 0.5, \quad (1)$$

где $d_{\text{мол}}$ – средний диаметр молекул задерживаемого вещества; $d_{\text{пор}}$ – средний размер пор мембраны.

В табл. 3 представлены расчетные данные по выражению (1).

Керамическая мембрана марки КУФЭ-1х10 производства ООО “Керамикфильтр” г. Москва имеет лучшие показатели (табл. 2) и использовалась в экспериментах.

1.3. Методика исследования процесса коагуляции

В соответствии с целью и задачами исследования в экспериментах по коагуляции использовались два реактора с разным объемами. Первый реактор имел полезный объем 0.01 м^3 (10 л), который использовался для приготовления раствора к ультрафильтрации. Второй объемом 0.001 м^3 (1 л) представлял собой реактор для тестирования методом испытания в мерном цилиндре (Джар-тест) и применялся для оценки коагулирующей способности мельчайших частиц загрязнений, находящихся в работающем моторном масле за счет действия коагулирующего раствора (рис. 1).

Масло загружается в реактор с рубашкой 4, в который добавляется коагулянт. Отработанное масло перемешивается с помощью мешалки 5 с частотой вращения лопастей $100\text{--}200 \text{ мин}^{-1}$. Необходимый температурный режим в реакторе поддерживается с помощью термостата 1. Обработанное масло сливается через сливной гран 7.

Введение в дисперсную среду отработанного масла электролита приводит к уменьшению адсорбционно-сольватного фактора, что способствует снижению электрического барьера вокруг частиц высокомолекулярных продуктов старения масла и слипанию частиц загрязнений в конгломераты [29].

В результате проведенного анализа существующих физико-химических способов очистки отработанных моторных масел [7, 20–29] был сделан вывод о наиболее весомых факторах при выборе коагулянта для укрупнения частиц загрязнений. К ним

относятся: экономичность, доступность, технологичность, экологическая безопасность. Указанным критериям наиболее удовлетворяют следующие виды реагентов:

- моноэтаноламин с пропан-2-ол (МЭА + ИПС);
- водный раствор диаминометанала (ДАМ).

В задачи экспериментов входило определение наиболее эффективной концентрации коагулянтов в растворе.

На первом этапе были подготовлены пробы масла объемом 1000 мл, в которые содержали различные виды коагулянтов с концентрацией 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0; 2% по массе. После добавления коагулянта проводились кондуктометрические исследования удельной электропроводности полученных растворов, которая влияет на образование ионов. Наиболее эффективное соотношение воды и диаминометанала определялась по показателю удельной электропроводности раствора.

Температурный режим и время перемешивания очень сильно влияет на кинетику укрупнения частиц загрязнений. При проведении предварительных исследований было определено, что наиболее существенно удельная электропроводность повышается начиная с 60°C . Поэтому дальнейшие эксперименты были связаны с определением оптимальной температуры процесса коагуляции и времени перемешивания. В процессе нагрева отбирались капельные пробы через 1, 5 и 10 мин, и методом бумажной хроматографии проводилась оценка эффективности коагуляции продуктов старения масла.

Сущность метода заключается в нанесении на фильтровальную бумагу капли отработанного масла после введения коагулянта и определения величины и характера пятна, получаемого после

Таблица 3. Расчетные характеристики мембран

Тип мембран	$d_{\text{пор}}$, мкм	$d_{\text{мол}}$, мкм	$d_{\text{мол}}/d_{\text{пор}}$
КУФЭ-1х500	0.5	0.009	0.02
КМФЭ-1х50	0.05	0.009	0.18
КУФЭ-1х10	0.01	0.009	0.9

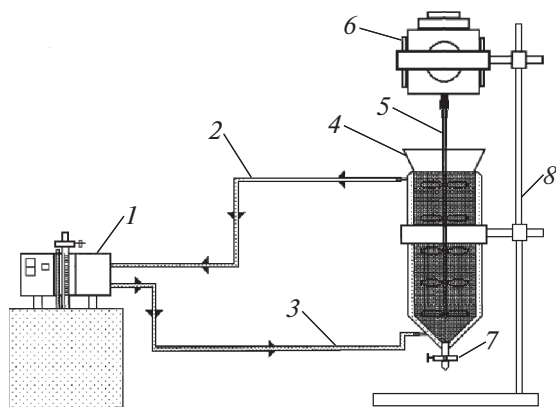


Рис. 1. Схема лабораторной установки для коагуляции моторных масел: 1 – термостат; 2, 3 – трубопроводы для подачи и отвода теплоносителя; 4 – реактор с рубашкой; 5 – мешалка; 6 – привод; 7 – сливной кран.

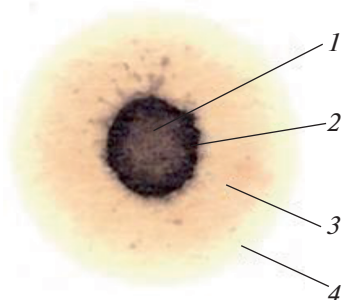


Рис. 2. Иллюстрация масляного пятна капельной пробы на фильтровальной бумаге: 1 – ядро капли; 2 – зона диффузии нерастворимых органических примесей; 3 – зона диффузии растворимых органических примесей; 4 – зона диффузии чистого масла.

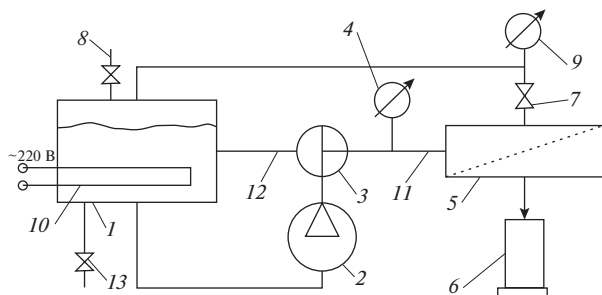


Рис. 3. Принципиальная схема лабораторной ультрафильтрационной установки: 1 – резервуар с отработанным моторным маслом; 2 – насос; 3 – трехходовой кран; 4, 9 – манометры соответственно на входе и выходе из фильтрующего модуля; 5 – ультрафильтрационный модуль; 6 – мерная колба с пермеатом; 7 – запорная арматура; 8 – кран для залива отработанного масла; 10 – нагревательный прибор; 11 – напорная магистраль; 12 – байпасная магистраль; 13 – вентиль сливной.

его впитывания с использованием органолептических способов (рис. 2).

По этому методу на хроматограмме (рис. 2) различают центральное ядро, соответствующее растеканию капли масла на поверхности фильтровальной бумаги, краевую зону, а также зону диффузии, то есть кольцо, очерченное нерастворимыми в масле продуктами загрязнения вокруг ядра. Чем больше площадь диффузии, тем выше оценивается диспергирующая способность (ДС) масла. Количественная оценка ДС производится по площади зоны диффузии на хроматограмме по выражению [27]

$$ДС = 1 - \frac{d^2}{D^2}, \quad (2)$$

где d – средний диаметр центрального ядра, мм; D – средний диаметр внешнего кольца зоны диффузии, мм.

При значении $ДС = 1$ масло полностью сохраняет запас диспергирующих свойств – это свойственно новым или мало сработанным моторным маслам. В отработанных моторных маслах показатель $ДС = 0.25–0.35$.

Хорошим показателем правильного выбора коагулянта будет $ДС \rightarrow 0$, это значит, что запас диспергирующих присадок исчерпан, а значит коагуляция органических примесей наиболее эффективна. В этом случае диффузионная зона 3 уменьшается до размеров ядра, а вокруг него проявляется ярко выраженная светло-желтая окантовка.

Кроме этого, капельные пробы наносились на стекло с целью исследования эффективности процесса коагуляции с помощью электронного микроскопа.

1.4. Методика исследования процесса ультрафильтрации

Принципиальная схема лабораторной установки показана на рис. 3.

Исходный раствор для разделения подается насосом 2 из резервуара 1 на мембранный элемент трубчатого типа 5. Пермеат собирается в мерную колбу 6. Подогрев раствора производится с помощью электрического тена 10. Давление в системе контролируется по манометрам 4, 9.

Мембранный модуль состоит из одного трубчатого керамического элемента длиной 0.8 м, внутренним диаметром 0.006 м и общей площадью фильтрования 0.015 м². Отсечение по молекулярной массе составляет 100 кДа при размере пор 0.1–0.01 мкм.

Трансмембранное давление поддерживалось на уровне 0.1–0.5 МПа. Для создания в мембранном трубчатом модуле турбулентного режима те-

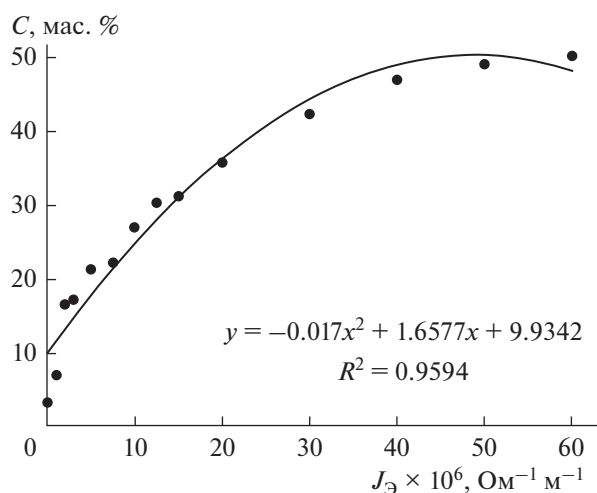


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности раствора от концентрации коагулянта.

чения, скорость потока разделяемого раствора составляла $5\text{--}10 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Перед ультрафильтрацией в резервуаре 1 проводили коагуляцию с режимами идентичными с Джар тестами.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Результаты исследования процесса коагуляции

2.1.1. Определение удельной электропроводности водного раствора диаминометанала

Диаминометанал в водном растворе диссоциирует на положительные и отрицательные ионы. При температуре 298 К константа ионизации водного раствора диаминометанала $K_{\text{и}} = 1.15 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$. Данный показатель очень близок к константе ионизации воды при той же температуре. Из курса общей химии известно, что при нагреве из диаминометанала образуется водный раствор аммиака в следствие процессов гидролиза. Водный раствор аммиака сильный электролит с константой ионизации $K_{\text{и}} \sim 10^{-5} \text{ моль}^2/\text{л}^2$

и высокой степенью электропроводности. Поэтому данный раствор способен разрушать двойной электрический слой на поверхности частиц продуктов старения масел, подверженных пептизации [28, 29]. В задачи эксперимента входило определение концентрации ДАМ с точки зрения увеличения электропроводности. Данные исследований представлены на рис. 4.

Анализ проведенных кондуктометрических исследований (рис. 4) позволяет сделать вывод о том, что наиболее оптимальная концентрация диаминометанала составляет 50%, т. к. дальнейшее увеличение не приводит к резкому увеличению количества ионов. Кроме того, растворимость коагулянта в воде при температуре 293 К составляет 51.8 мас. % [28, 29]. При более высоких температурах растворимость повышается, но увеличиваются затраты на получение раствора, связанные с расходом энергии на подогрев растворителя.

2.1.2. Исследование укрупнения загрязнений

Результаты оценки укрупнения загрязнений по методу бумажной хроматографии и выбору оптимальной температуры и времени перемешивания представлены в табл. 4. Данные представлены при концентрации коагулянта 1 мас. %.

Анализируя экспериментальные данные, представленные в табл. 5, можно сделать вывод о том, что наиболее полная коагуляция происходит в диапазоне температур 353–363 К и временем перемешивания 5–10 мин.

Второй параметр, который был исследован на данном этапе – влияние концентрации коагулянта в отработанном масле на процесс образования хлопьев.

Результаты фото микросъемки капельных проб при температуре 353 К приведены на рис. 5–8.

На микрофотографиях приведенных на рис. 5–7 видно, что частицы загрязнений агрегируют до 1–2 мкм при внесении в отработанное масло 0.2 мас. % коагулянта. В результате дальнейшего увеличения концентрации разделяюще-

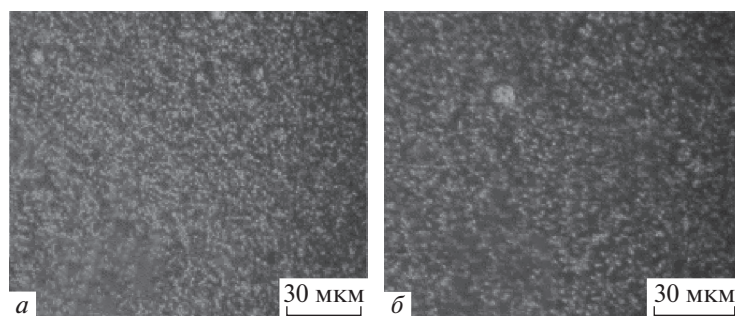


Рис. 5. Микрофотография отработанного моторного масла после введения 0.2 мас. % коагулянта (увеличение в 400 крат): (а) — 50% водного раствора диамида угольной кислоты; (б) — моноэтаноламин + пропан-2-ол.

Таблица 4. Результаты исследования укрупнения загрязнений от температуры и времени перемешивания

Температура, °С	Время перемешивания, мин.	Вид пятна капельной пробы на бумаге
50–60	1	Сплошное серое пятно, коагуляция не наблюдается
	5	Сплошное серое пятно, коагуляция не наблюдается
	10	Сплошное серое пятно, коагуляция не наблюдается
60–70	1	Сплошное серое пятно, коагуляция не наблюдается
	5	Серое пятно со слабовыраженной светло-желтой окантовкой, коагуляция малозаметна
	10	Черное пятно со слабовыраженной светло-желтой окантовкой, видимая коагуляция достаточная для удаления загрязнений
70–80	1	Серое пятно со слабовыраженной светло-желтой окантовкой, коагуляция малозаметна
	5	Черное пятно со слабовыраженной светло-желтой окантовкой, видимая коагуляция достаточная для удаления загрязнений
	10	Черное пятно с ярковыраженной светло-желтой окантовкой, видимая коагуляция достаточная для удаления загрязнений
80–90	1	Черное пятно со слабовыраженной светло-желтой окантовкой, видимая коагуляция достаточная для удаления загрязнений
	5	Черное пятно с ярковыраженной светло-желтой окантовкой, видимая коагуляция достаточная для удаления загрязнений
	10	Черное пятно с ярковыраженной светло-желтой окантовкой, видимая коагуляция достаточная для удаления загрязнений

Таблица 5. Результаты анализа исходного раствора, концентрата и пермеата при $K_{yo} = 2.5$

Определяемый показатель, единица измерения	Результаты анализа				
	исходное	ретентат		пермеат	
		ДАМ	МЭА + ИПС	ДАМ	МЭА + ИПС
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	13.32	14.11	13.78	11.48	11.1
Температура вспышки в открытом тигле, °С	225	223	220	238	235
Водородный показатель, рН	7.72	7.83	7.8	7.9	7.8
Щелочное число в мг/КОН на 1 мг масла	9.02	8.14	6.05	0.57	3
Массовая доля воды, %	Следы	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
Оптическая плотность, см ⁻¹	234	289	295	35	30
Массовая доля механических примесей, %	0.04	0.09	0.09	0.0001	0.0001
Плотность фактическая при 24.5°С, кг/м ³	895	898	895	883	878

го реагента до 1–2 мас. % наблюдалось укрупнение частиц до 5–10 мкм при внесении диаминометанала и до 10–20 мкм моноэтаноламина и пропан-2-ол.

2.2. Результаты процесса ультрафильтрации

Эффективность ультрафильтрационного процесса во многом зависит от удельной производительности мембран G . В проведенных экспериментах исследовались зависимость удельной производительности ультрафильтров от трансмембранного давления и от времени ведения процесса разделения.

На рис. 9 и 10 представлены результаты экспериментов по влиянию трансмембранного давле-

ния для мембран с размером пор 0.05 и 0.01 мкм после выхода удельной производительности на плато через 120 мин после начала проведения эксперимента. Кривые на рисунках получены аппроксимацией экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Из графиков на рис. 9 и 10 видно, что в промежуток между значением рабочего давления в 0.2 и 0.3 МПа наблюдается точка экстремума, после которой при увеличении давления удельная производительность падает. Это объясняется уплотнением слоя хлопьев на поверхности мембраны, состоящего из высокомолекулярных продуктов старения масла, под действием нарастающего давления.

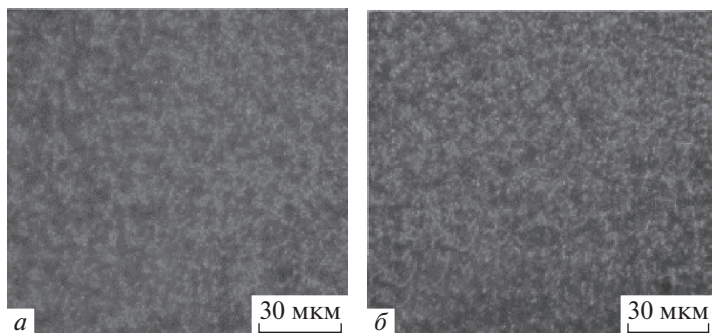


Рис. 6. Микрофотография отработанного моторного масла после введения 0.5 мас. % коагулянта (увеличение в 400 крат): (а) – 50% водного раствора диамида угольной кислоты; (б) – моноэтаноламин + пропан-2-ол.

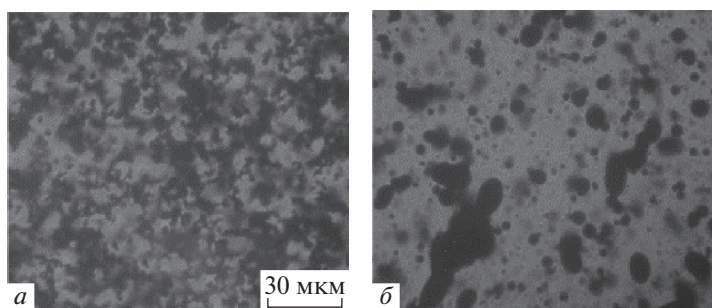


Рис. 7. Микрофотография отработанного моторного масла после введения 1 мас. % коагулянта (увеличение в 400 крат): (а) – 50% водного раствора диамида угольной кислоты; (б) – моноэтаноламин + пропан-2-ол.

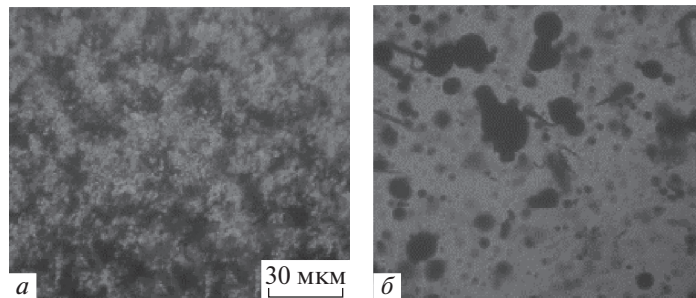


Рис. 8. Микрофотография отработанного моторного масла после введения 2 мас. % коагулянта (увеличение в 400 крат): (а) – 50% водного раствора diaminomethanal; (б) – моноэтаноламин + пропан-2-ол.

При определении степени концентрирования исходного сырья было найдено, что удовлетворительной величиной коэффициента уменьшения его объема следует считать $K_{yo} = 2.5$, который рассчитывается по выражению

$$K_{yo} = \frac{V_{исхОМ}}{V_{концОМ}}, \quad (3)$$

где $V_{исхОМ}$ – объем исходного отработанного масла в приемном резервуаре; $V_{концОМ}$ – объем концентрата в приемном резервуаре, образующийся в процессе разделения отработанных масел ультрафильтрацией.

Повышение K_{yo} приводит к увеличению КП и ГП на поверхности разделения и проскоку асфальто-смолистых продуктов старения масел в пермеат.

Результаты анализов, полученные при уменьшения исходного объема ОМ в приемном резервуаре до величины $K_{yo} = 2.5$ представлены в табл. 5 и 6.

Анализ данных, представленных в табл. 5 и 6 показывает эффективность ультрафильтрации отработанных масел. Так оптическая плотность уменьшилась почти в 7 раз. Это значит, что из исходного раствора практически были удалены асфальто-смолистые продукты старения масел.

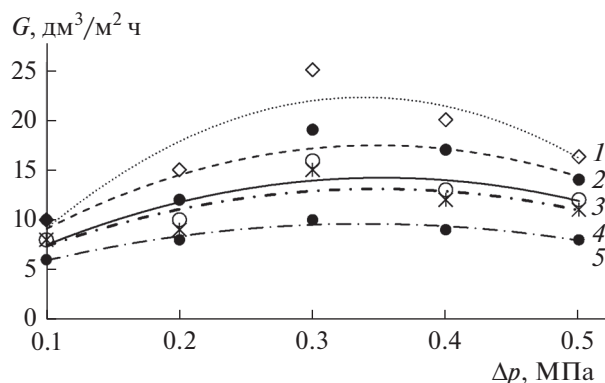


Рис. 9. Динамика изменения удельной производительности керамической мембраны со средним диаметром пор 0,05 мкм с концентрацией коагулянта: 1 – 1% МЭА + ИПС; 2 – 0,5% МЭА + ИПС; 3 – 1% ДАМ; 4 – 0,5% ДАМ; 5 – без коагулянта.

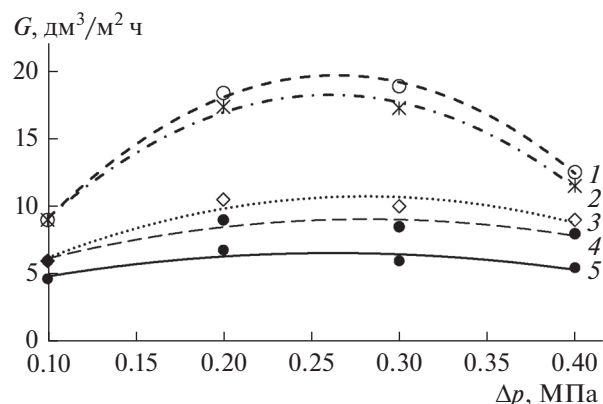


Рис. 10. Динамика изменения удельной производительности керамической мембраны со средним диаметром пор 0,01 мкм с концентрацией коагулянта: 1 – 1% МЭА + ИПС; 2 – 0,5% МЭА + ИПС; 3 – 1% ДАМ; 4 – 0,5% ДАМ; 5 – без коагулянта.

Уменьшения вязкости и понижение щелочного числа говорит об отделении из отработанного масла сработанных вязкостных (загущающих) присадок. В качестве таких присадок применяют полиизобутилены, полиметакрилаты, сополимеры стирола с диенами, сополимеры олефинов [10].

Наличие в масле Mo, Ni, Cu и Cr свидетельствует о наличии в моторных маслах антифрикционных и других типов присадок. Наличие Fe, Pb, Al, Si говорит о наличии механических загрязнений вследствие трения сопряженных поверхностей. Как видно из табл. 6 после ультрафильтрации содержание металлов, вызывающие загрязнения уменьшилось в 2–5 раз, а полезных металлов только на 20–30%. Таким образом, после мембранного разделения получено масло высокого качества с остаточным содержанием антиокислительных и противоизносных присадок.

На рис. 11 представлены результаты экспериментов по исследованию зависимости от времени

процесса разделения. Кривые на рисунке получены аппроксимацией экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Из рис. 11 видно, что удельная производительность мембраны в начальный период разделения выше с коагулянт на основе МЭА + ИПС на 150% и составляет 25 дм³/м² ч. Данное явление можно объяснить образованием более крупных хлопьев, поперечный поток через которые испытывает меньшее сопротивление. Кроме этого, вязкость масла при таком виде коагулянта ниже. Однако уже через 60 мин производительность падает более чем на 30% и затем продолжает снижаться. Это можно объяснить низким сопротивлением сдвигу, легкому разрушению на более мелкие фракции при постоянной циркуляции раствора и образованию плотного слоя геля на поверхности разделения.

Раствор с диаминометанолом хотя и показывает меньшую удельную производительность, но

Таблица 6. Содержание металлов в разделяемых маслах

Определяемый показатель, единица измерения	Результаты анализа		
	исходное	ретенат	пермеат
Свинец (Pb), г/т масла, не более	0.472	0.581	0.331
Олово (Sn), г/т масла, не более	0.212	0.281	0.193
Хром (Cr), г/т масла, не более	0.449	0.641	0.247
Молибден (Mo), г/т масла, не более	1.354	1.146	0.860
Никель (Ni), г/т масла, не более	0.366	0.702	0.233
Медь (Cu), г/т масла, не более	2.431	3.408	2.416
Кремний (Si), г/т масла, не более	13.370	5.797	5.249
Железо (Fe), г/т масла, не более	65.905	90.004	45.127
Алюминий (Al), г/т масла, не более	1.210	1.957	0.464

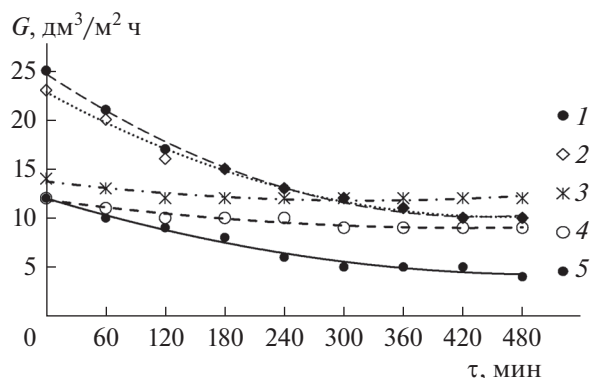


Рис. 11. Динамика изменения удельной производительности мембран от времени, диаметр пор $d_p = 0.01$ мкм, давление $\Delta p = 0.3$ МПа, температура $t = 353$ К: 1 – 1% МЭА + ИПС; 2 – 0.5% МЭА + ИПС; 3 – 1% ДАМ; 4 – 0.5% ДАМ; 5 – без коагулянта.

динамика ее падения не превышала 30% за 8 ч наблюдений. Это можно объяснить тем, что хлопья, образованные под воздействием ДАМ более устойчивы к разрушению, и образуют пористый слой отложений и проницаемость выходит на плато в $11 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ через 120 мин ведения процесса.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментов были получены следующие результаты:

- разработаны экспериментальные установки для исследования процессов коагуляции и ультрафильтрации отработанных масел с использованием керамических трубчатых мембран;

- предложены методики экспериментальных исследований процесса разделения отработанных масел;

- определен состав отработанных масел, с помощью аттестованных методов посредством современного аналитического оборудования, который указывает на высокое качество очищенного продукта;

- исследовано влияние давления на проницаемость и определено, что наибольшая производительность достигается при перепаде давления $0.2\text{--}0.3$ МПа;

- показано, что наиболее эффективным коагулянтом является водный раствор диаминметана.

Вместе с тем, имеются предложения для проведения дополнительных исследований.

В случае тангенциальной фильтрации в трубчатом мембранном элементе на первое место выходит устойчивость хлопьев к напряжению сдвига в трубчатом мембранном элементе и при прохождении через питающий насос, т.к. именно эти свойства влияют на повышение сопротивления через слой осадка на поверхности мембраны.

Для более точного анализа влияния скорости потока и напряжения сдвига на разрушение хлопьев необходимо провести ряд экспериментов с использованием реактора Тейлора–Куэтта (Taylor–Couette reactor). С помощью него можно создать условия подобные движению масла в мембранном трубчатом элементе и в питающем насосе. Для этого нужно использовать реакторы с различными диаметрами вращающихся и неподвижных частей, которые способны создавать напряжение сдвига от 0 до 200 Па при скоростях вращения от 0 до 300 $\text{рад} \cdot \text{с}^{-1}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена на средства гранта по договору 3642ГС1/60673 от 06.08.2020 Федерального государственного бюджетного учреждения “Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией данной рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Первов А.Г.* Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация // М.: Издательство Ассоциации строительных вузов. 2009. 232 с. ISBN: 978-5-93093-691-9.
2. *Осадчий Ю.П.* Возврат ценных компонентов из стоков текстильной промышленности с применением катализаторов // Курск: Закрытое акционерное общество “Университетская книга”. 2021. 250 с. ISBN 978-5-907555-01-3. <https://doi.org/10.47581/2021/Osadchi.01>
3. *Юшкин А.А., Бальнин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 155–162. <https://doi.org/10.1134/S2218117221020097>
4. *Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г., Низамеев И.Р.* // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 1. С. 51–58. <https://doi.org/10.1134/S2218117217060049>
5. *Rudnick L.R.* Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology, Third ed. // CRC Press. 2020. 1194 p. <https://doi.org/10.1201/9781315158150>
6. *Francois A.* Waste Engine Oils: Rerefining and Energy Recovery // Elsevier Science. 2006. 340 p. eBook ISBN: 9780080465173.
7. *Brinkman D.W., Parry B.J.* Recycling, Oil, In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. // John Wiley & Sons, Inc. 2005. <https://doi.org/10.1002/0471238961.15091202050311.a01.pub2>

8. *Firas A.* Design Aspects of Used Lubricating Oil Re-Refining // Elsevier, 2006. 122 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52228-3.X5000-6>
9. *Lashkhi V.L., Fuks I.G., Shor G.I.* // Chem Technol Fuels Oils. 1991. V. 27. P. 311–319. <https://doi.org/10.1007/BF00718997>
10. *Fedosov S.V., Osadchy Y.P., Markelov A.V., Sokolov A.V.* // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 6. P. 389–399. <https://doi.org/10.1134/S2517751621060044>
11. *Vyas H.K., Bennett R.J., Marshall A.D.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 192 (1–2). P. 165–176. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00503-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00503-8)
12. *Lahoussine–Turcaud V., Wiesner M.R., Botero J.Y.* // J. Membr. Sci. 1990. V. 52(2). P. 173–190. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80484-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80484-6)
13. *Guigui C., Rouch J.C., Durand-Bourlier L., Bonnelye V., Aptel P.* // Desalination. 2002. V. 147(1–3). P. 95–100. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00582-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00582-9)
14. *Park P., Lee C., Choi S., Choo K., Kim S., Yoon C.* // Desalination. 2002. V. 145(1–3). P. 237–245. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00418-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00418-6)
15. *Abdessemed D., Nezzal G.* // Desalination. 2003. V. 152(1–3). P. 367–373. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01085-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01085-8)
16. *Tansel B., Regula J., Shalewits R.* // Desalination. 1995. V. 102. P. 301–311. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(95\)00067-C](https://doi.org/10.1016/0011-9164(95)00067-C)
17. *Jung C., Son H., Kang L.* // Desalination. 2006. V. 197(1–3). P. 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.022>
18. *Barbot E. et al.* // J. Membr. Sci. 2008. V. 325(2). P. 520–527. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.054>
19. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация // М.: Химия. 1978. 352 с.
20. *Reis M.A.R., Jeronimo M.S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29(3). P. 432–436. <https://doi.org/10.1021/ie00099a019>
21. *Roy M., Mortier M.F., Stefan S., Orszulik T.* Chemistry and Technology of Lubricants // Springer, Dordrecht. 2010. 560 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8662-5>
22. *Rincon J., Canizares P., Garcia M.T.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 4373–4379. <https://doi.org/10.1021/ie040254j>
23. *Rincon J., Canizares P., Garcia M.T.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44(20). P. 7854–7859. <https://doi.org/10.1021/ie0580452>
24. *Shakirullah M., Ahmed I., Saeed M., Khan M.A., Rehman H., Ishaq M., Shah A.A.* // A J. Chemical Society Located in Taipei. 2006. V. 53. P. 335–342. <https://doi.org/10.1002/jccs.200600042>
25. *Isah A.G., Abdulkadir M., Onifade K.R., Musa U., Garba M. U., Bawa A.A., Sani Y.* // Proceedings of the World Congress on Engineering 2013, London, U. K. 2013. V. 1. P. 565–568. <https://www.researchgate.net/publication/290795308>
26. *Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е., Маркелова О.А.* // Строительные материалы. 2018. № 7. С. 68–70. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-761-7-68-70>
27. *Итинская Н.И., Кузнецов Н.А.* Топливо, масла и технические жидкости: справочник // М.: Агропромиздат. 1989. 304 с.
28. *Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S.* Industrial organic chemicals. 2-nd ed. // Noboken. 2004. 845 p. ISBN: 9781118229811.
29. *Остриков В.В., Бусин И.В.* // Техника в сельском хозяйстве. 2011. № 5. С. 23–24. EDN: YLXSBJ.

Coagulation and Ultrafiltration: a Hybrid Process for Cleaning Used Engine Oils

S. V. Fedosov^{1,2}, A. V. Markelov^{3,*}, A. V. Sokolov³, and Y. P. Osadchy⁴

¹National Research University Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, 129337 Russia

²Volga state university of technology, Yoshkar-Ola, 424000 Russia

³Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia

⁴Ivanovo State Polytechnic University, Ivanovo, 153000 Russia

*e-mail: aleksandr203.37@mail.ru

The article presents experimental studies of the hybrid process of regeneration of waste oils based on two interrelated processes of coagulation and ultrafiltration in order to test the hypothesis that the process of coagulation due to aggregation of particles and organic substances contributes to the formation of a more porous sediment layer, which reduces pore blockage and increases filtration efficiency. The study is aimed at determining the most effective parameters of the baromembrane process by describing changes in the properties of deposits in a tubular ceramic membrane during ultrafiltration of waste oils. At the first stage, experiments were carried out on a Jar reactor with two different coagulants: an aqueous solution of diaminomethanal and a mixture of ethanalamine and propane-2-ol, and the effect of coagulants on the process of flake formation was investigated by micrography of droplet samples and paper chromatography. At the second stage, studies of the ultrafiltration process were carried out. Coagulation and ultrafiltration experiments have shown different permeability of the process. The effect on the permeate flow depends on the nature and composition of the coagulant. As a result of experiments, it was shown that more stable flakes were formed under the influence of an aqueous solution of diaminomethanal and, as a result, a longer operation of the membrane element without a drop in permeability.

Keywords: coagulation, ultrafiltration, hybrid process, used engine oils

УДК 577.112.387

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИОННОГО ДИАЛИЗА ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ ФЕНИЛАЛАНИНА И МИНЕРАЛЬНОЙ СОЛИ ПРИ ЕЕ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

© 2022 г. М. В. Порожный^а, *, А. Э. Козмай^а, А. А. Мареев^а, В. В. Гиль^а^аФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: porozhnyj@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 04.06.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Предложена нестационарная математическая модель процесса разделения раствора аминокислоты (фенилаланина) и минеральной соли (NaCl) методом нейтрализационного диализа (НД), осуществляемого в циркуляционном гидродинамическом режиме. Модель учитывает характеристики мембран (толщину, обменную емкость и электропроводность) и раствора (концентрацию и природу компонентов), а также скорость потока раствора в камерах диализатора. В отличие от известных моделей новая модель учитывает перенос катионов и анионов фенилаланина через мембраны и диффузионные слои системы НД. Кроме того, модель учитывает способность аминокислоты вступать в реакции протонирования/депротонирования. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными позволяет сделать вывод, что модель адекватно описывает НД растворов смеси фенилаланина и NaCl. Показано, что для заданной пары мембран (катионообменной мембраны CSE и анионообменной мембраны ASE, Astom, Япония) и исследованных концентраций, pH смешанного раствора остается сравнительно низким в течение всего процесса, а скорость снижения электропроводности оказывается меньше по сравнению с индивидуальным раствором NaCl. На основе анализа экспериментальных данных и результатов моделирования проведена оценка потерь фенилаланина в процессе НД.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, нейтрализационный диализ, математическое моделирование, фенилаланин

DOI: 10.31857/S221811722205008X

1. ВВЕДЕНИЕ

Важным условием устойчивого развития мирового сообщества является применение возобновляемых источников сырья и энергии. К наиболее перспективным путям обеспечения этого условия относятся разработка технологий ферментативной переработки и извлечения ценных компонентов из биомассы [1], а также из сточных вод и отходов пищевых, фармацевтических и химических производств [2]. Наиболее дорогостоящими из выделяемых веществ являются пептиды и аминокислоты, обладающие антираковой, антидиабетной, иммуномодулирующей активностью [3], традиционно получаемые путем ферментативного гидролиза белков. Такие вещества являются амфолитами, химическое строение и электрический заряд которых зависят от pH среды вследствие их способности участвовать в реакциях протонирования-депротонирования. Очистка этих веществ от минеральных примесей, их концен-

трирование, а также селективное разделение близких по характеристикам амфолитов на практике представляют собой достаточно сложную задачу.

Особенно привлекательным для деминерализации, концентрирования, фракционирования амфолитов [4] является применение ионообменных мембран (ИОМ) в составе электродиализных [5–8], диализных [9], электрофоретических модулей [10] или гибридных биомембранных реакторов [11], а также комбинированных установок с ультрафильтрационными и ионообменными мембранами (электроультрафильтрация) [12, 13], т. к. позволяет использовать для разделения не только различие в подвижности частиц, но и в знаке и величине их электрического заряда.

Диализ является одним из наиболее простых в техническом исполнении мембранных методов разделения. Ключевым моментом разделения и очистки амфолитов при их диализной переработ-

ке является необходимость контроля рН этих растворов, что невозможно без добавления соответствующих реагентов. Чтобы обеспечить минимальные потери амфолита в процессе его очистки от минеральных примесей, в межмембранном пространстве камеры обессоливания необходимо поддерживать значения рН, при которых весь амфолит находится в молекулярной или цвиттер-ионной форме.

Современные фундаментальные исследования в области очистки и разделения амфолит-содержащих растворов методами диализа в основном направлены на изучение механизмов переноса амфолитов и сильных электролитов через ионообменные мембраны и примембранные слои раствора. Из достаточно ограниченного числа работ, посвященных этой теме, следует, что отличия в массообменных характеристиках мембранных модулей в случае сильных электролитов и амфолитов, в основном, связывают со способностью амфолитов к образованию крупных заряженных ассоциатов [14], а также с химическими взаимодействиями их различных форм с H^+ (OH^-) ионами, например, введенными в раствор путем добавления химических реагентов [15]. Если такие взаимодействия имеют место, возникает эффект облегченной диффузии [16–19]. Этот эффект заключается, например, в приобретении цвиттер-ионом аминокислоты заряда, противоположного заряду фиксированных групп мембраны, что позволяет аминокислоте легко проходить через мембрану в качестве противоиона.

Возможность управления значением рН раствора в камере обессоливания диализатора без внесения реагентов достигается путем применения нейтрализационного диализа (НД) – комбинации двух процессов доннановского обменного диализа, когда ионы H^+ и OH^- проникают через катионообменную мембрану (КОМ) и анионообменную мембрану (АОМ), соответственно, обмениваясь с ионами электролита, в камеру обессоливания, где происходит их рекомбинация с образованием молекул воды.

Величину потоков ионов при НД можно контролировать путем варьирования как свойств мембран (толщина, значение обменной емкости, степень сшивки матрицы, природа функциональных групп), так и параметров процесса (концентрации растворов кислоты, щелочи, соли в кислотной, щелочной камерах и камере обессоливания, соответственно; скорости прокачки растворов в соответствующих камерах) [20–23]. Поступление ионов H^+ и OH^- в камеру обессоливания может обеспечить изменение заряда амфолита в межмембранном пространстве без добавления буферных растворов. Этот аспект особенно важен для фармакологических, биохимических приложений и пищевой промышленности, где внесение допол-

нительных реагентов резко ухудшает качество получаемых продуктов. В отличие от электродиализа, где изменение рН раствора возможно путем задания соответствующего токового режима при плотностях тока выше предельного (когда на межфазной границе мембрана/раствор происходит генерация ионов H^+ и OH^-), НД позволяет осуществлять процесс деминерализации амфолит-содержащих растворов с возможностью контролируемого изменения рН в камере обессоливания в более “мягких” условиях без приложения электрического поля. Из-за отсутствия внешнего электрического поля в процессе НД отсутствуют индуцированные протеканием электрического тока сопряженные эффекты концентрационной поляризации (например, генерация H^+ и OH^- ионов, электроконвекция), что облегчает экспериментальное и теоретическое изучение процессов переноса. Однако, заранее предсказать эффект от изменения того или иного параметра весьма сложно, если нет адекватной математической модели, с помощью которой можно было бы оценивать соответствующие эффекты. Проблема управления рН обессоливаемого амфолит-содержащего раствора в процессе НД возникает из-за большого количества параметров, влияющих на рН.

В области моделирования переноса ионов в похожих процессах, таких как диализ, электродиализ и обратный электродиализ, существуют как одномерные нестационарные (аналитические и численные) [24, 25], так и численные двумерные стационарные модели [26, 27]. Однако, особенностью этих моделей является описание переноса только через одну мембрану, что не позволяет перенести результаты этих исследований на систему НД.

Поведение мембранных систем в растворах амфолитов не удаётся описать с использованием модельных представлений, развитых применительно к сильным электролитам ($NaCl$) [28]. Во многом это связано с математическими трудностями, которые вызваны необходимостью учитывать транспорт большого количества взаимодействующих между собой частиц, а также сопряжение потоков этих частиц в мембране, на границе мембрана/раствор и в прилегающих к мембране диффузионных слоях.

Попытка смоделировать процесс деминерализации амфолит-содержащего раствора (смесь фенилаланина и хлорида натрия) в процессе НД предпринята в работе [29]. В модели предполагается, что частицы амфолита не переносятся через мембраны (коэффициенты диффузии частиц амфолита как минимум на порядок ниже коэффициентов диффузии ионов сильного электролита в мембранах), но могут вступать в реакции протонирования-депротонирования с ионами H^+ и OH^- , поступающими в камеру обессоливания че-

Таблица 1. Основные свойства исследуемых мембран

Свойства мембран	ASE	CSE
Обменная емкость, ммоль см ⁻³	1.99	1.85
Влагосодержание, %	24.4	42.0
Плотность, г см ⁻³	1.03	1.17
Электрическая проводимость (в 0.1 М NaCl), мСм см ⁻¹	3.77	7.37
Электрическая проводимость (в 0.1 М Phe), мСм см ⁻¹	2.32 (pH 13.1)	5.67 (pH 0.5)
Электрическая проводимость (в 0.1 М NaOH), мСм см ⁻¹	6.76	–
Электрическая проводимость (в 0.1 М HCl), мСм см ⁻¹	–	71.12
Толщина в набухшем состоянии, мкм	150	139

рез КОМ и АОМ, соответственно. Было показано, что участие фенилаланина в реакциях протонирования-депротонирования придавало буферное свойство смешанному раствору хлорида натрия и аминокислоты. Это позволило избежать колебаний pH раствора в камере обессоливания, а также колебаний потоков ионов соли через мембраны. Однако, данная модель не позволяет оценить потери амфолита в процессе обессоливания амфолит-содержащего раствора, а также описать механизмы транспорта частиц амфолита через мембраны в процессе НД.

В данной работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование процесса НД смеси фенилаланина и минеральной соли в циркуляционном режиме. В отличие от известных моделей [29–31], новая модель учитывает изменение концентрации ионов минеральной соли (NaCl) и частиц фенилаланина (в форме катиона, аниона и цвиттер-иона) в камере обессоливания и перенос заряженных форм фенилаланина через мембраны и диффузионные слои. Также учтена способность аминокислоты в камере обессоливания системы НД изменять свой электрический заряд за счет реакций протонирования/депротонирования. Разработанная нестационарная модель учитывает основные практически важные характеристики мембран (толщина, обменная емкость и электропроводность) и растворов (концентрации, коэффициенты диффузии компонентов и константы равновесия реакций протолиза), а также скорость течения растворов в камерах диализатора.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исследуемые мембраны

Исследованы новые коммерческие мембраны производства ASTOM (Япония): сильноокислотная мембрана CSE и сильноосновная мембрана ASE, структурные характеристики которых не раскрываются производителем. Основные свой-

ства исследуемых мембран, полученные в рамках данной работы, представлены в табл. 1.

2.2. Характеризация мембран

Электрическая проводимость. Значения электрической проводимости мембран были получены разностным методом [32] посредством определения сопротивления мембран с использованием лабораторной ячейки-пинцета и измерителя иммитанса МТ4080А (MOTECN) при частоте переменного тока 1 кГц.

Влагосодержание. Перед определением влагосодержания образцы уравнивали с деионизованной водой. Затем образец извлекали и удаляли избытки влаги с поверхности мембраны фильтровальной бумагой. Для измерения массы набухшего образца, m_n , и массы сухого образца, m_c , использовался анализатор влагосодержания MB25 (Ohaus). Доведение образца до сухого состояния осуществлялось при температуре 100°C для катионообменной мембраны и 80°C для анионообменной мембраны до тех пор, когда масса исследуемого образца переставала меняться. Влагосодержание мембраны, W (%), рассчитывалось следующим образом:

$$W = \frac{m_n - m_c}{m_c} \times 100\%. \quad (1)$$

Плотность. Плотность ионообменных мембран определяли методом гидростатического взвешивания. Образец набухшей мембраны помещали на чашку весов, погруженную в воду. После измерения массы мембраны в воде, m_w , образец извлекали, с поверхности удаляли избыток влаги фильтровальной бумагой и определяли массу набухшего образца в воздушной среде, m_n . Значение истинной плотности мембраны в набухшем состоянии, $\rho_{мб}$, находили по формуле:

$$\rho_{мб} = \frac{m_n}{m_n - m_w} \times 0.998. \quad (2)$$

Обменная емкость. Для определения обменной емкости катионообменной мембраны образец известной массы, приведенный в H^+ форму, выдерживали в 100 мл 0.1 н раствора гидроксида натрия в течение 1 ч. После чего от раствора над мембраной отбирали 25 мл, добавляли несколько капель смешанного индикатора и титровали 0.1 н раствором соляной кислоты до перехода окраски от синей к зеленой. Обменную емкость мембраны, Q , в ммоль $г^{-1}$ определяли, используя следующую формулу:

$$Q = \frac{100 - 4V}{10m_n}, \quad (3)$$

где V – точный объем израсходованного на титрование раствора соляной кислоты 0.1 н.

Для определения обменной емкости анионообменной мембраны образец известной массы, приведенный в Cl^- форму, выдерживали в 1 н растворе нитрата калия объемом 250 мл в течение 12 ч в колбе с плотно притертой крышкой. После чего количество замещенных ионов хлора определяли титрованием по методу Мора с использованием 0.01 н раствора $AgNO_3$ до появления бурого оттенка.

2.3. Процесс нейтрализационного диализа

Нейтрализационный диализ проводили в трехкамерной диализной ячейке, состоящей из кислотной и щелочной камер, а также камеры обессоливания, разделенных катионообменной мембраной (КОМ) и анионообменной мембраной (АОМ) (рис. 1). Площадь активной поверхности мембран составляла 7.29 см^2 ($2.7 \text{ см} \times 2.7 \text{ см}$), межмембранное расстояние и толщина каждой камеры составляли 0.6 см. Все камеры ячейки имеют специальные устройства ввода и вывода раствора, что обеспечивает ламинарный поток в каждой из них. Это позволяет прогнозировать толщину диффузионного слоя с обеих сторон исследуемых мембран, используя конвективно-диффузионную модель [33]. С использованием перистальтических насосов растворы прокачивались через камеры ячейки, линейная скорость потока растворов в каждой камере составляла 1.5 см с^{-1} . Через кислотную и щелочную камеры циркулировали 2 л 0.1 н раствора HCl и 2 л 0.1 н раствора $NaOH$, соответственно. Через камеру обессоливания прокачивали 0.5 л исследуемого раствора $NaCl$ различной концентрации (0.005, 0.02, 0.05 М) или смешанного раствора $NaCl$ и Phe (фенилаланина), содержащего растворенные компоненты в эквимольном соотношении (0.005 М $NaCl$ + 0.005 М Phe, 0.02 М $NaCl$ + 0.02 М Phe, 0.05 М $NaCl$ + 0.05 М Phe). Исходное значение pH смешанного раствора $NaCl$ + Phe находилось в диапазоне значений 5.2–5.4, что близко к значению изоэлектрической

точки Phe ($pI = 5.76$). Такие условия (согласно оценкам по уравнениям (13)–(15) в разделе Математическая модель) обеспечивают мольную долю цвиттер-ионной формы Phe в смешанном растворе в диапазоне от 99.89 до 99.92%. Для оценки потери Phe в процессе НД его концентрация в обессоливаемом растворе определялась спектрофотометрическим методом на Спектрофотометре УФ-1800 (ТМ ЭКОВЬЮ, Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd.) при длине волны 259 нм.

В процессе нейтрализационного диализа осуществлялся контроль pH и электропроводности обессоливаемого раствора посредством pH-метра Эксперт-001 и кондуктометра Эксперт-002 (ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия). Эксперименты проводились при температуре $25.0 \pm 0.5^\circ C$.

3. ТЕОРИЯ

3.1. Математическая модель

Исследуемая система состоит из трех камер: кислотной (А), щелочной (В) и камеры обессоливания (D), разделенных между собой катионообменной и анионообменной мембранами (рис. 2). Каждый из трактов, образованных соответствующими камерами вместе с элементами гидравлической системы (трубки, промежуточные емкости), имеет объемы V_A , V_B и V_D для кислотной, щелочной камер и камеры обессоливания, соответственно. Растворы кислоты (HCl), щелочи ($NaOH$) и соли ($NaCl$) или смешанный раствор ($NaCl$ + Phe) циркулируют через камеры А, В и D, соответственно, и через промежуточные емкости. Предполагается, что толщины диффузионных пограничных слоев (ДПС), прилегающих к поверхности мембран, равны между собой. Это предположение обусловлено одинаковыми во всех камерах гидродинамическими условиями. Предполагается, что концентрации всех ионов практически не изменяются вдоль камеры обессоливания, что обусловлено малой длиной камер в ячейке диализатора, высокой скоростью протока раствора и малым временем прохождения раствора через камеру (около 2 с). Таким образом, концентрации ионов в любой момент времени одинаковы как в объеме камеры, так и в соответствующей промежуточной емкости.

Были рассмотрены два случая НД. В первом случае проводилось обессоливание индивидуального раствора $NaCl$, при котором постановка задачи имеет такой же вид, как и в статье [22], за исключением учета в данной работе ДПС около КОМ и АОМ со стороны кислотной и щелочной камер, соответственно. Во втором случае обессоливался смешанный раствор $NaCl$ + Phe. В отличие от упрощения, использованного в работе [29], концентрация фенилаланина в тракте обессоливания меняется в ходе процесса НД, т.е. учитыва-

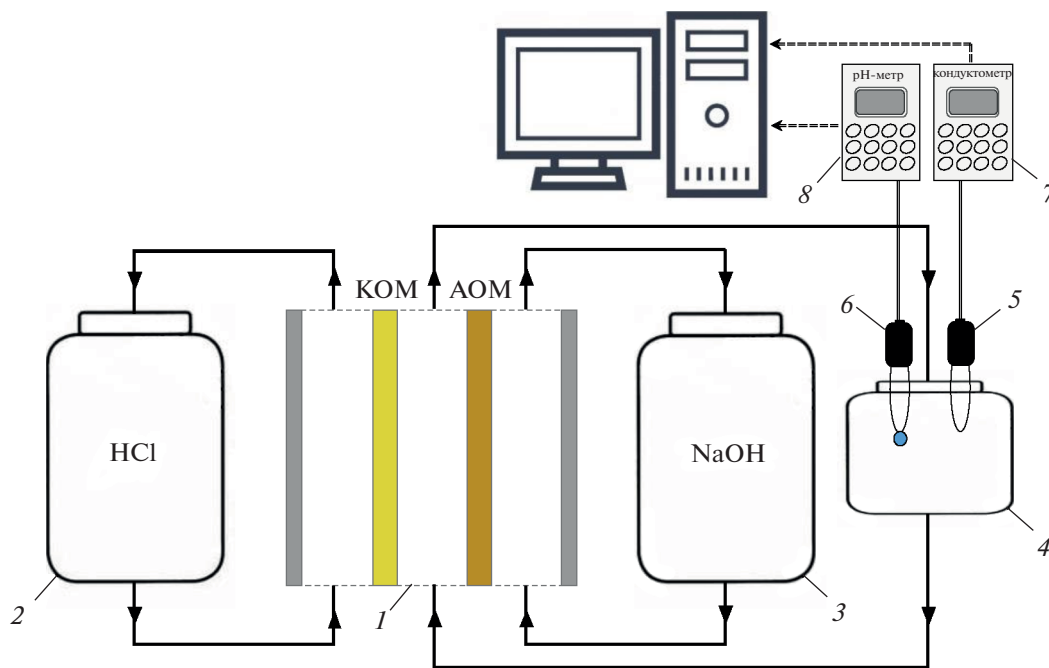


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: трехкамерная диализная ячейка (1), состоящая из камеры обессоливания, кислотной и щелочной камер; емкости с кислотой (2), щелочью (3), обессоливаемым раствором (4); кондуктометрический датчик (5); pH-электрод (6); кондуктометр (7) и pH-метр (8), подключенные к ПК.

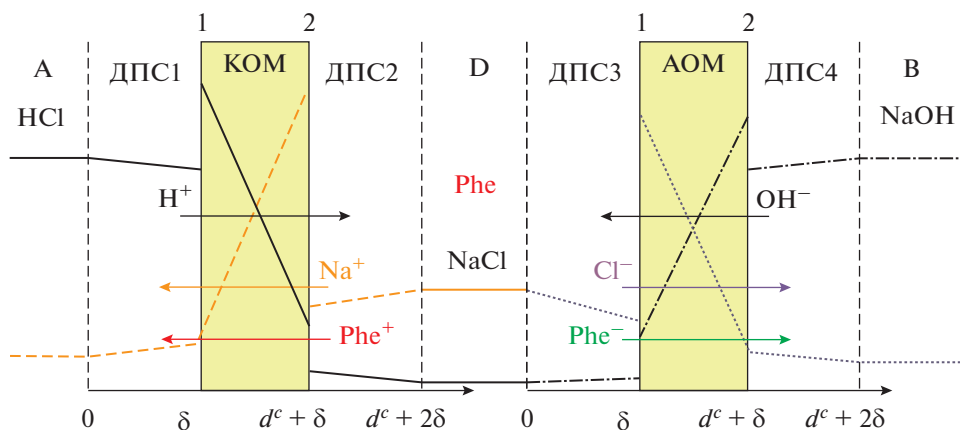


Рис. 2. Схема моделируемой системы. ДПС1 и ДПС2 – диффузионные пограничные слои, прилегающие к КОМ со стороны камер А и D, соответственно; ДПС3 и ДПС4 – диффузионные пограничные слои, прилегающие к АОМ со стороны камер D и B, соответственно; индексы 1, 2, 3 и 4 обозначают границы КОМ и АОМ с соответствующими камерами.

ется транспорт заряженных форм фенилаланина через мембраны и прилегающие диффузионные слои. На границах раздела мембрана/раствор предполагается локальное термодинамическое равновесие между обмениваемыми ионами. В камерах системы и в мембранах предполагается локальное равновесие реакций протолиза аминокислоты и воды.

Электродиффузионный перенос ионов в мембранах и ДПС описывается следующими уравнениями:

– уравнение Нернста–Планка

$$J_j = -D_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial x} + z_j C_j \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \quad (4)$$

– условие электронейтральности

$$\sum_j z_j C_j = \omega X, \quad (5)$$

– условие протекания тока (нулевого тока в случае НД)

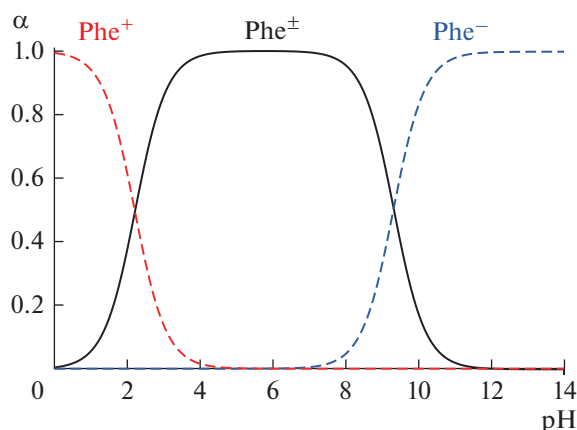


Рис. 3. Мольные доли частиц фенилаланина в водных растворах как функции рН, рассчитанные по уравнениям (13)–(15).

$$\sum_j z_j J_j = 0, \quad (6)$$

– уравнение материального баланса

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\frac{\partial J_j}{\partial x}. \quad (7)$$

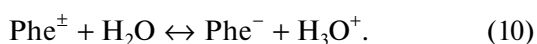
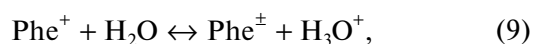
Здесь C_j , J_j , z_j , D_j – концентрация, плотность потока, заряд, коэффициент диффузии иона j , соответственно; X – обменная емкость мембраны, ω – коэффициент, который принимает значения -1 , $+1$ и 0 для АОМ, КОМ и раствора, соответственно; t – время; x – координата вдоль транспортной оси перпендикулярно поверхности мембраны; R , T и F – газовая постоянная, температура и постоянная Фарадея, соответственно. В камере $D j = \text{H}^+$, OH^- , Na^+ , Cl^- , Phe^+ , Phe^- , Phe^\pm ; в камере А и КОМ $j = \text{H}^+$, Na^+ , Phe^+ ; в камере В и АОМ $j = \text{OH}^-$, Cl^- , Phe^- .

Здесь и далее по тексту цвиттер-ион ($^+\text{NH}_3\text{--CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{--COO}^-$), катион ($^+\text{NH}_3\text{--CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{--COOH}$) и анион ($\text{NH}_2\text{--CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{--COO}^-$) фенилаланина обозначены как Phe^\pm , Phe^+ и Phe^- соответственно.

Равновесие между ионами H^+ , OH^- и молекулами воды в растворе описывается уравнением:

$$K_w = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}. \quad (8)$$

Фенилаланин (2-амино-3-фенилпропановая кислота) вступает в реакцию протонизации:



Константы химического равновесия реакций (9), K_1 , и (10), K_2 , при 25°C равны

$$K_1 = \frac{[\text{Phe}^\pm][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Phe}^+]} = 6.31 \times 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \quad (11)$$

и

$$K_2 = \frac{[\text{Phe}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Phe}^\pm]} = 4.90 \times 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad (12)$$

соответственно [34].

Локальное изменение концентраций частиц фенилаланина Phe^\pm , Phe^+ и Phe^- рассчитывается по уравнениям (11) и (12) следующим образом

$$C_{\text{Phe}^+} = \frac{C_{\text{Phe}^{\text{tot}}}}{\frac{K_1 K_2}{C_{\text{H}}^2} + \frac{K_1}{C_{\text{H}}} + 1}, \quad (13)$$

$$C_{\text{Phe}^-} = \frac{K_1 K_2 C_{\text{Phe}^+}}{C_{\text{H}}^2}, \quad (14)$$

$$C_{\text{Phe}^\pm} = \frac{K_1 C_{\text{Phe}^+}}{C_{\text{H}}}, \quad (15)$$

где $C_{\text{Phe}^{\text{tot}}} = C_{\text{Phe}^\pm} + C_{\text{Phe}^+} + C_{\text{Phe}^-}$ – суммарная концентрация всех частиц фенилаланина [18, 29].

Таким образом, в зависимости от рН раствора в камерах системы НД фенилаланин изменяет свою форму за счет реакций протонизации (рис. 3), влияя на ионный обмен в КОМ и АОМ.

Стоит отметить, что потоки коионов через мембраны предполагаются равными нулю.

Изменение концентрации иона j в камере А, C_j^A , связано с потоками H^+ ($J_{\text{H}}^{(1)}$), Na^+ ($J_{\text{Na}}^{(1)}$) и Phe^+ ($J_{\text{Phe}^+}^{(1)}$) через левую границу КОМ (индекс 1, рис. 2) уравнениями

$$-\frac{S}{V^A} J_{\text{H}}^{(1)} = \frac{\partial C_{\text{H}}^A}{\partial t}, \quad (16)$$

$$-\frac{S}{V^A} J_{\text{Na}}^{(1)} = \frac{\partial C_{\text{Na}}^A}{\partial t}, \quad (17)$$

$$-\frac{S}{V^A} J_{\text{Phe}^+}^{(1)} = \frac{\partial C_{\text{Phe}^+}^A}{\partial t}, \quad (18)$$

где S – площадь активной поверхности мембран.

Изменение концентрации иона j в камере В, C_j^B , связано с потоками OH^- ($J_{\text{OH}^-}^{(4)}$), Cl^- ($J_{\text{Cl}^-}^{(4)}$) и Phe^- ($J_{\text{Phe}^-}^{(4)}$) через правую границу АОМ (индекс 4, рис. 2) уравнениями:

$$\frac{S}{V^B} J_{\text{OH}^-}^{(4)} = \frac{\partial C_{\text{OH}^-}^B}{\partial t}, \quad (19)$$

$$\frac{S}{V^B} J_{Cl}^{(4)} = \frac{\partial C_{Cl}^B}{\partial t}, \quad (20)$$

$$\frac{S}{V^B} J_{Phe^-}^{(4)} = \frac{\partial C_{Phe^-}^B}{\partial t}. \quad (21)$$

Изменение концентрации иона j в камере D, C_j^D , связано с потоками через правую границу КОМ (индекс 2) и левую границу АОМ (индекс 3) (рис. 2):

$$\frac{\partial C_{Cl}^D}{\partial t} = -\frac{S}{V^D} J_{Cl}^{(3)}, \quad (22)$$

$$\frac{\partial C_H^D}{\partial t} = \frac{S}{V^D} J_H^{(2)} + k_1 C_{Phe^+} - k_{-1} C_{Phe^\pm} C_H + k_2 C_{Phe^\pm} - k_{-2} C_{Phe^-} C_H + k_d C_{H_2O} - k_r C_H C_{OH}, \quad (23)$$

$$\frac{\partial C_{OH}^D}{\partial t} = -\frac{S}{V^D} J_{OH}^{(3)} + k_d C_{H_2O} - k_r C_H C_{OH}, \quad (24)$$

$$\frac{\partial C_{Phe^+}^D}{\partial t} = \frac{S}{V^D} J_{Phe^+}^{(2)} - k_1 C_{Phe^+} + k_{-1} C_{Phe^\pm} C_H, \quad (25)$$

$$\frac{\partial C_{Phe^-}^D}{\partial t} = \frac{S}{V^D} J_{Phe^-}^{(3)} + k_2 C_{Phe^\pm} - k_{-2} C_{Phe^-} C_H, \quad (26)$$

где k_1, k_2 – константы скорости диссоциации, k_{-1}, k_{-2} – константы скорости рекомбинации в реакциях (9) и (10), соответственно; k_d, k_r – константы скорости диссоциации и рекомбинации воды.

Отметим, что поток считается положительным, если его направление соответствует положительному направлению оси x .

Решение системы уравнений (13)–(15) и (23)–(26) позволяет найти изменение концентраций ионов в камере обессоливания.

Концентрация ионов Na^+ в камере D рассчитывается в соответствии с условием электронейтральности (5):

$$C_{Na}^D = C_{Cl}^D + C_{OH}^D - C_H^D + C_{Phe^-} - C_{Phe^+}. \quad (27)$$

На границах мембрана/раствор предполагается ионообменное равновесие и выполнение условия непрерывности потока.

Локальное равновесие на границах мембрана/раствор описывается уравнениями

$$K_{H,Na}^c = C_H^c C_{Na}^c / (C_{Na}^c C_H), \quad (28)$$

$$K_{H,Phe^+}^c = C_H^c C_{Phe^+}^c / (C_{Phe^+}^c C_H), \quad (29)$$

$$K_{OH,Cl}^a = C_{OH}^a C_{Cl}^a / (C_{Cl}^a C_{OH}), \quad (30)$$

$$K_{OH,Phe^-}^a = C_{OH}^a C_{Phe^-}^a / (C_{Phe^-}^a C_{OH}), \quad (31)$$

где C_j^c и C_j^a – приповерхностные концентрации ионов сорта j (верхние индексы c и a означают принадлежность к КОМ и АОМ, соответственно);

K^c – константа ионообменного равновесия для H^+/Na^+ и H^+/Phe^+ (у поверхности КОМ), K^a – константа ионообменного равновесия для OH^-/Cl^- и OH^-/Phe^- (у поверхности АОМ). Для простоты значения K^c и K^a были взяты равными 1.

В целом, значения этих констант зависят от природы ионов и свойств ионообменного материала. Ионообменная мембрана предпочтительно сорбирует противоионы с меньшим радиусом гидратации (молярным объемом) [35]. Однако, для простоты мы используем предположение об идеальной ионообменной мембране (отсутствие ко-ионов, отсутствие избирательности по отношению к противоионам разного вида, постоянные коэффициенты диффузии).

Условие непрерывности потока на границах КОМ/раствор имеет вид

$$(J_j)_{x=\delta} = (J_j^c)_{x=\delta}, \quad (J_j)_{x=d^c+\delta} = (J_j^c)_{x=d^c+\delta}. \quad (32)$$

На границах ДПС/объем раствора (камеры) задается условие непрерывности концентрации:

$$(C_j)_{x=0} = C_j^A, \quad (C_j)_{x=d^c+2\delta} = C_j^D, \quad (33)$$

где C_j^A, C_j^D – концентрация ионов сорта j в камерах А и D, соответственно.

Аналогичные граничные условия заданы со стороны АОМ.

Дифференциальное уравнение для электрического потенциала может быть выведено из уравнений (4)–(6). В случае КОМ оно записывается как

$$\frac{\partial \phi^c}{\partial x} = -\frac{RT}{F} \times \frac{(D_H^c - D_{Phe^+}^c) \frac{\partial C_H^c}{\partial x} + (D_{Na}^c - D_{Phe^+}^c) \frac{\partial C_{Na}^c}{\partial x}}{(D_H^c - D_{Phe^+}^c) C_H^c + (D_{Na}^c - D_{Phe^+}^c) C_{Na}^c + D_{Phe^+}^c X^c}. \quad (34)$$

В случае АОМ

$$\frac{\partial \phi^a}{\partial x} = \frac{RT}{F} \times \frac{(D_{OH}^a - D_{Phe^-}^a) \frac{\partial C_{OH}^a}{\partial x} + (D_{Cl}^a - D_{Phe^-}^a) \frac{\partial C_{Cl}^a}{\partial x}}{(D_{OH}^a - D_{Phe^-}^a) C_{OH}^a + (D_{Cl}^a - D_{Phe^-}^a) C_{Cl}^a + D_{Phe^-}^a X^a}. \quad (35)$$

Таким же образом можно вывести дифференциальные уравнения для потенциала в ДПС1 (рис. 2):

$$\frac{\partial \varphi_{\text{ДПС1}}}{\partial x} = \frac{RT}{F} \frac{\left[D_{\text{Cl}} - D_{\text{H}} + \frac{K_w}{C_{\text{H}}} (D_{\text{Cl}} - D_{\text{OH}}) \right] \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial x} + (D_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}}) \frac{\partial C_{\text{Na}}}{\partial x} + (D_{\text{Cl}} - D_{\text{Phe}^+}) \frac{\partial C_{\text{Phe}^+}}{\partial x}}{(D_{\text{H}} + D_{\text{Cl}}) C_{\text{H}} + (D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}}) C_{\text{Na}} + (D_{\text{Phe}^+} + D_{\text{Cl}}) C_{\text{Phe}^+} + \frac{K_w}{C_{\text{H}}} (D_{\text{OH}} - D_{\text{Cl}})} \quad (36)$$

и в ДПС4:

$$\frac{\partial \varphi_{\text{ДПС4}}}{\partial x} = \frac{RT}{F} \frac{\left[D_{\text{OH}} - D_{\text{Na}} + \frac{K_w}{C_{\text{OH}}} (D_{\text{H}} - D_{\text{Na}}) \right] \frac{\partial C_{\text{OH}}}{\partial x} + (D_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}}) \frac{\partial C_{\text{Cl}}}{\partial x} + (D_{\text{Phe}^-} - D_{\text{Na}}) \frac{\partial C_{\text{Phe}^-}}{\partial x}}{(D_{\text{OH}} + D_{\text{Na}}) C_{\text{OH}} + (D_{\text{Cl}} + D_{\text{Na}}) C_{\text{Cl}} + (D_{\text{Phe}^-} + D_{\text{Na}}) C_{\text{Phe}^-} + \frac{K_w}{C_{\text{OH}}} (D_{\text{H}} - D_{\text{Na}})} \quad (37)$$

Дифференциальное уравнение для электрического потенциала в ДПС2 имеет вид:

$$\frac{\partial \varphi_{\text{ДПС2}}}{\partial x} = \frac{RT}{F} \frac{\left[D_{\text{Cl}} - D_{\text{H}} - \frac{\alpha_1}{C_{\text{H}}} - \frac{2C_{\text{Phe}^+} \beta_1}{C_{\text{H}}} \right] \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial x} + \left[D_{\text{Cl}} - D_{\text{Phe}^+} + \beta_1 \right] \frac{\partial C_{\text{Phe}^+}}{\partial x} + (D_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}}) \frac{\partial C_{\text{Na}}}{\partial x}}{(D_{\text{H}} + D_{\text{Cl}}) C_{\text{H}} + \left[D_{\text{Cl}} + D_{\text{Phe}^+} + \beta_1 \right] C_{\text{Phe}^+} + (D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}}) C_{\text{Na}} + \alpha_1}, \quad (38)$$

где $\alpha_1 = \frac{K_w}{C_{\text{H}}} (D_{\text{OH}} - D_{\text{Cl}})$ и $\beta_1 = \frac{K_1 K_2}{C_{\text{H}}} (D_{\text{Phe}^-} - D_{\text{Cl}})$.

Аналогичное уравнение выводится для электрического потенциала в ДПС3:

$$\frac{\partial \varphi_{\text{ДПС3}}}{\partial x} = \frac{RT}{F} \frac{\left[D_{\text{OH}} - D_{\text{Na}} + \frac{\alpha_2}{C_{\text{OH}}} - \frac{2C_{\text{Phe}^-} \beta_2}{C_{\text{OH}}} \right] \frac{\partial C_{\text{OH}}}{\partial x} + \left[D_{\text{Phe}^-} - D_{\text{Na}} + \beta_2 \right] \frac{\partial C_{\text{Phe}^-}}{\partial x} + (D_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}}) \frac{\partial C_{\text{Cl}}}{\partial x}}{(D_{\text{Na}} + D_{\text{OH}}) C_{\text{OH}} + \left[D_{\text{Na}} + D_{\text{Phe}^-} - \beta_2 \right] C_{\text{Phe}^-} + (D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}}) C_{\text{Cl}} + \alpha_2}, \quad (39)$$

где $\alpha_2 = \frac{K_w}{C_{\text{OH}}} (D_{\text{H}} - D_{\text{Na}})$ и $\beta_2 = \frac{K_w^2}{K_1 K_2 C_{\text{OH}}^2} \times (D_{\text{Na}} - D_{\text{Phe}^+})$.

Далее уравнения (34)–(39) подставляются в уравнения Нернста–Планка (4), записанные для КОМ, АОМ и ДПС, и решаются численно с учетом уравнения (7) и граничных условий (32) и (33).

В начале процесса НД (при $t = 0$) предполагается равномерное распределение концентраций в диффузионных слоях, равных начальным концентрациям питающих растворов.

3.2. Параметры модели

Входные параметры модели условно можно разделить на три группы: термодинамические, кинетические и характеризующие природу ионообменного материала. Также имеется несколько входных параметров, характеризующих раствор и систему НД: концентрации электролитов, pH и толщины ДПС.

Термодинамические параметры включают константы ионообменного равновесия между мембранами и внешними растворами, константы химического равновесия реакций протонирования-депротонирования фенилаланина.

Кинетические параметры включают коэффициенты диффузии ионов и частиц фенилаланина в мембранах.

Параметр, характеризующий природу материала мембран – обменная емкость.

Выходными параметрами модели являются концентрации всех переносимых в процессе НД ионов и частиц Phe^{\pm} в камерах системы.

Входные параметры исследуемой системы были получены из независимых экспериментов или взяты из литературы. Значения подгоночных параметров – коэффициентов диффузии ионов в мембранах – были оценены из данных по электропроводности мембран в соответствующих растворах, далее их значения варьировались в пределах 10% для выполнения условия наилучшего соответствия расчетных и экспериментальных кинетических зависимостей pH и электропроводности обессоливаемого раствора. Параметры модели, используемые при расчетах, представлены в табл. 2.

Поставленная задача решена численно методом конечных разностей Эйлера с использованием программного пакета Matlab.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные и рассчитанные по предложенной модели кинетические зависимости электропроводности и pH обессоливаемого раствора в процессе НД индивидуального (NaCl) и

Таблица 2. Параметры модели, используемые при расчетах

Параметр	Значение	Описание
d^c и d^a	140 мкм и 150 мкм	Толщина КОМ и АОМ, соответственно
$\delta_{\text{ДПС}i}$	180 мкм	Толщина ДПС i , где $i = 1, 2, 3, 4$
C_{NaCl}	0.005, 0.02 и 0.05 моль л $^{-1}$	Начальная молярная концентрация соли в камере обессоливания D
C_{HCl}	0.1 моль л $^{-1}$	Начальная молярная концентрация кислоты в кислотной камере А
C_{NaOH}	0.1 моль л $^{-1}$	Начальная молярная концентрация щелочи в щелочной камере В
C_{Phe}^D	0.005, 0.02 и 0.05 моль л $^{-1}$	Начальная молярная концентрация фенилаланина в камере обессоливания D
X^c и X^a	1.85 и 1.99 моль л $^{-1}$	Обменная емкость КОМ и АОМ, соответственно (в набухшем состоянии)
D_{Na}	1.34×10^{-5} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии Na $^+$ в растворе [36]
D_{Cl}	2.03×10^{-5} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии Cl $^-$ в растворе [36]
D_{H}	9.31×10^{-5} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии H $^+$ в растворе [36]
D_{OH}	5.26×10^{-5} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии OH $^-$ в растворе [36]
D_{Phe^+}	4.0×10^{-6} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии Phe $^+$ в растворе [37]
D_{Phe^-}	6.0×10^{-6} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии Phe $^-$ в растворе [37]
D_{Na}^c	3.6×10^{-7} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии Na $^+$ в КОМ
D_{H}^c	1.0×10^{-5} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии H $^+$ в КОМ
$D_{\text{Phe}^+}^c$	3.5×10^{-8} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии Phe $^+$ в КОМ
D_{Cl}^a	5.4×10^{-7} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии Cl $^-$ в АОМ
D_{OH}^a	9.6×10^{-7} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии OH $^-$ в АОМ
$D_{\text{Phe}^-}^a$	3.5×10^{-8} см 2 с $^{-1}$	Коэффициент диффузии Phe $^-$ в АОМ
K_w	10^{-14} моль 2 л $^{-2}$	Константа равновесия между ионами H $^+$, OH $^-$ и молекулами воды в растворе
K_1	6.31×10^{-3} моль л $^{-1}$	Константа химического равновесия реакции (9) [34]
K_2	4.90×10^{-10} моль л $^{-1}$	Константа химического равновесия реакции (10) [34]
$K_{\text{H,Na}}^c$	1	Константа ионообменного равновесия между ионами H $^+$ и Na $^+$ в КОМ
$K_{\text{H,Phe}^+}^c$	1	Константа ионообменного равновесия между ионами H $^+$ и Phe $^+$ в КОМ
$K_{\text{OH,Cl}}^a$	1	Константа ионообменного равновесия между ионами OH $^-$ и Cl $^-$ в АОМ
$K_{\text{OH,Phe}^-}^a$	1	Константа ионообменного равновесия между ионами OH $^-$ и Phe $^-$ в АОМ
T	293 К	Абсолютная температура
R	8.314 Дж (моль К) $^{-1}$	Универсальная газовая постоянная
F	96485 Кл моль $^{-1}$	Постоянная Фарадея

смешанного (NaCl + Phe) растворов представлены на рис. 4.

В случае самой высокой концентрации индивидуального раствора NaCl (0.05 М) на начальном этапе процесса НД наблюдается резкое снижение значений рН и небольшой прирост в электропроводности (рис. 4а, 4б). Это связано с тем, что поток ионов H $^+$ через исследуемую КОМ из кислот-

ной камеры в камеру обессоливания превышает соответствующий поток ионов OH $^-$ через исследуемую АОМ в условиях проведенного эксперимента. Это различие потоков описано в работах [22, 38] для аналогичной системы НД с мембранами CMX, AMX (Astom, Япония). При достаточно высокой концентрации обессоливаемого раствора лимитирующей стадией процесса переноса

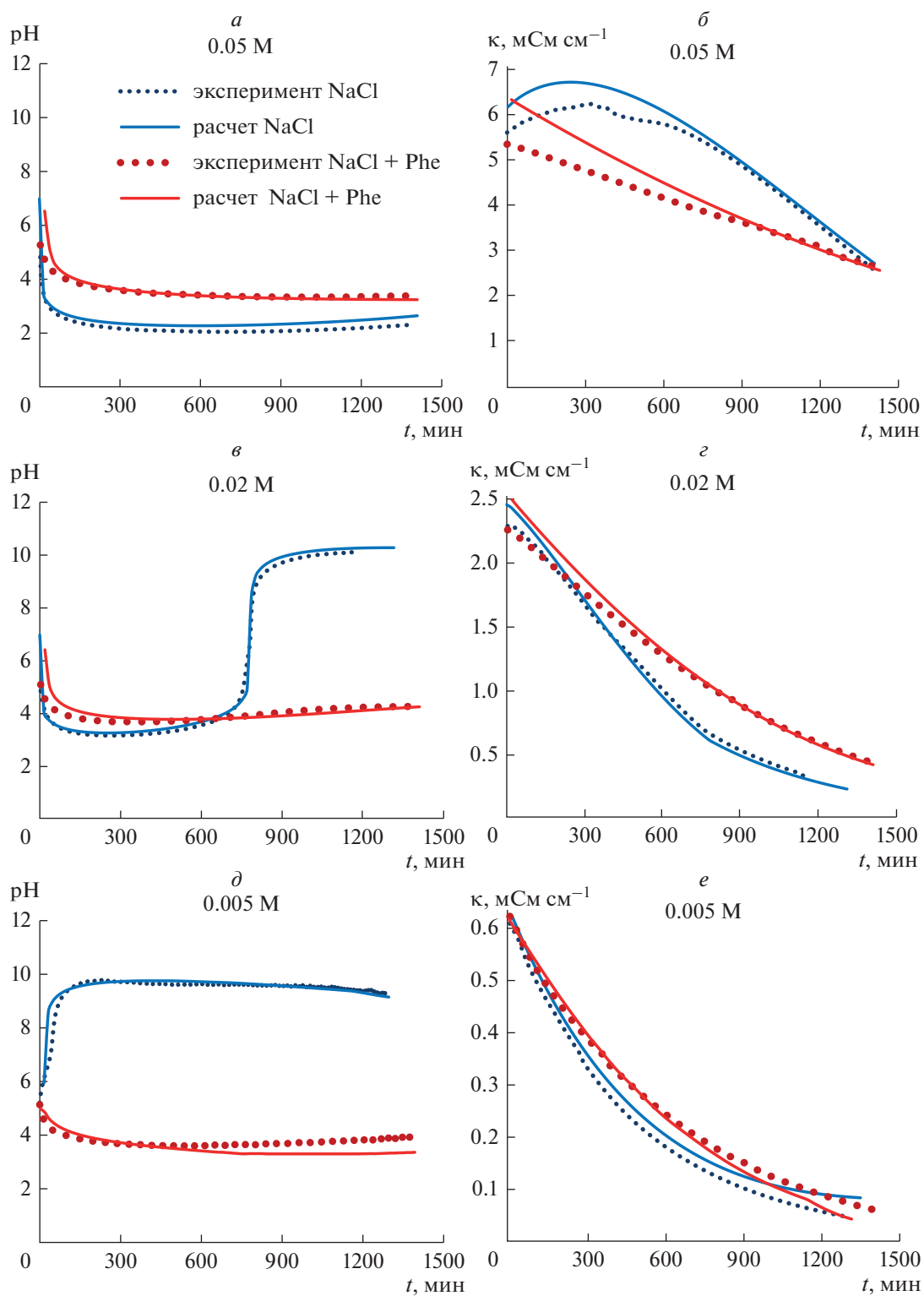


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по модели (линии) кинетические зависимости pH (*a*, *в*, *д*) и электропроводности (*б*, *г*, *е*) индивидуального и смешанного растворов в камере обессоливания НД. Концентрации и обозначения кривых указаны на графиках.

становится перенос через КОМ и АОМ (внутридиффузионная кинетика), а не диффузионные слои, прилегающие к ним со стороны камеры обессоливания. Коэффициент взаимодиффузии ионов Na^+ и H^+ в КОМ превышает соответствующее значение для пары Cl^- и OH^- в АОМ [38], что выражается в больших значениях потоков первых по сравнению со вторыми через соответствующие мембраны и находит подтверждение в значениях электропроводности КОМ и АОМ в растворе HCl и растворе NaOH , соответственно, а также в растворе NaCl (табл. 1). Прирост в электропроводности обессоливаемого раствора на начальном этапе связан с тем, что на смену ионам Na^+ в камеру обессоливания приходят ионы H^+ , обладающие большей подвижностью, в то время как снижение концентрации ионов Cl^- незначительно.

По мере снижения концентрации обессоливаемого раствора роль диффузионных слоев (в которых коэффициент взаимодиффузии для пары Cl^-/OH^- выше, чем для пары Na^+/H^+) в управлении кинетикой процесса переноса растет и становится сопоставимой с ролью мембран. Таким образом, процесс приходит в стационарное состояние, сопровождаясь линейным снижением электропроводности и практически постоянным значением рН, которое обусловлено равенством потоков H^+ и OH^- в камеру обессоливания из кислотной и щелочной камер, соответственно.

В случае НД раствора NaCl с наименьшей из исследованных концентраций (0.005 М) наблюдается другая тенденция (рис. 4д, 4е). При такой низкой концентрации обессоливаемого раствора процессом управляет внешнедиффузионная кинетика, так как лимитирующей стадией является перенос в диффузионных слоях. Как было указано выше, коэффициент взаимодиффузии в них для пары Cl^-/OH^- больше, чем для пары Na^+/H^+ , поэтому начальная стадия процесса сопровождается резким ростом рН. В процессе НД по мере увеличения концентрации OH^- ионов в обессоливаемом растворе, их поток из щелочной камеры через АОМ уменьшается вследствие снижения градиента концентрации. В результате поток H^+ ионов из кислотной камеры становится сопоставимым с соответствующим потоком OH^- из щелочной камеры. рН обессоливаемого раствора достигает своего максимального значения, после этого наблюдается медленное снижение рН, обусловленное незначительным превышением потока ионов H^+ потока ионов OH^- . В течение всего эксперимента наблюдается монотонное снижение электропроводности.

При НД индивидуального раствора NaCl промежуточной концентрации (0.02 М) наблюдается комбинация описанных выше эффектов (рис. 4в, 4з). При этом внутридиффузионная кинетика, управ-

ляющая процессом на начальном этапе, сменяется внешнедиффузионной по мере обессоливания раствора [20, 22]. Снижение рН в начале процесса НД связано с более высокой скоростью обмена катионов через КОМ, чем анионов через АОМ. По мере снижения концентрации обессоливаемого раствора диффузионные слои начинают вносить более весомый вклад в управление кинетикой процесса, что сопровождается ростом значения рН. Когда концентрация раствора достигает критически низкого значения (около 700 мин), перенос в диффузионных слоях становится лимитирующей стадией процесса, как следствие наблюдается резкий скачок рН. Электропроводность обессоливаемого раствора линейно снижается, около 700 мин наблюдается изменение линейной зависимости, что соответствует времени резкого скачка значения рН и переходу на внешнедиффузионную кинетику.

В случае смешанного раствора $\text{NaCl} + \text{Phe}$, как видно из рис. 4 (а, в, д), в ходе процесса НД рН смещается в кислотную область для всех исследованных концентраций. Сравнительно низкие значения рН можно объяснить следующим образом. Из-за относительно высокой подвижности ионы H^+ определяют более быстрый обмен с ионами Na^+ через КОМ (по сравнению с обменом OH^-/Cl^- через АОМ) и, попадая в камеру обессоливания, вступают в реакцию протонирования фенилаланина. В результате образуются новые носители положительного заряда и растет градиент концентрации Phe^+ между камерой обессоливания и кислотной камерой. Это стимулирует рост скорости обмена через КОМ и поступление большего количества H^+ в камеру обессоливания, поддерживая избыток этих ионов по сравнению с концентрацией ионов OH^- . Однако, на определенном этапе процесса избыток ионов H^+ к камере обессоливания снижает градиент концентрации этих ионов между камерами А и D, что приводит к уменьшению скорости обмена через КОМ и уравниванию потоков через КОМ и АОМ. При этом рН обессоливаемого раствора практически не изменяется во времени.

Как видно из рис. 4, модель хорошо описывает ход кинетических зависимостей рН, однако при концентрации смешанного раствора 0.005 М, когда процессом управляет перенос ионов через диффузионные слои около мембран со стороны камеры обессоливания, наблюдается небольшое расхождение между экспериментальной и теоретической зависимостями. По-видимому, это расхождение вызвано тем фактом, что в экспериментальной ячейке толщины диффузионных слоев около КОМ и АОМ могут немного отличаться из-за небольшого искривления мембран, вызванного, в частности, разницей в степени набухания мембран. Различие в толщине диффузионных сло-

ев порядка нескольких десятков микрометров может заметно повлиять на ход кинетической зависимости рН в масштабах больших времен (24 ч). В модели предполагается равенство толщин ДПС.

Стоит отметить, что в случае НД смешанного раствора изменения рН обессоливаемого раствора менее выражены по сравнению с индивидуальным раствором NaCl. Так, при концентрации NaCl + Phe 0.02 М не наблюдается резкого изменения рН (рис. 4б). Такое поведение обусловлено буферной емкостью фенилаланина, обеспечиваемой реакциями протонирования-депротонирования [29].

Как видно из рис. 4 (б, з, е), скорость уменьшения электропроводности раствора в камере обессоливания в случае смеси NaCl + Phe ниже по сравнению со случаем индивидуального раствора NaCl, что объясняется конкурентным переносом заряженных форм фенилаланина, ионов соли и ионов H^+ и OH^- . Характеризуясь сравнительно низкими коэффициентами диффузии, ионы Phe^+ и Phe^- снижают диффузионный потенциал в соответствующих слоях системы (уравнения (34)–(39)), приводя к уменьшению скорости обмена и, соответственно, скорости обессоливания. Отметим, что при концентрации 0.05 М кинетическая зависимость электропроводности смешанного раствора лежит ниже соответствующей зависимости для индивидуального раствора (рис. 4б). Для случая 0.05 М NaCl механизм роста электропроводности раствора в камере обессоливания описан выше. Более низкие значения электропроводности смешанного раствора, по-видимому, обусловлены появлением ионов Phe^+ и Phe^- в результате реакций протонирования/депротонирования Phe^\pm , в которых частично расходуются ионы H^+ и OH^- . При этом ионы Phe^+ и Phe^- обладают гораздо меньшей подвижностью по сравнению с ионами H^+ и OH^- .

Минимальные потери фенилаланина по окончании процесса НД (24 ч) наблюдались для случая 0.05 М смешанного раствора и составили 5.9%, в то время как расчеты с использованием предложенной модели оценивают потери в 2.6%. Разницу экспериментальных и теоретических значений можно объяснить отсутствием учета в модели переноса цвиттер-ионной формы фенилаланина через мембраны, внутреннее значение рН в которых отличается на 1–2 единицы от внешнего раствора [39], что приводит к изменению формы фенилаланина и реализации механизма облегченной диффузии [18].

Следует отметить, что относительно низкое значение рН в камере обессоливания определяет более высокую концентрацию ионов Phe^+ по сравнению с Phe^- (рис. 3), на основе чего можно за-

ключить, что потери фенилаланина в основном обусловлены переносом его катионов через КОМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена одномерная нестационарная математическая модель процесса разделения раствора аминокислоты и сильного бинарного электролита методом нейтрализационного диализа. В модели учитываются важные для практики характеристики мембран (толщина, обменная емкость и электропроводность), концентрации растворов и способность аминокислоты (фенилаланина) вступать в реакции протонирования/депротонирования, изменяя электрический заряд в зависимости от рН среды. Новым в модели является учет переноса через мембраны фенилаланина в форме катионов (через КОМ) и анионов (через АОМ), что позволяет оценить потери фенилаланина в процессе НД.

Адекватность модели была подтверждена путем сравнения результатов моделирования кинетических зависимостей рН и электропроводности обессоливаемого раствора с экспериментальными данными, полученными с использованием лабораторной трехкамерной диализной ячейки, камеры которой разделены новыми ионообменными мембранами: сильноосновной ASE и сильнокислотной CSE (Astom, Япония).

Анализ теоретических и экспериментальных зависимостей рН и электропроводности индивидуального (NaCl) и смешанного эквимолярного (NaCl + Phe) растворов различной концентрации позволил заключить, что кинетика переноса ионов в системе НД в присутствии фенилаланина значительно отличается от кинетики переноса ионов в случае индивидуального раствора сильного электролита. Так, при определенной концентрации обессоливаемого раствора смена кинетики переноса от внутридиффузионной (доминирует перенос через мембраны) к внешнедиффузионной (доминирует перенос через диффузионные пограничные слои со стороны камеры обессоливания) не сопровождается характерным резким изменением рН, имеющим место в случае индивидуального раствора.

При НД смешанного раствора рН в камере обессоливания смещается в кислотную область в начале процесса. Анализ результатов моделирования показывает, что такое снижение обусловлено более высокой скоростью обмена через КОМ по сравнению с АОМ в исследуемой системе. Последующее уравнивание потоков через мембраны в ходе процесса НД выражается в практически постоянном во времени значении рН обессоливаемого раствора.

Показано, что скорость обессоливания смешанного раствора ниже по сравнению с индиви-

дуальным раствором. Такое поведение объясняется сравнительно низкими коэффициентами диффузии ионов Phe^+ и Phe^- , которые вступают в конкурентный перенос с ионами минеральной соли, H^+ и OH^- ионами.

Проведены оценки потерь фенилаланина в ходе процесса НД. Следует отметить, что теоретически найденные значения оказываются ниже экспериментальных. Дальнейшее развитие модели, в частности учет переноса цвиттер-ионной формы фенилаланина, позволит более точно прогнозировать потери аминокислоты в ходе процесса НД и найти оптимальные условия процесса, позволяющие минимизировать эти потери.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00114, <https://rscf.ru/project/21-79-00114/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Logan B.E., Rabaey K. // *Science*. 2012. V. 337. № 6095. P. 686–690.
2. Abels C., Carstensen F., Wessling M. // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 444. P. 285–317.
3. Teng Y., Scott E.L., Witte-van Dijk S.C.M., Sanders J.P.M. // *New Biotechnology*. 2016. V. 33. № 1. P. 171–178.
4. Kotsanopoulos K.V., Arvanitoyannis I.S. // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2015. V. 55. № 9. P. 1147–1175.
5. Martí-Calatayud M.C., Buzji D.C., García-Gabaldón M., Bernardes A.M., Tenório J.A.S., Pérez-Herranz V. // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 466. P. 45–57.
6. Parés Viader R., Jensen P.E., Ottosen L.M., Ahrenfeldt J., Hauggaard-Nielsen H. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 181. P. 100–108.
7. Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Ge L., Bakangura E., Xu T. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 522. P. 267–291.
8. Bazhenov S., Rieder A., Schallert B., Vasilevsky V., Unterberger S., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015. V. 42. P. 593–601.
9. Sato K. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 309. P. 175–181.
10. Galier S., Roux-de Balmann H. // *Sep. Purif. Technol.* 2011. P. 77. P. 237–244.
11. Luo H., Cheng X., Liu G., Zhou Y., Lu Y., Zhang R., Li X., Teng W. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 523. P. 122–128.
12. Husson E., Araya-Farias M., Desjardins Y., Bazinet L. // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2013. V. 17. P. 153–62.
13. Holder A., Merath C., Kulozik U., Hinrichs J. // *Int. Dairy J.* 2015. V. 46. P. 31–38.
14. Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Dordrecht: Kluwer Academic, 1991.
15. Rautenbach R., Albrecht R. *Membrane processes*. Chichester: John Wiley & Sons, 1989.
16. Igawa M., Fukushi Y., Hayashita T., Hoffmann M.R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990. V. 29. № 5. P. 857–861.
17. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 161. № 1–2. P. 223–228.
18. Metayer M., Legras M., Grigorichouk O., Nikonenko V., Langevin D., Labbe M., Lebrun L., Shaposhnik V. // *Desalination*. 2002. V. 147. № 1–3. P. 375–380.
19. Igawa M., Suzuki H. // *J. Ion Exch.* 2003. V. 14. P. S253–S256.
20. Denisov G.A., Tishchenko G., Bleha M., Shataeva L. // *J. Membr. Sci.* 1995. V. 98. P. 13–25.
21. Chérif M., Mkacher I., Dammak L., Ben Salah A., Walha K., Nikonenko V., Korchane S., Grande D. // *Desalin. Water Treat.* 2016. V. 57. № 31. P. 14403–14413.
22. Kozmai A., Chérif M., Dammak L., Bdiri M., Larchet C., Nikonenko V. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 540. P. 60–70.
23. Сауд А.М., Васильева В.И., Голева Е.А., Акберова Э.М., Козлов А.Т. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 6. С. 749–759.
24. Ring S., Hasson D., Shemer H., Semiat R. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 476. P. 348–355.
25. Szczepański P., Szczepańska G. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 525. P. 277–289.
26. Varcoe J.R., Atanassov P., Dekel D.R., Herring A.M., Hickner M.A., Kohl P.A., Kucernak A.R., Mustain W.E., Nijmeijer K., Scott K., Xu T., Zhuang L. // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 3135–3191.
27. Brauns E. // *Desalin. Water Treat.* 2013. V. 51. P. 6429–6443.
28. Zerdoumi R., Oulmi K., Benslimane S. // *Desalination*. 2014. V. 340. P. 42–48.
29. Kozmai A., Goleva E., Vasil'eva V., Nikonenko V., Pismenskaya N. // *Membranes*. 2019. V. 9. Art. № 171.
30. Tsukahara S., Nanzai B., Igawa M. // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 448. P. 300–307.
31. Sato K., Yonemoto T., Tadaki T. // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1993. V. 26. № 1. P. 68–74.
32. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н.П. // Электродиффузия. 2001. Т. 37. № 3. С. 328–335. [Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларшет С., Ауclair B., Березина Н.П. // *Russ. J. Electrochem.* 2001. V. 37. № 3. P. 287–293.]
33. Newman J., Thomas-Alyea K.E. *Electrochemical Systems*. NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2004. 672 p.
34. Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
35. Helfferich F.G. *Ion Exchange*. N.Y.: McGraw-Hill, 1962. 624 p.
36. Robinson R.A., Stokes R.H. *Electrolyte solutions*. 2nd Revised ed. N.Y.: Dover Publications Inc., 2003. 588 p.
37. Ma Y., Zhu C., Ma P., Yu K.T. // *J. Chem. Eng. Data*. 2005. V. 50. P. 1192–1196.
38. Chérif M., Mkacher I., Dammak L., Ben Salah A., Walha K., Grande D., Nikonenko V. // *Desalination*. 2015. V. 361. P. 13–24.
39. Franck-Lacaze L., Sistat Ph., Huguet P. // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 326. № 2. P. 650–658.

Theoretical and Experimental Study of Neutralization Dialysis of Phenylalanine and Mineral Salt Equimolar Mixture at Its Different Concentrations

M. V. Porozhnyy^{1, *}, A. E. Kozmai¹, A. A. Mareev¹, and V. V. Gil¹

¹*Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia*

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

A non-steady state mathematical model is proposed for the process of separating a solution of an amino acid (phenylalanine) and a mineral salt (NaCl) by the method of neutralization dialysis (ND) carried out in a circulating hydrodynamic mode. The model takes into account the characteristics of the membranes (thickness, exchange capacity and electrical conductivity) and the solution (the concentration and nature of the components), as well as the solution flow rate in dialyzer compartments. In contrast to the known models, the new model takes into account the transfer of cations and anions of phenylalanine through membranes and diffusion layers of the ND system. In addition, the model considers the ability of an amino acid to enter into protonation/deprotonation reactions. Comparing the simulation results to the experimental data allows concluding that the model adequately describes the ND of mixed solutions of phenylalanine and NaCl. It is shown that for a given pair of membranes (CSE cation-exchange membrane and ASE anion-exchange membrane, Astom, Japan) and studied concentrations, the pH of the mixed solution remains relatively low throughout the entire process, and the rate of decrease in electrical conductivity is lower compared to an individual NaCl solution. Based on the analysis of the experimental data and simulation results, the loss of phenylalanine in the ND process was estimated.

Keywords: ion-exchange membrane, neutralization dialysis, mathematical modeling, phenylalanine

УДК 544.6.076.342,66.087.97,544.725.2

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФИРОВАННЫМ ПОЛИАНИЛИНОМ

© 2022 г. Н. В. Лоза^а, *, К. А. Таран^а, К. А. Кутенко^а^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Кубанский государственный университет”, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: Nata_Loza@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 05.06.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

На основании анализа результатов сорбционных экспериментов, изучения влияния природы окислителя на разных этапах получения композитов разработана методика модифицирования анионообменных мембран сульфированным полианилином методом окислительной полимеризации 2-аминобензолсульфокислоты *in situ*. Образование модификатора в мембранах доказано на основании анализа ИК НПВО спектров образцов. Изучение физико-химических и транспортных свойств композитных мембран показало, что синтез модификатора приводит к существенному снижению обменной емкости от 3.41 до 1.65 ммоль/г_{сух} для мембраны МА-40 и от 0.87 до 0.21 ммоль/г_{сух} для МА-41. Удельная электропроводность композита на основе мембраны МА-40 при этом увеличивается в растворах хлорида натрия в 2–3 раза, а для композита на основе мембраны МА-41 наблюдается снижение этой характеристики в 1.5–2 раза. Обнаружена асимметрия вольтамперных характеристик композитных мембран, подтверждающая градиентный характер распределения модификатора.

Ключевые слова: анионообменная мембрана, сульфированный полианилин, окислительная полимеризация, модифицирование, электропроводность, диффузионная проницаемость, предельный диффузионный ток

DOI: 10.31857/S2218117222050078

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии являются весьма перспективными и в некоторых случаях незаменимыми для решения задач очистки и разделения жидких сред в самых разных отраслях экономики [1, 2]. Свойства ионообменных мембран определяют эффективность электромембранных технологий. Гетерогенные электродиализные мембраны являются вариантом выбора для реализации электродиализных процессов. Однако не всегда коммерческие мембраны в полной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым конкретным технологическим процессом. Так существуют задачи, связанные не с полным удалением ионных примесей, а с разделением на компоненты, например, кислоты и соли или много- и однозарядные ионы. В этом случае необходимо наличие селективности не просто по знаку заряда, но и по его величине или по размеру иона. Для решения такой задачи наиболее перспективным выглядит возможность создания на поверхности мембран тонкого слоя, содержащего функциональные группы с зарядом фиксированных ионов, противоположных по знаку фиксирован-

ным ионам базовой мембраны [3, 4]. В этом случае за счет более сильного электростатического отталкивания однозарядные ионы будут проходить через мембрану, а полизарядные – оставаться в растворе [5]. Весьма эффективным модификатором, позволяющим создать барьерный слой на поверхности катионообменных мембран, является полианилин. Внедрение этого модификатора в поверхностные слои мембран придает им специфическую зарядовую селективность для разделения одно- и двухзарядные катионов, а также снижает электроосмотическую проницаемость мембран, что повышает эффективность предельного электродиализного концентрирования [6].

Способы модифицирования катионообменных мембран полианилином хорошо известны: синтез непосредственно в матрице мембраны путем окислительной полимеризации анилина, введение готового полианилина или его получение в растворе пленкообразующего полимера с последующим приготовлением мембраны поливом [7–9]. При этом для получения композитов на основе катионообменных мембран и полианили-

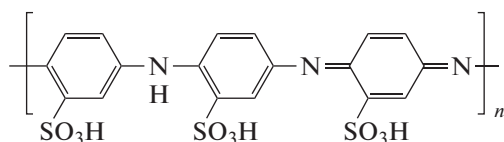


Рис. 1. Структурная формула СПАНИ.

на с поверхностным распределением модификатора используются окислители, являющиеся ко-ионами по отношению к мембране [10]. Это затрудняет проникновение окислителя в фазу мембраны из-за доннановского исключения ко-ионов и приводит к тому, что реакция полимеризации протекает преимущественно в растворе у поверхности мембраны или в ее поверхностных слоях. В случае получения композитов с объемным распределением модификатора в качестве окислителя используются противоионы, например, ион Fe^{3+} . В этом случае реакция полимеризации протекает непосредственно в фазе мембраны [9]. Кроме того, хорошо известно, что порядок обработки рабочими растворами мономера (анилина) и окислителя в ходе получения модифицированных катионообменных мембран имеет большое значение и влияет как на характер распределения модификатора, так и на свойства получаемых композитных мембран [7, 11]. Так лучший результат обеспечивается в случае, когда на первом этапе катионообменная мембрана насыщается анилином, а на втором происходит его полимеризация под действием окислителя [12, 13].

Полианилин используется и для модифицирования или приготовления анионообменных мембран [14–16]. Для получения таких модификаций используются методы, применяемые для катионообменных мембран. В этом случае также важен порядок воздействия на мембраны растворов мономера и окислителя. Поскольку катион фенил-аммония является по отношению к анионообменной мембране ко-ионом и уже он электростатически вытесняется из фазы мембраны, на первом этапе целесообразно мембрану перевести в форму противоионов, являющихся окислителями анилина, например, персульфат или бихромат-анионов. На втором этапе мембрана в форме противоионов-окислителей помещается в раствор мономера, что приводит к его полимеризации на поверхности мембраны [16, 17]. Анализ литературы показывает, что включение полианилина в матрицу анионообменных мембран приводит к снижению диффузионной проницаемости [15], увеличению удельной электропроводности [17] и обменной емкости мембран [15, 16], снижению чисел переноса к однозарядным ионам и их повышению к двухзарядным [15, 16], появлению асимметрии вольтамперных характеристик мем-

бран с градиентным распределением модификатора [14].

Использование в качестве модификатора вместо полианилина сульфированного полианилина, который обладает катионообменными свойствами благодаря наличию сульфогрупп, может быть весьма перспективным с точки зрения наличия специфической зарядовой селективности у таких материалов. Анализ литературы показывает, что сульфированный полианилин можно получить непосредственно полимеризацией 2-аминобензолсульфо кислоты [18], сополимеризацией 2-аминобензолсульфо кислоты или 3-аминобензолсульфо кислоты и анилина [19], что позволяет получать полимер с разной степенью сульфирования, однако при этом сильно снижается выход целевого продукта [20], а также сульфированием готового полианилина. В последнем случае для введения сульфогрупп в полимер используются агрессивные агенты, например, хлорсульфоновая кислота или концентрированная серная кислота [21], что не позволяет применять данный способ для сульфирования полианилина в мембране, поскольку это может привести к разрушению капроновой армирующей ткани гетерогенных мембран. Поэтому для получения такого модификатора подходит только вариант с использованием в качестве мономера 2-аминобензолсульфо кислоты. Реакция полимеризации 2-аминобензолсульфо кислоты протекает аналогично реакции полимеризации анилина [22]. В результате образуется полимер с регулярной структурой “головастик” (рис. 1).

Таким образом, целью данной работы является оценка возможности получения композитов на основе анионообменных мембран и сульфированного полианилина методом окислительной полимеризации 2-аминобензолсульфо кислоты *in situ* и определение основных физико-химических и транспортных свойств полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. Методика получения композитных мембран

В качестве исходных мембран использовались два типа промышленно производимых материалов марки МА-40 и МА-41 производства ОАО “Щекиноазот”. Обе мембраны являются гетерогенными, т.е. представляют собой смесь ионообменной смолы, полиэтилена низкого давления и капроновой ткани, которая обеспечивает дополнительную механическую прочность. Для изготовления мембраны МА-40 используется анионообменная смола смешанной основы ЭДЭ-10П, которая является продуктом поликонденсации полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином и содержит главным образом вторичные и третичные

аминогруппы, а также небольшое количество четвертичных аминогрупп [23]. В состав мембраны МА-41 входит сильноосновная анионообменная смола АВ-17 на основе полистирола с дивинилбензолом, содержащая четвертичные аммониевые основания.

Перед использованием мембраны прошли стандартную подготовку по методике, подробно описанной в [23]. Перед модифицированием мембраны были переведены в форму сульфат-ионов, для чего мембраны на 48 ч помещались в 10% раствор сульфата натрия, после чего отмывались деионизованной водой.

Для получения сульфированного полианилина (СПАНИ) использовался мономер 2-аминобензолсульфокислота (Sigma-Aldrich, США), персульфат аммония (х. ч., ООО «Невареактив», Россия), перманганат калия (х. ч., ООО «Невареактив», Россия), перекись водорода (х. ч., ООО «Невареактив», Россия), деионизованная вода с удельной электропроводностью 4–6 мкСм/см.

Сульфированный полианилин образовывался в результате реакции окислительной полимеризации под действием различных окислителей. Во всех случаях в качестве мономера использовался 0.1 М раствор 2-аминобензолсульфокислоты в воде. Модифицирование мембран осуществлялось двумя способами. В первом варианте мембрана помещалась в емкость с рабочими растворами, содержащими окислитель и мономер, и в результате получали мембраны, с поверхностями, модифицированными СПАНИ и предположительно объемным или градиентным распределением модификатора от поверхности в объем мембраны. Во втором варианте синтез модификатора осуществлялся в несимметричных условиях в двухкамерной ячейке, камеры которой были разделены анионообменной мембраной, предварительно насыщенной окислителем. Одна из камер содержала воду, а вторая – раствор мономера. При этом получали образцы с неравномерным распределением модификатора по толщине мембраны. После прерывания контакта с растворами, содержащими окислитель и мономер, мембрану на сутки помещали в 0.1 М раствор серной кислоты, после чего отмывали деионизованной водой.

Методики определения физико-химических и транспортных свойств мембран

Обменная емкость мембран (Q) определялась по стандартной методике, когда образец мембраны в ОН-форме массой около 2 г помещается в 100 мл 0.1 М HCl на 24 ч, после чего определяется остаточная концентрация соляной кислоты в растворе. Влагосодержание мембран (W) определялось методом воздушно-тепловой сушки при тем-

пературе 100°C. Толщина (l) и влагосодержание определялись для образцов в форме хлорид-анионов.

Определение сорбционной емкости по мономеру (а, ммоль/г) анионообменными мембранами проводилось на основании убыли мономера из раствора. Исходные образцы мембран находились в форме хлорид-анионов. Концентрация 2-аминобензолсульфокислоты в водном растворе определялась фотометрическим методом, основанном на реакции мономера 2-аминобензолсульфокислоты с п-диметиламинобензальдегидом.

Удельная электропроводность (k) определялась из активной части импеданса ртутно-контактным методом с использованием потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем импеданса FRA-32 (Metrohm Autolab B.V., Нидерланды). Коэффициент диффузионной проницаемости (P) и плотность диффузионного потока определялись на основании кинетической зависимости изменения концентрации деионизованной воды в результате переноса электролита через мембрану по методике, подробно описанной в работе [24].

Все измерения проводились при температуре 25°C. Перед определением удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембраны уравнивались с рабочим раствором. Перед определением влагосодержания, толщины и обменной емкости мембраны отмывались деионизованной водой. Погрешности определения всех физико-химических величин составляют около 5%.

Вольтамперные кривые ионообменных мембран измерялись в 0.05 моль/л растворе хлорида натрия по методике, описанной в [14]. В качестве основных параметров вольтамперной характеристики (ВАХ) мембраны были использованы величина предельного тока (i_{lim}), наклон омического участка, соответствующий проводимости электромембранной системы (ЭМС), протяженность плато предельного тока (Δ). Погрешность определения плотности предельного тока не превышает 5%, для остальных параметров погрешность составляет около 10%.

ИК-спектры поверхностей мембран в воздушно-сухом состоянии измерены на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор условий получения композитов на основе сульфированного полианилина и анионообменных мембран

В ранее выполненных работах были определены условия для модифицирования анионообмен-

Таблица 1. Физико-химические свойства композиционных и базовых анионообменных мембран

Мембрана	Q , ммоль/Г _{сух}	W , %	l , мкм	a , ммоль/Г
МА-40	3.41	37	520	1.15
МА-40/СПАНИ	1.65	42	520	–
МА-41	0.87	38	440	1.22
МА-41/СПАНИ	0.21	24	460	–

ных мембран полианилином [14, 17], где первым этапом получения композитов является перевод анионообменной мембраны в форму персульфат-анионов, под действием которых затем происходит полимеризация анилина. Поскольку 2-аминобензолсульфокислота содержит сульфогруппу и аминогруппу, она является цвиттер-ионом и может выступать в качестве противоиона по отношению к анионообменным мембранам. В этом случае возможным вариантом проведения процедуры модифицирования будет насыщение мембраны мономером и дальнейшее воздействие на нее окислителем. В связи с этим был выполнен эксперимент по определению сорбции мономера исходными мембранами МА-40 и МА-41. Оказалось, что сорбционная емкость по 2-аминобензолсульфокислоте для обеих мембран достигает значительных величин, при чем для мембраны МА-41 эта величина превышает значение ее обменной емкости (табл. 1). На основании этих результатов можно предположить, что сорбция мономера может идти по механизму ионного обмена

и классической физической сорбции. Таким образом, в качестве первого этапа получения композитов может быть использовано насыщение мембран мономером.

Для определения условий получения композитов на основе сульфированного полианилина и анионообменных мембран был выполнен оценочный опыт с мембраной МА-41, в котором варьировались порядок насыщения мембран окислителем и мономером, природа окислителя (H_2O_2 , $FeCl_3$ и $(NH_4)_2S_2O_8$) и соотношение между окислителем и мономером в растворе. Так в качестве окислителя были использованы неэлектролит H_2O_2 , противоион персульфат – анион и коион Fe^{3+} . Для насыщения образца мономером на первом этапе использовался раствор 0.1 М мономера. Условия получения композитов приведены в табл. 2. Контроль за синтезом осуществлялся визуально, поскольку образование олигомеров и полимера поли(2-аминобензолсульфокислоты) сопровождается изменением цвета раствора и мембран.

Самая низкая скорость реакция полимеризации обнаружена в случае окисления перекисью водорода. При этом для образца № 0.1, при модифицировании которого мономер отсутствовал в растворе, наблюдается образование преимущественно олигомеров, на что указывает розовая окраска мембраны. При этом во всех случаях наличие в растворе мономера приводит к образованию полимера независимо от того, была ли мембрана предварительно им насыщена. Кроме того, для всех образцов, кроме образца 0.1 и 2.1 образо-

Таблица 2. Условия получения композитов на основе сульфированного полианилина и анионообменных мембран

№ образца	Этап 1	Этап 2 (состав раствора)	Время появления окрашивания	
			раствора	мембраны
<i>Окислитель: перекись водорода</i>				
0.1	Насыщение мономером	0.125 М H_2O_2	>4 ч	>4 ч
0.2	–	0.125 М H_2O_2 + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	1–2 мин	1 ч
<i>Хлорид железа (III)</i>				
1.1	Насыщение мономером	0.1 М $FeCl_3$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	1–2 мин	>30 мин
1.2	–	0.1 М $FeCl_3$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	1–2 мин	>30 мин
1.3	Насыщение мономером	0.1 М $FeCl_3$	1–2 мин	>30 мин
<i>Персульфат аммония</i>				
2.1	Насыщение мономером	0.125 М $(NH_4)_2S_2O_8$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	>4 ч	>4 ч
2.2	–	0.125 М $(NH_4)_2S_2O_8$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	30 мин–1 ч	>30 мин
2.3	Насыщение мономером	0.125 М $(NH_4)_2S_2O_8$	1–2 ч	>30 мин
2.4	Насыщение мономером	1 М $(NH_4)_2S_2O_8$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	30 мин–1 ч	>30 мин
2.5	Насыщение окислителем (1 М $(NH_4)_2S_2O_8$)	0.1 М $C_6H_7NSO_3$	5 мин	15–30 мин

вание олигомеров наблюдается сначала в растворе и только после этого мембрана начинает приобретать характерный цвет, указывающий на образование модификатора. При этом скорость реакции полимеризации в целом остается невысокой и интенсивную окраску образцы приобретают не ранее, чем через 24 ч. Существенно более низкая скорость реакции полимеризации 2-аминобензолсульфокислоты по сравнению с анилином связана с наличием сульфогрупп в бензольном кольце, которые являются электроноакцепторным заместителем.

Интересным фактом является то, что под действием хлорида железа(III) реакция полимеризации в растворе начинается практически сразу, в то время как в присутствии персульфата аммония визуально заметные изменения окраски раствора появляются через 30 мин и более. При этом персульфат аммония традиционно используется в качестве окислителя для анилина и 2-аминобензолсульфокислоты. Кроме того, анализ влияния соотношения концентрации мономера и окислителя в растворе показал, что для модифицирования ионообменных мембран использование соотношения концентраций окислителя и мономера 1.25 : 1, которое считается оптимальными для получения полимера, таковым не является. Повышение концентрации персульфата аммония до соотношения в растворе 10 : 1 привело к существенному увеличению скорости реакции полимеризации. Так при соотношении концентраций 1.25 : 1, отчетливая окраска раствора, указывающая на образование продуктов реакции, появляется спустя более чем 4 ч, в то время как при десятикратном превышении концентрации окислителя в растворе уже через 30 мин раствора интенсивно окрашивается (образец 2.4, табл. 1). По-видимому, также, как и в случае катионообменных мембран, реакция полимеризации проходит не только в растворе у поверхности мембраны, но и в зерне ионообменной смолы, где концентрация реагентов существенно выше по сравнению с раствором.

Самая высокая скорость полимеризации наблюдалась в случае, когда мембрана на первом этапе была переведена в форму персульфат-анионов, а затем помещалась в раствор мономера (образец 2.5, табл. 2). В то время как в случае предварительного насыщения мембран мономером и полимеризация в растворе, который содержит только окислитель (образец 2.3, табл. 2) скорость реакции существенно ниже.

Таким образом, для получения композитов на основе СПАНИ и анионообменных мембран, также, как и в случае композитов с полианилином, предпочтительным является перевод мембран в форму персульфат анионов, а затем поме-

щение в раствор мономера для образования модификатора.

Для подтверждения образования СПАНИ были измерены спектры ИК НПВО исходной мембраны и всех полученных образцов (рис. 2). Сравнение спектров показало, что в случае модифицированных мембран появляются полосы поглощения при 612 см^{-1} и 1084 см^{-1} , которые обусловлены симметричными и асимметричными колебаниями C–S и O=S=O связей [18, 25]. Полоса поглощения при 1018 см^{-1} , по-видимому, также связана с появлением сульфогруппы как заместителя в бензольном кольце. На спектрах образцов, полученных с использованием перекиси водорода и хлорида железа(III), появилась полоса поглощения при 1635 см^{-1} , а на спектрах образцов, полученных с использованием персульфата аммония – полоса поглощения при 1650 см^{-1} , которые обусловлены колебаниями хиноидных фрагментов C=N связей [18].

Определение обменной емкости и влагосодержания показало, что модифицирование анионообменных мембран СПАНИ вызывает снижение их обменной емкости в 2.2 раза и в 3.4 раза для образцов МА-40 и МА-41 соответственно (табл. 1). Это может быть связано с тем, что сульфогруппы модификатора становятся противоионами по отношению к аминогруппам мембран и функциональные группы перестают участвовать в реакциях ионного обмена в статических условиях. В тоже время на величину влагосодержания мембран образование модификатора оказывает различное влияние: влагосодержание образца МК-40/СПАНИ значительно повышается, а образца МА-41/СПАНИ снижается на 37%, что является существенным. Такое снижение влагосодержания может привести к уменьшению удельной электропроводности образца в области концентраций растворов, находящихся выше точки изоэлектропроводности.

Таким образом, определены этапы получения композитов на основе СПАНИ и анионообменных мембран и выявлено, что реакция полимеризации протекает достаточно медленно, начинается во всем объеме раствора, после чего модификатор осаждается на мембрану. Для изучения физико-химических (табл. 1) и транспортных характеристик мембран использовались образцы, полученные в условиях аналогичных образцу 2.5 в несимметричных условиях синтеза (вариант 2) для обеспечения градиентного распределения ПАНИ в мембране.

Изучение проводящих и диффузионных свойств композитов на основе сульфированного полианилина и анионообменных мембран

Предполагалось, что нанесение слоя полиэлектролита с фиксированными ионами, имею-

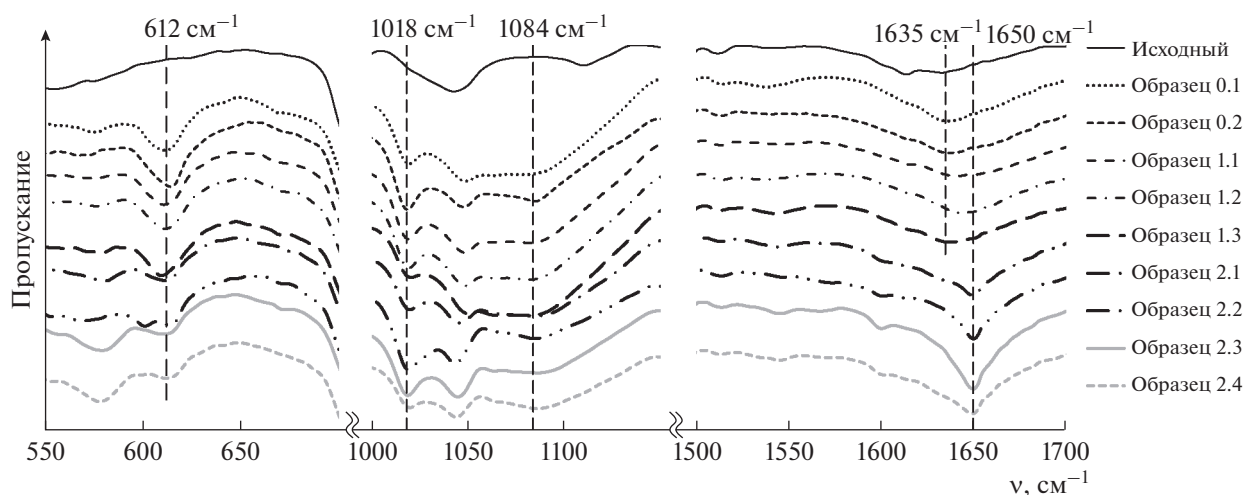


Рис. 2. ИК НПВО спектры исходной и модифицированных мембран. Номера образцов совпадают с табл. 2.

шими знак заряда, противоположный фиксированным ионам мембраны может способствовать приданию мембране специфической селективности к однозарядным ионам за счет электростатического отталкивания многозарядных. Для оценки данного предположения были определены коэффициенты диффузионной проницаемости мембран в растворе соляной и серной кислот (табл. 3). Анализ полученных результатов показывает, что в результате модифицирования наблюдается некоторое снижение диффузионной проницаемости, более выраженное для композита на основе мембраны МА-41.

Изучение влияния модификатора на удельную электропроводность анионообменных мембран показало, что в случае МА-41 наблюдается ее заметное снижение, в среднем в 1.5–2 раза (рис. 3а). Наиболее существенное снижение электропроводности обнаружено в растворе 0.1 М NaOH. Однако в целом зависимость электропроводности образцов мембраны МА-41 от природы электролита имеет традиционный характер. Переход от хлорида натрия к соляной кислоте слабо влияет на величину электропроводности, поскольку противоион не изменяется. А в растворе гидроксида натрия наблюдается существенное увеличение удель-

ной электропроводности исходной мембраны, которое обусловлено более высокой подвижностью гидроксид-анионов по сравнению с хлорид-анионами.

В то же время в случае мембраны МА-40 после введения СПАНИ удельная электропроводность в растворах хлорида натрия возрастает в 2–3 раза и практически не изменяется в растворе соляной кислоты (рис. 3б). Снижение удельной электропроводности мембраны МА-40 в 0.1 М растворе щелочи связано с известным фактом депротонирования вторичных и третичных аминогрупп [26]. С изменением состояния этих групп связаны и более высокие значения удельной электропроводности мембраны МА-40 в растворе соляной кислоты по сравнению с хлоридом натрия, поскольку при этом происходит протонирование вторичных и третичных аминогрупп в большей степени по сравнению с нейтральной средой раствора хлорида натрия.

Обнаруженное снижение обменной емкости композита на основе мембраны МА-41 в 4 раза по сравнению с исходной мембраной, а также существенное уменьшение его влагосодержания (табл. 1) объясняют более низкие значения удельной электропроводности этого образца по сравнению с исходной мембраной, снижение которой не компенсируется появлением в фазе мембраны СПАНИ.

В случае мембраны МА-40 уменьшение обменной емкости в результате ее модифицирования СПАНИ (табл. 1) должно приводить к снижению электропроводности гелевой части мембраны. Однако вместе с тем имеются факторы, которые могут привести к увеличению k : это некоторое возрастание влагосодержания и появление нового проводящего полимера. По-видимому, действие этих двух факторов компенсирует снижение обменной емкости и приводит к возрастанию

Таблица 3. Диффузионная проницаемость в растворе 0.15 М HCl + 0.35 М H₂SO₄

Мембрана	$P \times 10^{-11}, \text{ м}^2/\text{с}$		$P(\text{HCl})/P(\text{H}_2\text{SO}_4)$
	HCl	H ₂ SO ₄	
МА-40	19.0	2.87	6.6
МА-40/СПАНИ	13.8	1.89	7.3
МА-41	16.1	12.3	1.3
МА-41/СПАНИ	13.9	11.3	1.2

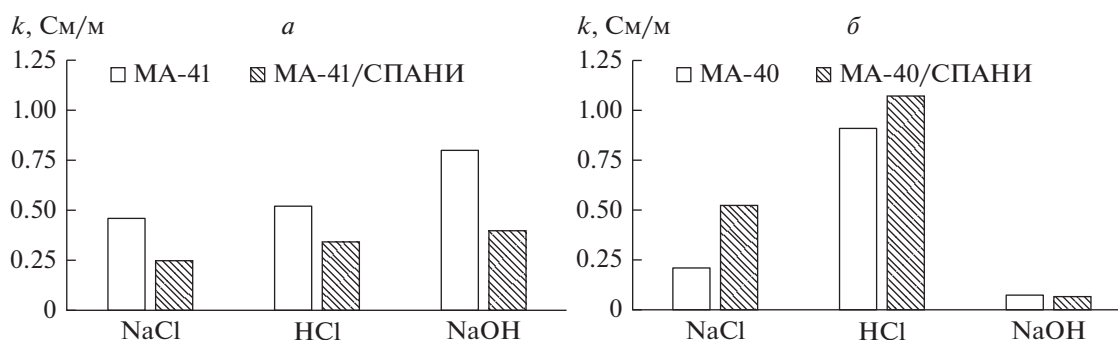


Рис. 3. Удельная электропроводность исходных и модифицированных анионообменных мембран МА-41 (а) и МА-40 (б) в 0.1 М растворах различных электролитов.

танию удельной электропроводности. Противоположное влияние СПАНИ на величину удельной электропроводности и влагосодержания мембран МА-40 и МА-41 вероятно обусловлено различной природой функциональных групп и особенностями их взаимодействия с модификатором. Однако данное предположение требует дальнейших исследований.

Таким образом, полученные результаты изменения удельной электропроводности в результате синтеза сульфированного полианилина в мембране согласуются с результатами изучения влагосодержания и обменной емкости исходных и модифицированных анионообменных мембран.

Вольтамперные характеристики композитов на основе сульфированного полианилина и анионообменных мембран

Для исследования свойств полученных композитов в условиях, максимально приближенным к условиям реальной эксплуатации были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ) исходных и модифицированных мембран в 0.05 М растворе хлорида натрия. Для эксперимента были выбраны образцы композитов с градиентным распределением СПАНИ, в связи с чем ВАХ измерялись при двух ориентациях композитов по отношению к потоку противоионов (рис. 3): модифицированной и немодифицированной поверхностью к потоку противоионов, ориентация I и II соответственно.

Анализ полученных результатов показывает, что СПАНИ приводит к существенному уменьшению протяженности плато предельного тока по сравнению с исходной мембраной, что делает полученный материал перспективным для применения в высокоинтенсивных токовых режимах. При этом для композита МА-41/СПАНИ практически отсутствует асимметрия ВАХ: наблюдается незначительное увеличение плотности предельного тока (на 10–12%) в случае ориен-

тации I мембраны по сравнению с ориентацией II. При этом плотность предельного тока в первом случае сопоставима с ее значением для исходной мембраны. Эти результаты хорошо согласуются с полученными ранее для композитов на основе МА-41 и полианилина, где также наблюдалась весьма слабая асимметрия ВАХ для модифицированной мембраны в зависимости от ее ориентации к потоку противоионов [14].

При этом для композита МА-40/СПАНИ обнаружена существенная асимметрия ВАХ в зависимости от ориентации мембраны (рис. 4б): при ориентации II значение i_{lim} почти в 2 раза больше, чем при обратной ориентации мембраны. Кроме того, изменяется и протяженность плато предельного тока, которое в случае ориентации I (рис. 4б, кр. 2) на 25% меньше по сравнению с ориентацией II (рис. 4б, кр. 3).

Асимметрия параметров ВАХ, обнаруженная для обоих типов композитов, подтверждает градиентный характер распределения модификатора, обусловленный несимметричными условиями получения композитов (диффузия мономера через мембрану, находящуюся в форме персульфат-анионов, в воду).

По параметрам ВАХ, особенно по величине протяженности плато предельного тока и значениям потенциала перехода в сверхпредельное состояние композит на основе МА-41 приближается к катионообменным мембранам. То же можно отметить и для композита на основе мембраны МА-40 в случае ориентации I. Известно, что увеличение плотности тока выше предельного значения в электромембранных системах обусловлено развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации, основными из которых являются электроконвекция и диссоциация воды [27–29]. При этом диссоциация воды, более существенно проявляющаяся в случае анионообменных мембран из-за высокой каталитической активности вторичных и третичных аминогрупп, препятствует развитию электроконвекции, что проявляется

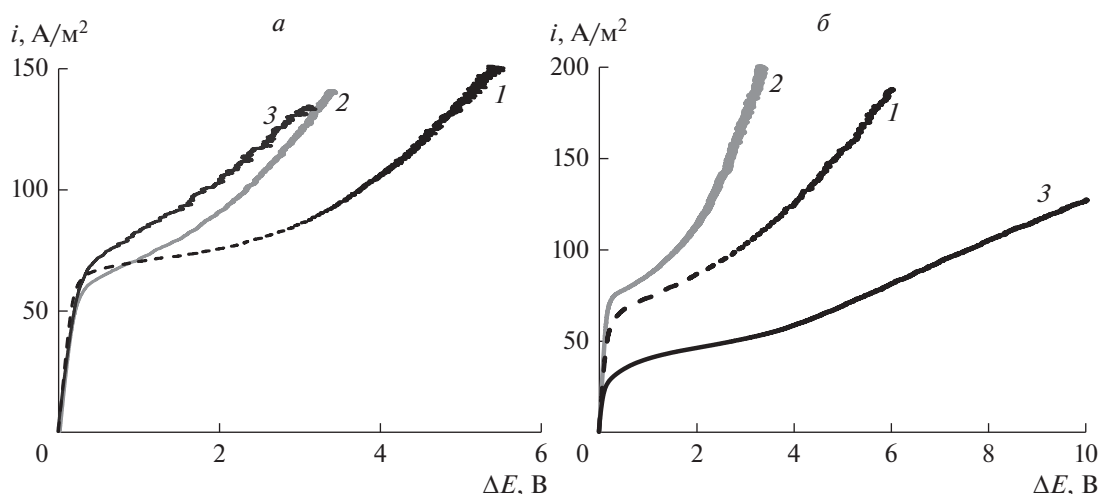


Рис. 4. ВАХ исходных (1) и композитных мембран (2, 3) МА-41 (а) и МА-40 (б); кривые 2 и 3 соответствуют ориентации композита исходной (ориентация I) и модифицированной поверхностью (ориентация II) к потоку противоионов соответственно.

в более протяженной величине плато предельного тока и меньшем наклоне сверхпредельной области ВАХ по сравнению с катионообменными мембранами. Наблюдаемое для композитных мембран уменьшение протяженности плато предельного тока свидетельствует об усилении роли электроконвекции в развитии сопряженных эффектов концентрационной поляризации и уменьшении вклада диссоциации воды. Это обусловлено появлением на поверхности мембран сульфогрупп СПАНИ, каталитическая активность которых в отношении диссоциации воды существенно ниже по сравнению с аминогруппами.

Кроме того, в работе было показано, что асимметрия ВАХ, связанная с появлением на поверхности мембран полимера с функциональными группами, имеющими противоположный знак заряда по отношению к группам базовой матрицы, может быть маркером наличия специфической селективности у модифицированных мембран МА-40/СПАНИ. Однако это предположение требует дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено поэтапное изучение процесса получения композитов на основе анионообменных мембран и сульфированного полианилина. Изучение сорбции 2-аминобензолсульфокислоты анионообменными мембранами МА-40 и МА-41 показало, что наблюдается существенное поглощение мономера ионообменной матрицей, достигающее значений обменной емкости в случае мембраны МА-41. Варьирование условий модифицирования, а именно природы и концентрации окислителя, порядка обработки мембраны растворами мономера и окислителя, позволило

выявить диапазон условий, позволяющий получать композиты с объемным и градиентным распределением СПАНИ в мембране. Показано, что наиболее подходящим окислителем из ряда перекисей водорода (неэлектролит), ионы железа(III) (коион) и персульфат-анионы (противоион), являются персульфат-анионы, которые могут по механизму ионного обмена входить в матрицу анионообменной мембраны. Выявлено, что порядок обработки растворами, содержащими мономер и окислитель, оказывает большое влияние на скорость реакции полимеризации. Оптимальным является перевод анионообменных мембран в форму персульфат-ионов, а затем обработка раствором, содержащим мономер. Выявлено, что реакция окислительной полимеризации 2-аминобензолсульфокислоты протекает достаточно медленно и начинается в растворе, после чего происходит осаждение модификатора на мембране. Показана возможность получения композитов с градиентным распределением модификатора в условиях диффузии мономера через мембрану, находящуюся в форме персульфат-анионов, в воду.

Изучение влияния модификатора на физико-химические характеристики мембран МА-40 и МА-41 показало, что модифицированные сульфированным полианилином образцы имеют в 2–3 раза более низкую обменную емкость по сравнению с исходными мембранами. Выявлено, что СПАНИ по-разному влияет на удельную электропроводность мембран МА-40 и МА-41: обнаружено увеличение электропроводности образца МА-40/СПАНИ по сравнению с исходной мембраной и снижение этой характеристики для МА-41/СПАНИ.

Обнаружение асимметрии вольтамперных характеристик композитных мембран позволило подтвердить градиентный характер распределения СПАНИ. При этом, как и в случае с удельной электропроводностью, оказалось, что модификатор по-разному влияет на параметры ВАХ. Так, появление модификатора практически не оказывает влияния на значение предельной плотности тока для композита на основе МА-41. Однако для этого композита наблюдается существенное уменьшение протяженности плато предельного тока в 2 раза по сравнению с исходной мембраной, что делает полученный материал перспективным для применения в высокоинтенсивных токовых режимах. В случае композита МА-40/СПАНИ в зависимости от его ориентации по отношению к потоку противоионов наблюдается существенное изменение параметров ВАХ: плотность предельного тока существенно выше при ориентации модифицированной поверхностью к потоку противоионов и примерно равна плотности предельного тока на исходной мембране, а протяженность плато предельного тока наоборот, снижается при этой ориентации как по сравнению с этой характеристикой для исходной мембраны, так и по сравнению с обратной ориентацией композита. Обнаруженные изменения параметров ВАХ композита на основе мембраны МА-41 и СПАНИ делают этот материал перспективным для применения в высокоинтенсивных токовых режимах, в то время как асимметрия параметров ВАХ композита МА-40/СПАНИ может указывать на появление специфической зарядовой селективности у данного материала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-00938, <https://rscf.ru/project/22-29-00938>). Авторы выражают благодарность и глубокую признательность доктору химических наук, профессору Н.А. Кононенко за ценные замечания и внимание к данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филимонова А.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 237. [Filimonova A.A. // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 221.]
2. López J., Gibert O., Cortina J.L. // Sep. Pur. Tech. 2021. V. 265. 118485.
3. Титорова В.Д., Сарapulова В.В., Кириченко Е.В., Кириченко К.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 380. [англоязычная версия: Titorova V.D., Sarapulova V.V., Kirichenko E.V., Kirichenko K.A. // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 357.]
4. Sata T., Sata T., Yang W. // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. P. 31.
5. Ачох А.Р., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шарафан М.В., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 58. [англоязычная версия: Achoh A.R., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Sharafan M.V., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 52.]
6. Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 1209. (англоязычная версия: Protasov K.V., Shkirskaya S.A., Berezina N.P., Zabolotskii V.I. // Rus. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 1131.)
7. Титова Т.С., Юрова П.А., Кулешова В.А., Паршина А.В., Стенина И.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 460. [англоязычная версия: Titova T.S., Yurova P.A., Kuleshova V.A., Parshina A.V., Stenina I.A., Bobreshova O.V., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 411.]
8. Юрова П.А., Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 3. С. 186. [англоязычная версия: Yurova P.A., Karavanova Yu.A., Yaroslavtsev A.B. // Petroleum Chem. 2012. V. 52. P. 593.]
9. Loza N.V., Falina I.V., Kononenko N.A., Kudashova D.S. // Synth. Met. 2020. V. 261. 116292.
10. Tan S., Laforgue A., Bélanger D. // Langmuir. 2003. V. 19. P. 744.
11. Березина Н.П., Кубайси А.А.Р., Алпатова Н.М., Андреев В.Н., Грига Е.И. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 325. [англоязычная версия: Berezina N.P., Kubaisi A.A.-R., Griga E.I., Alpatova N.M., Andreev V.N. // Rus. J. Electrochem. 2004. V. 40. P. 286.]
12. Tan S., Bélanger D. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 23480.
13. Лысова А.А., Стенина И.А., Долгополов С.В., Горбунова Ю.Г., Кононенко Н.А., Ярославцев А.Б. // Доклады Академии наук. 2009. Т. 427. С. 508. [англоязычная версия: Lysova A.A., Stenina I.A., Dolgoplov S.V., Gorbunova Yu.G., Kononenko N.A., Yaroslavtsev A.B. // Dokl. Phys. Chem. 2009. V. 427. P. 142.]
14. Лоза Н.В., Кутенко Н.А., Кононенко Н.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 185. [англоязычная версия: Loza N.V., Kutenko N.A., Kononenko N.A. // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 163.]
15. Hosseini S.M., Behvand Usefi M.M., Habibi M., Parvizian F., Van der Bruggen B., Ahmadi A., Nemati M. // Ionics. 2019. V. 25. P. 6135.
16. Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K., Trivedi G.S., Rangarajan R. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 277. P. 162.
17. Патент на изобретение № 2612269 / Шкирская С.А., Кононенко Н.А., Лоза Н.В., Фалина И.В. Приоритет от 24.11.2015. Опубл. 03.03.2017 Бюл. № 7. (Заявка № 2015150444/05). [Shkirskaya S.A., Kononenko N.A., Loza N.V., Falina I.V., RF Patent No. 2612269, Byull. Izobret., No. 7 (2017).]
18. Romána P., Cruz-Silvab R., Vazquez-Duhalt R. // Synthetic Metals. 2012. V. 162. P. 794.

19. *Amura I.F., Shahid S., Sarihan A., Shen J., Patterson D.A., Emanuelsson E.A.C.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 620. 117712.
20. *Смирнов М.А., Власов П.В., Дмитриев И.Ю., Лаврентьев В.К., Ельяшевич Г.К.* // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 2012. Т. 54. С. 1556. [англоязычная версия: *Smirnov M.A., Vlasov P.V., Dmitriev I.Yu., Lavrent'ev V.K., Elyashevich G.K.* // Polymer Science. Series B. 2012. V. 54. P. 477.]
21. *Yue J., Epstein A.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2800.
22. *Şahin Y., Pekmez K., Yildiz A.* // J. Applied Polymer Sci. V. 90. P. 2163.
23. *Демина О.А., Березина Н.П., Сата Т., Демин А.В.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1002. (англоязычная версия: *Demina O.A., Berezina N.P., Demin A.V., Sata T.* // Rus. J. Electrochem. 2002. V. 38. № 8. P. 896.)
24. *Березина Н.П., Кубайси А.А.Р.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 91–99. [англоязычная версия: *Berezina N.P., Kubaysi A.A.R.* // Rus. J. Electrochem. 2006. V. 42. P. 81–88.]
25. *Du P., Qiu S., Liu C., Liu G., Zhao H., Wang L.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 4201–4209.
26. *Kozma A., Nikonenko V., Pismenskaya N., Dammak L., Baklouti L., Yutskevich Y.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 5951. 117573.
27. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Lak-tionov E.V., Urtenov M.K., Strathmann H., Wessling M., Koops G.H.* // Sep. Purif. Tech. 1998. V. 14. P. 255–267.
28. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E – Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. 2000. V. 62. P. 2238.
29. *Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртеннов М.Х., Пурсели Ж.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 1266–1289. [англоязычная версия: *Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pourcelly G.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1122–1144.]

Preparation and Study of Anion Exchange Membranes Modified by Sulfonated Polyaniline

N. V. Loza^{1, *}, K. A. Taran¹, and N. A. Kutenko¹

¹*Kuban State University, 149 Stavropolskaya st., Krasnodar, 350040 Russia*

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

Based on the analysis of the sorption experiments and the study of the influence of oxidizer nature at different stages of composites preparation, the method of modifying anion exchange membranes by the sulfonated polyaniline using the oxidative polymerization of 2-aminobenzenesulfonic acids *in situ* was obtained. The formation of the modifier in the membranes was proven based on the analysis of the ATR-FTIR spectra of the samples. The study of physical-chemical and transport properties of the composite membranes indicated that the synthesis of modifier leads to significant decline in the ion exchange capacity from 3.41 to 1.65 mmol/g_{dry} for MA-40 membrane and from 0.87 to 0.21 mmol/g_{dry} for MA-41 membrane. The conductivity of the composites based on the MA-40 membrane increases by 2–3 times in NaCl solutions, while for the composite based on the MA-41 membrane, this characteristic decreases by 1.5–2 times. The asymmetry of the current voltage curves of the composite membranes was found, which confirms distinct gradient for the modifier.

Keywords: anion exchange membrane, sulfonated polyaniline, oxidative polymerization, modification, conductivity, diffusion permeability, limiting diffusion current density

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ СОПОЛИИМИД/НАНОАЛМАЗЫ

© 2022 г. А. Ю. Пулялина^{а, *}, Н. С. Тянь^а, И. И. Файков^а, Г. А. Полоцкая^{а, b}, В. А. Ростовцева^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

В данной работе показана возможность формирования мембран асимметричной пористой структуры из композитов сополиимид/наноалмазы (соПИ/НА). Исследовано влияние наноалмазов, а также варьирования природы растворителя путем введения ионной жидкости, на структуру и термические свойства мембран с использованием методов рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии и ИК спектроскопии. Транспортные свойства мембран изучены в процессе ультраfiltrации водных растворов белков. Проведено исследование влияния добавок ионной жидкости на оптимизацию транспортных характеристик. Показано, что мембраны на основе композитов соПИ/НА обладают повышенной гидравлической производительностью: введение до 3 мас. % НА и использование ионной жидкости в качестве растворителя приводит к возрастанию производительности разделения по сравнению с мембраной на основе ПА до 600 л/м²ч · бар.

Ключевые слова: полимерные мембраны, ультраfiltrация, ионная жидкость, наноалмазы

DOI: 10.31857/S2218117222050091

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии обладают большими преимуществами перед традиционными методами разделения и эффективно используются для решения актуальных экологических и промышленных задач, что требует активной разработки функциональных мембранных материалов [1–3]. Ультраfiltrация (УФ) как метод разделения жидких смесей обладает рядом очевидных технологических достоинств, таких как простота применения, высокая скорость процесса, безреагентность, легкость масштабирования и др. [4–9]. В последнее время растет потребность к устойчивым для широкого круга растворителей мембранам, необходимым для извлечения растворителей в фармацевтической, нефтехимической и пищевой промышленности [10].

В настоящей работе исследуется мембрана на основе устойчивого к растворителям сополиимид Р84 – (BTDA-TDI/MDI), который обычно получают путем поликонденсации диангида 3,3'-4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и смеси двух диаминов: мета-фенилендиамина (80%) и диаминодифенилметана (20%). Сополиимид Р84 (далее соПИ) является коммерчески доступным ароматическим сополиимидом, обладает хорошими механическими свойствами, химической стойкостью и низкой гидрофильностью. соПИ был широко исследован в качестве мембранного материала для газоразделения [11, 12], ультра- и наноfiltrации [13–15] и первапорации [16–18]. В этих мембранных процессах требуются мембраны с плотной структурой или мембраны с размером пор в диапазоне нанометров. В работе [19] исследованы ультраfiltrационные мембраны из соПИ, пористую структуру которых формировали методом инверсии фаз.

Обращают на себя внимание возможности регулирования транспортных свойств мембран, состоящих из диспергированных в полимерной матрице наночастиц: неорганических [20–22], углеродных [23, 24] или наночастицы другой природы [25, 26]. Наноалмазы (НА) или ультрадисперсные алмазы относятся к углеродным наночастицам (диаметр ~5 нм), обладают уникальными физико-химическими свойствами, большой и доступной поверхностью, содержащей функциональные группы, такие как –COOH, –OH, =C=O и др. [27, 28].

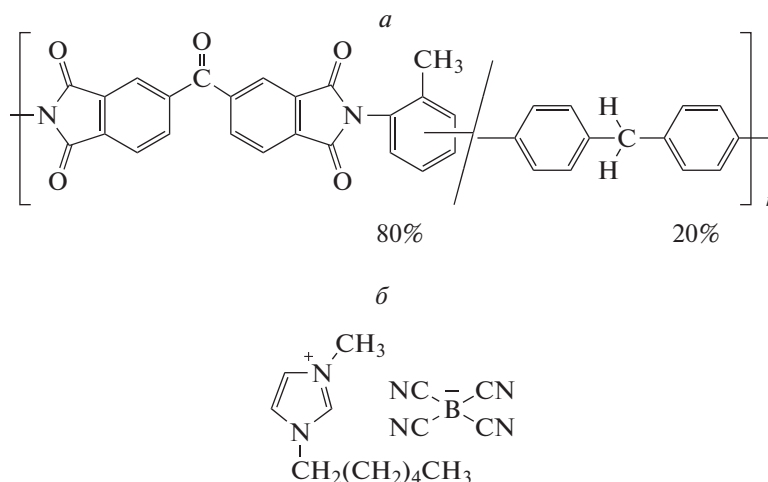


Рис. 1. Структура (а) сополиимида Р84 (соПИ) и (б) 1-гексил-3-метилимидазолия тетрацианобората (ИЖ).

Благодаря высокой поверхностной активности и способности образовывать ковалентные связи с полимерами, наноалмазы являются перспективными наполнителями. НА уже нашли применение в составе композитных мембран на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) [29], где исследовали НА влияние на оптические, механические и транспортные свойства мембран в процессах газоразделения. Включение частиц НА в матрицу поли(*m*-фенилизофталамида) способствовало существенному улучшению транспортных свойств как в процессе газоразделения [30], так и при перапорационном разделении смеси метанола и метилацетата [31].

Внедрение наноалмазов в матрицу соПИ при создании плотных диффузионных мембран привело к еще более интересным результатам. В процессах газоразделения наблюдали повышение селективности при выделении водорода из газовых смесей, образующихся при паровом риформинге метана: H_2 , CO_2 и CH_4 [32]. Включение до 3 мас. % НА в матрицу соПИ способствовало увеличению производительности и фактора разделения при перапорационной очистке кислорода из азеотропной смеси этил-*трет*-бутиловый эфир/этанол [33].

Целью данной работы является использование композитов соПИ/НА для приготовления УФ асимметричных мембран; изучение структуры, проницаемости и термических свойств полученных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе были использован коммерческий сополиимид Р84 (соПИ) компании “HP Polymer

GmbH” (Австрия) (рис. 1а). Наноалмазы с плотностью 3 г/см^3 были получены детонационным синтезом и предоставлены СКТБ “Технолог” (Россия) [28]. Ионная жидкость 1-гексил-3-метилимидазолия тетрацианоборат (ИЖ) (рис. 1б) была приобретена у компании Merck (Германия). В качестве растворителя был использован *N*-метилпирролидоне (НМП) производства фирмы “Вектон” (Россия).

Приготовление мембран

Для приготовления композитов соПИ/НА, содержащих 1, 2 и 3 мас. % НА, порошки соПИ и НА тщательно смешивали в агатовой ступке в течение 1 ч. После чего порошок композита растворяли в НМП с концентрацией твердой фазы 15 мас. %. Для полной гомогенизации смеси использовали интенсивное перемешивание механической мешалкой в течение 1 ч при 80°C , а затем в ультразвуковой ванне при 40°C в течение 40 мин.

Асимметричные мембраны соПИ/НА были получены поливом растворов композитов на стеклянную подложку с использованием шелевой фильеры с толщиной зазора 0.2 мм. Затем стеклянную пластину сразу опускали в коагуляционную ванну, содержащую смесь вода/этанол (60/40 мас. %) в качестве осадителя, при комнатной температуре. Образующуюся мембрану выдерживали в осадителе в течение ~ 1 ч. для протекания процесса инверсии фаз.

Для изучения влияния природы растворителя на структуру и свойства асимметричных мембран была также приготовлена серия композитов соПИ/НА с использованием в качестве растворителя смеси ИЖ и НМП. Соотношение (соПИ/НА)/ИЖ/НМП в формовочном растворе со-

ставляло 15/15/70 мас. %, соответственно. Мембраны были получены по методике, описанной выше.

Сканирующая электронная микроскопия

Морфология мембран была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием растрового микроскопа Zeiss SUPRA 55VP (Германия). Для получения сколов мембран образцы были предварительно обработаны жидким азотом. Перед проведением испытаний поверхность образца покрывали слоем углерода с помощью катодного распыления с использованием установки Quorum 150 (Великобритания).

ИК-спектроскопия

Анализ состава мембран был проведен с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Tensor 27 (США) с разрешением 1 см^{-1} в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ при 25°C .

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов мембран проводили на дифрактометре D8 DISCOVER (США) с источником излучения CuKa с длиной волны 1.54 \AA . Сканирование производилось с шагом 0.058 в диапазоне от 5° до 50° .

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический (ТГ) анализ проводили на термоанализаторе TG 209 F3 Iris Netzsch (Германия) с образцами массой $10\text{--}14\text{ мг}$ в условиях динамического повышения температуры от 30 до 450°C при потоке воздуха $50\text{ см}^3/\text{мин}$ со скоростью нагрева 10 град./мин .

Ультрафильтрация

Ультрафильтрационные эксперименты проводили в ячейке непроточного типа, снабженной мешалкой и изготовленной из нержавеющей стали, с диаметром мембраны 25 мм . Скорость перемешивания составляла $\sim 300\text{ об./мин}$, трансмембранное давление поддерживали на уровне $\sim 1\text{ атм}$. Количество фильтрата определяли с помощью аналитических весов.

Удельную производительность мембраны J ($\text{л м}^{-2}\text{ ч}^{-1}\text{ бар}^{-1}$) определяли как объем жидкости, прошедшей через единицу площади мембраны за единицу времени согласно формуле:

$$J_0 = \frac{V}{StP}, \quad (1)$$

Таблица 1. Белки для калибровки мембран

Белок	$M \times 10^{-3}, \text{ г/моль}$	$r_s, \text{ \AA}$
Овальбумин	44.0	28.6
Бычий сывороточный альбумин (БСА)	67.0	34.0
γ -глобулин	160.0	46.5

M – молекулярная масса белка, r_s – Стоксов радиус молекулы белка.

где V – объем фильтрата, м^3 ; S – площадь поверхности мембраны, м^2 ; t – время, с ; P – трансмембранное давление, бар .

Разделительные свойства мембран были исследованы в ходе ультрафильтрации растворов белков различной молекулярной массы (табл. 1) с концентрацией 1 г/л в фосфатном буфере ($\text{pH } 7$) в соответствии с методикой калибровки, описанной в [34].

Содержание белка в исходной смеси и пермеате определяли с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Измерения проводились на длине волны 280 нм . Полученные данные использовали для расчета коэффициента задержания R согласно формуле:

$$R = 1 - C_p/C_0, \quad (2)$$

где C_p – концентрация белка в пермеате, C_0 – концентрация белка в исходной смеси.

Для оценки устойчивости мембран к загрязнению, вызванному возможной адсорбцией белков в ходе ультрафильтрации, после проведения процесса калибровки мембраны промывали фосфатным буфером в течение 10 мин при перемешивании. Затем повторно измеряли удельную производительность по воде (J_{0r}) и рассчитывали степень восстановления производительности (FRR) по формуле:

$$FRR = J_{0r}/J_0, \quad (3)$$

где J_0 – удельная производительность по воде до проведения калибровки мембраны белковыми растворами, J_{0r} – удельная производительность по воде после ультрафильтрации белков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Транспортные свойства асимметричных мембран из чистого соПИ и его композитов с НА, исследованные в процессах ультрафильтрации, представлены на рис. 2 в виде зависимости от содержания НА в мембране соПИ/НА. На рис. 2а представлена зависимость производительности (J) по воде и по раствору БСА от содержания НА в мембране.

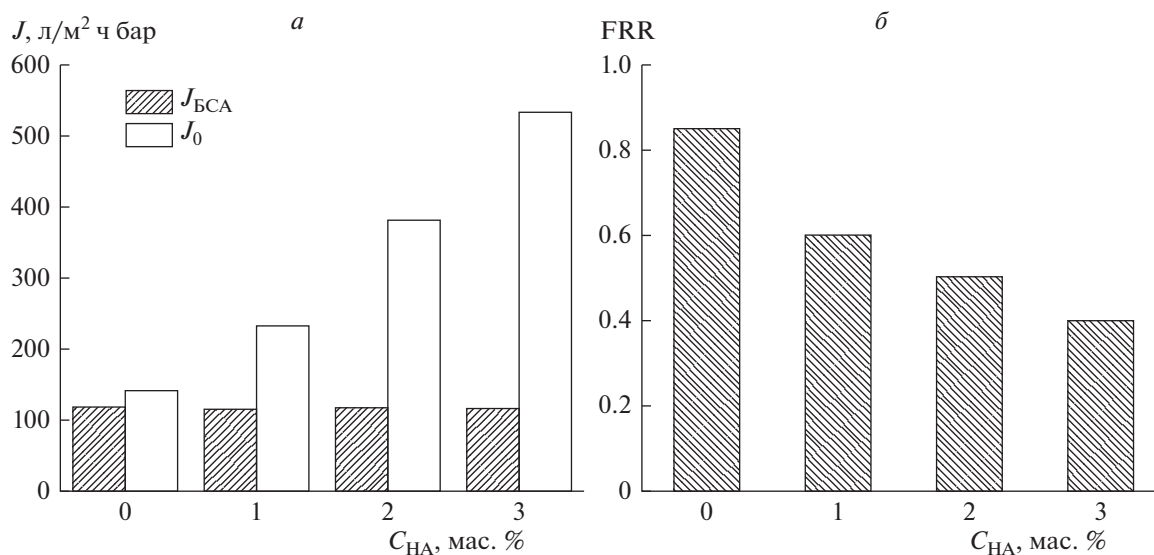


Рис. 2. Зависимость (а) проницаемости по воде (J_0) и по раствору БСА ($J_{\text{БСА}}$) и (б) степень восстановления проницаемости воды (FRR) от содержания НА в мембране соПИ/НА.

Производительность мембраны по воде увеличивается с ростом содержания в мембране до 3 мас. % НА. Для всех исследованных мембран производительность по раствору белка БСА существенно ниже таковой для воды. Основными источниками увеличения гидравлического сопротивления и, следовательно, уменьшения проницаемости считаются: концентрационная поляризация, образование слоя осадка на мембране и адсорбционная забивка. При прочих равных условиях последний процесс зависит, в основном, от химической структуры фильтруемых молекул и полимера мембраны. Именно адсорбционная забивка является основной причиной уменьшения потока в случае фильтрации белков и других гидрофильных соединений, согласно работе [35].

Предположение о том, что причиной снижения проницаемости в нашем случае является адсорбция белков на поверхности и в порах мембран, было проверено сравнением степени восстановления производительности после контакта с раствором БСА в условиях ультрафильтрации. На рис. 2б представлена степень восстановления производительности воды (FRR) в зависимости от содержания НА в мембране соПИ/НА. Мембрана соПИ/НА(1%) демонстрирует степень восстановления потока воды (FRR) порядка 0.6. Для мембраны из соПИ/НА(3%), производительность восстанавливается лишь на 0.4. Понижение значения FRR свидетельствует о том, что соПИ/НА(3%) мембрана сильно сорбирует белки в условиях ультрафильтрации. Следует отметить, что подобное поведение характерно для большинства известных полимерных мембран [36].

Для регулирования свойств полимерных мембран в процессе их изготовления можно использовать ионные жидкости (ИЖ) – органические соли, которые сохраняют жидкое состояние при комнатной температуре, обладают хорошими термическими и химическими свойствами [37]. В работе [38] показано, что использование 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторбората в качестве добавки (до 17% ИЖ) к растворителю ДМФА при формировании УФ мембран из полиэфирсульфона приводит к существенному увеличению производительности при УФ водного раствора БСА и повышению степени восстановления потока.

В настоящей работе был использован этот подход с добавлением в формовочный раствор ионной жидкости 1-гексил-3-метилимидазолия тетрацианобората (ИЖ). На рис. 3 сравниваются производительность по воде (J_0) и степень восстановления производительности (FRR) для соПИ/НА мембран, а также для мембран соПИ/НА(ИЖ), приготовленных с использованием ИЖ.

В соПИ мембранах, модифицированных НА и приготовленных с использованием ИЖ, гидравлическая проницаемость заметно повышается, однако степень восстановления потока воды (FRR) уменьшается.

В воздействии ИЖ на транспортные характеристики УФ мембран нет четкой закономерности. Как отмечалось в работе [39] на примере целлюлозы и ацетата целлюлозы, влияние ИЖ зависит от типа полимеров. Добавки ИЖ (1-этил-3-метилимидазолий ацетат) до 50 мас. % к формовочному раствору 8 мас. % целлюлозы в ДМСО почти не влияют на структуру и свойства мембран. Однако аналогичные добавки ИЖ к раствору ацетата цел-

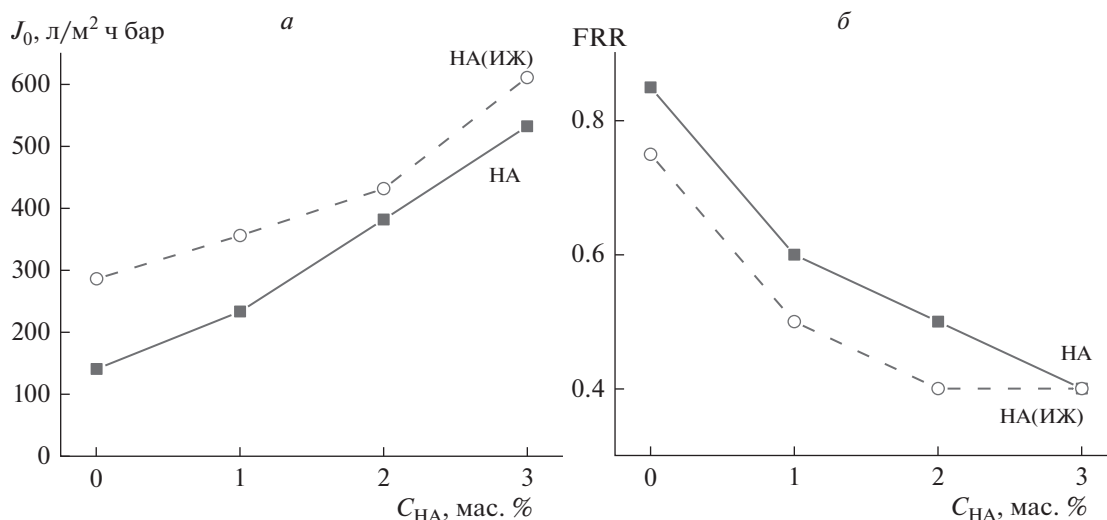


Рис. 3. Зависимость (а) проницаемости по воде (J_0) и (б) степени восстановления проницаемости воды (FRR) от содержания НА в мембранах соПИ/НА, а также в мембранах соПИ/НА(ИЖ), приготовленных с использованием ИЖ.

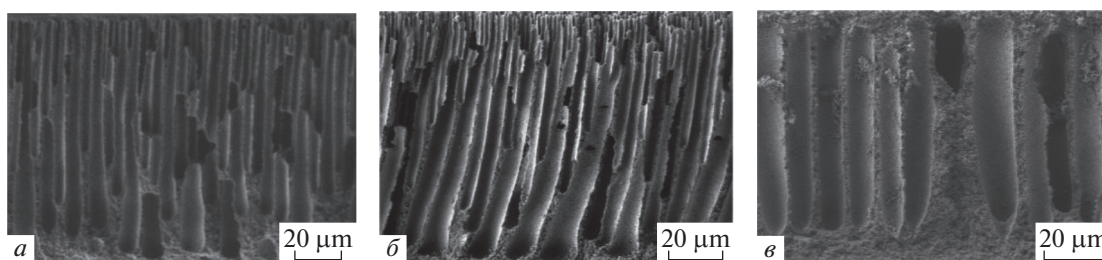


Рис. 4. СЭМ изображения мембран (а) соПИ, (б) соПИ/НА(3%) и (в) соПИ/НА(3%)(ИЖ).

люлозы приводят к изменению морфологии мембран, увеличению удельной производительности, но к уменьшению коэффициента задержания декстрана синего.

Для изучения морфологии разработанных мембран был использован метод сканирующей электронной микроскопии. На рис. 4 представлены микрофотографии поперечного скола мембран на основе соПИ, соПИ/НА(3%) и соПИ/НА(3%) (ИЖ). Поперечное сечение всех исследуемых образцов имеет анизотропную структуру, состоящую из тонкого верхнего слоя и пористой подложки, характерных для УФ-мембран. Следует отметить, что для мембран соПИ и соПИ/НА(3%) подложка имеет пальцеобразную пористую структуру. Введение ИЖ приводит к образованию губчатой структуры по направлению к нижней поверхности наряду с пальцеобразной структурой, и формированию пор большего диаметра. Данный факт, вероятно, связан с изменением кинетики процесса инверсии фаз ввиду введения более вязкого соразтворителя (ИЖ) при формовании мембран.

Для оценки селективных свойств (разделительной способности) исследуемых мембран, на примере соПИ/НА(1%) и соПИ/НА(1%)(ИЖ) были проведены УФ калибровочные тесты, в которых использовали 1 мас. % раствор белков, представленных в табл. 1. На рис. 5 представлена зависимость коэффициента задерживания от молекулярной массы белка. Данные кривые использовали для определения величины молекулярно-массовой отсечки, которая соответствует массе белка, задерживаемого исследуемой мембраной на 90%. [40]. Величина молекулярно-массовой отсечки (MWSO) для мембран соПИ/НА(1%) и соПИ/НА(1%)(ИЖ) практически не меняется и находится в интервале $(44-67) \times 10^3$ г/моль.

Для характеристики состава мембран и определения наличия межмолекулярного взаимодействия между соПИ и НА была проведена ИК-спектроскопия.

На рис. 6а представлены ИК-спектры для чистой ИЖ, чистого соПИ и композита соПИ(ИЖ). На основании сравнения представленных спектров можно заключить, что ИЖ полностью вы-

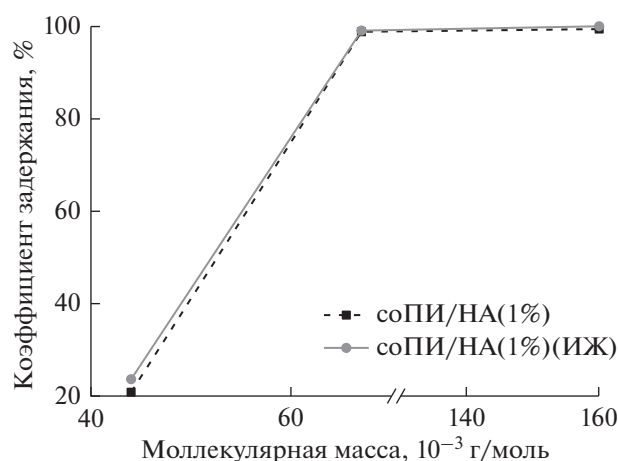


Рис. 5. Зависимость коэффициента задержания от молекулярной массы белка для мембраны соПИ/НА (1%).

мывается из композита соПИ(ИЖ) в ходе формирования мембраны, так как характеристические пики ИЖ в спектре соПИ(ИЖ) отсутствуют.

На рис. 6 (б, в) приведены ИК-спектры для чистого соПИ и соПИ/НА(3%). Характеристические пики в районе 720 см⁻¹ свидетельствует о наличии С=О связи, пики при 1780 см⁻¹ соответствуют ассиметричным колебаниям связи С=О, пики при 1720 см⁻¹ соответствует симметричным колебаниям связи С=О, а пики в районе 1360 см⁻¹ соответствует колебаниям связи С–N в сополиимиде. Присутствие НА в композитах соПИ/НА подтверждается отличиями, наблюдаемыми в спектрах чистого соПИ и соПИ/НА(3%). В частности, взаимодействие НА и соПИ можно оценить по изменению интенсивности и сдвигу сигналов, характерных для колебаний С=О групп соПИ в спектре соПИ/НА(3%). Кроме того, в спектре соПИ/НА(3%) прослеживаются незначительные изменения в области 3070 и 3400 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям групп N–H и O–H, которые могут присутствовать на поверхности НА [30].

Термогравиметрический (ТГ) анализ мембран был проведен для изучения термостойкости мембран. На рис. 7 представлены ТГ кривые для мембран на основе соПИ, композитов соПИ/НА(3%), отлитых из НМП, а также раствора, содержащего ИЖ.

Для исследуемых мембран можно наблюдать три диапазона потери массы. Первый диапазон потери массы ~2 мас. % в области до 100°C обусловлен выделением влаги и низкомолекулярных примесей. В области от 150 до 350°C наблюдается потеря массы от 2 до ~5 мас. %, связанная с выделением остаточного растворителя НМП, образующего донорно-акцепторные связи с полимерами гетероатомной структуры, что усложняет его

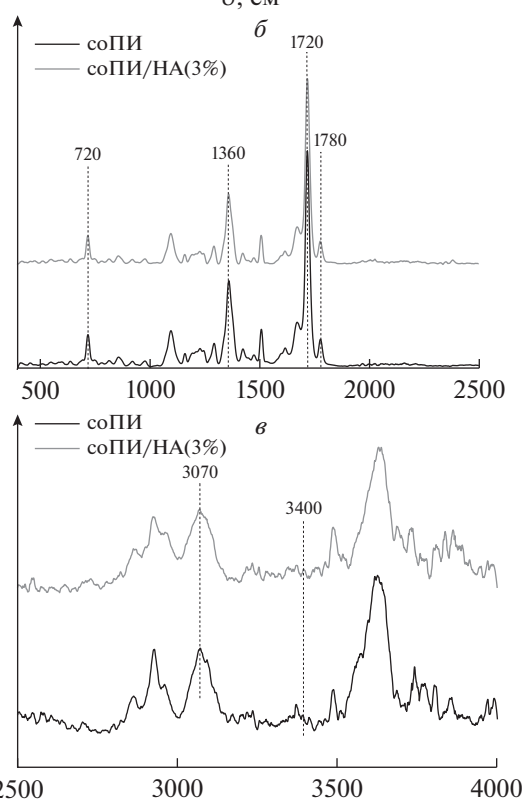
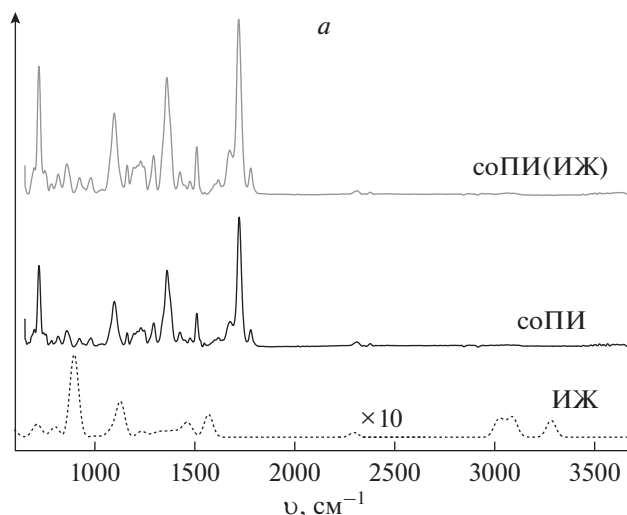


Рис. 6. ИК-спектры ультрафильтрационных мембран (а) соПИ, ИЖ и соПИ(ИЖ), соПИ и соПИ/НА(3%) в диапазоне от 400–2500 см⁻¹ (б), от 2500–4000 см⁻¹ (в).

удаление из состава мембран. В диапазоне температур от 400°C, связанная с термической деструкцией полимера. Следует отметить, что введение НА в качестве наполнителей и использование ИЖ как соразтворителя не ухудшает термической стабильности мембран на основе соПИ.

Рентгенофазовый анализ был проведен для определения структурных изменений в мембранах при введении нанодIAMONOV в состав компози-

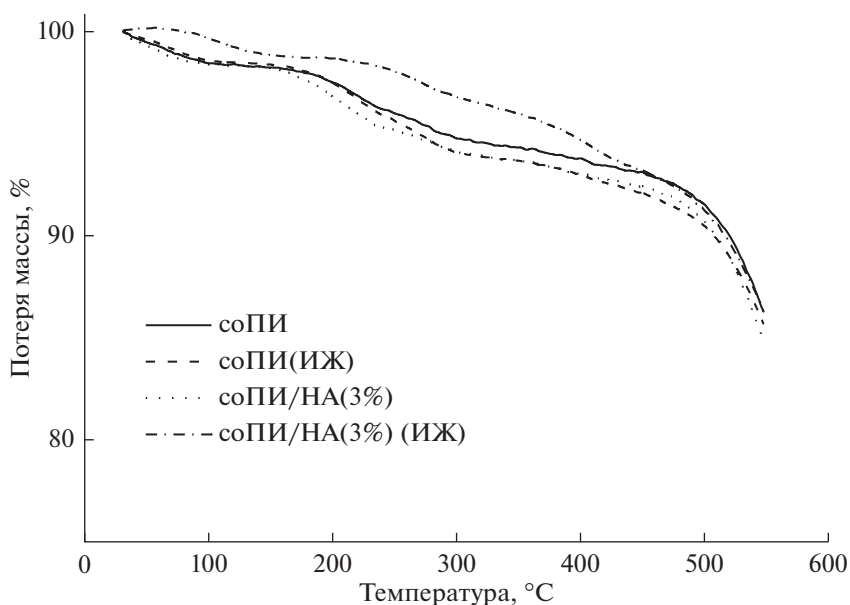


Рис. 7. Кривые ТГ мембран соПИ, соПИ(ИЖ), соПИ/НА(3%) и соПИ/НА(3%)(ИЖ).

тов. Полученные результаты представлены на рис. 8.

Широкие пики, появляющиеся при $2\theta \sim 10-35^\circ$, соответствуют аморфной структуре сополимерной мембраны соПИ, что согласуется с ранее опубликованными работами [41, 42]. При введении НА в полимерную матрицу интенсивность аморфного ореола значительно уменьшилась. Помимо этого, сдвиг пика вправо в сторону более высоких значений также указывает на значительную перестройку полимерных цепей за счет их координации с функциональными группами мо-

дификатора и переход структуры в более жесткую фазу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показана возможность формирования асимметричных пористых мембран из композитов соПИ/НА. Было изучено влияние наноалмазов на структуру и транспортные характеристики мембран из соПИ/НА композитов. Разделительные свойства мембран исследованы в процессах УФ водных растворов белков. Установлено, что повышение содержания НА в композите значительно увеличивает гидравлическую производительность соПИ/НА мембран. Для улучшения транспортных свойств произведена добавка ИЖ в формовочный раствор соПИ/НА, что способствовало изменению морфологии мембран, дальнейшему повышению производительности мембран, однако понижению степени восстановления производительности.

Рентгенофазовый анализ показал, что в результате включения НА наполнителя и применения ИЖ морфология композитов изменяется, структура переходит в более жесткую фазу. Согласно ТГ анализу, введение НА в состав композита и использование ИЖ как соразтворителя не ухудшает термической стабильности мембран на основе соПИ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что мембраны асимметричной пористой структуры из композитов соПИ/НА обладают повышенной гидравлической производительностью, что согласуется с данными [25] о повышенной производительности плотных пле-

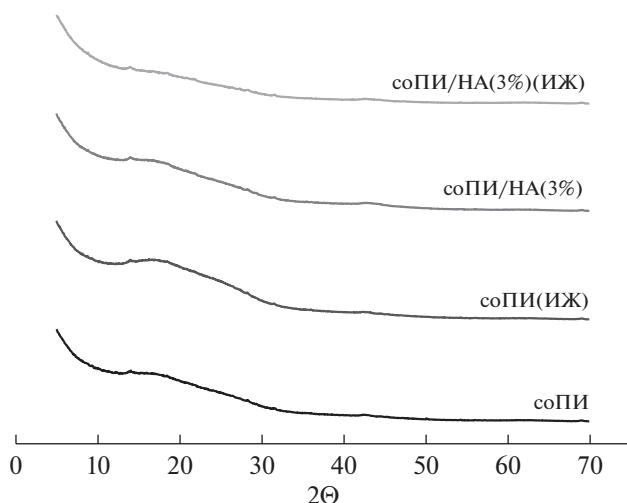


Рис. 8. Дифрактограммы образцов мембран соПИ, соПИ(ИЖ), соПИ/НА(3%) и соПИ/НА(3%)(ИЖ).

нок из данных композитов для процессов переработки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Разработка полимерных мембран и изучение их физических параметров и транспортных свойств были выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-79-10116). Авторы работы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: РЦ “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”, РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования”, РЦ “Криогенный отдел”, РЦ “Методы анализа состава веществ”, РЦ “Вычислительный центр”, Междисциплинарный РЦ по направлению “Нанотехнологии”, “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.Ю. Пулялина, И.И. Файков, В.А. Ростовцева, Г.А. Полоцкая проводили разработку мембран, исследование их физических параметров, а также оценивали разделительные свойства в процессах ультрафильтрации, ими готовилось обсуждение результатов и текст статьи. Н.С. Тянь проводила исследование транспортных свойств полученных мембран, участвовала в обсуждении результатов и при подготовке текста публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев А.Б. Мембраны и мембранные технологии. М.: Научный мир, 2013. 612 с.
2. Дзюбенко В.Г. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 4. С. 232.
3. Baker R.W. Membrane Technology and Applications, 3rd ed., Wiley, Chichester. 2012.
4. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛипринт, 2007. 170 с.
5. Матвеев Д.Н., Плиско Т.В., Волков В.В., Василевский В.П., Баженов С.Д., Шустиков А.А., Черникова Е.В., Бильдюкевич А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 6. С. 451. (английская версия: Matveev D.N., Plisko T.V., Volkov V.V., Vasilevsky V.P., Bazhenov S.D., Shustikov A.A., Chernikova E.V., Bilydykevich A.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. P. 386.)
6. Бильдюкевич А.В., Глевицкая Т.А., Мельникова Г.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 5. С. 295.
7. Pulyalina A., Tyun N., Senchukova A., Faykov I., Ryabikova M., Novikov A., Saprykina N., Polotskaya G. // Membranes. 2022. V. 12. № 5. P. 489.
8. Pulyalina A., Grekov K., Tataurova V., Senchukova A., Novikov A., Faykov I., Polotskaya G. // Scientific Reports. 2022. V. 12. P. 8200.
9. Polotskaya G., Pulyalina A., Goikhman M., Podeshvo I., Gofman I., Shugurov S., Rostovtseva V., Faykov I., Tataurov M., Toikka A., Polotsky A. // Polymers. 2019. V. 11. № 10. P. 1542.
10. Юшкин А.А., Балынин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 155. (английская версия: Yushkin A.A., Balynin A.V., Nekhaev A.I., Volkov A.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. P. 139.)
11. Barsema J.N., Kapantaidakis G.C., van der Vegt N.F.A., Koops G.H., Wessling M. // J. membrane science. 2003. V. 216. P. 195.
12. Sapalidis A.A., Karantzis P.I., Vairis A., Nitodas St., Barbe S., Favvas E. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1381.
13. White L.S. // J. membrane science. 2002. V. 205. P. 191.
14. Ren J., Li Zh. // Desalination. 2012. V. 285. P. 336.
15. Grosso V., Vuono D., Bahattab M.A., DiProfio G., Curcio E., Al-Jilil S.A., Alsubaie F., Alfije M., Nagy J.B., Drioli E., Fontananova E. // Separation Purification Technology. 2014. V. 132. P. 684.
16. Qiao X., Chung T.-S., Pramoda K.P. // J. Membrane Science. 2005. V. 264. P. 176.
17. Liu R., Qiao X., Chung T.-S. // Chemical Engineering Science. 2005. V. 60. P. 6674.
18. Qiao X., Chung T.S. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005. V. 44. P. 8938.
19. Beerlage M.A.M., Heijnen M.L., Mulder M.H.V., Smolders C.A., Strathmann H., Smolders C.A., Strathmann H. // J. Membrane Science. 1996. V. 113. P. 259.
20. Li Y., Chung T.S., Huang Z., Kulprathipanja S. // J. Membrane Science. 2006. V. 277. P. 28.
21. Yao A., Hua D., Zhao F., Zheng D., Pan J., Hong Y., Liu Y., Rao X., Zhou Sh. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 186. P. 243.
22. Pulyalina A., Rostovtseva V., Minich I., Silyukov O., Toikka M., Saprykina N., Polotskaya G. // Symmetry. 2020. V. 12. № 7. P. 1142.
23. Vu D., Koros W.J., Miller S.J. // J. Membrane Science. 2003. V. 221. P. 233.
24. Kim S., Pechar T.W., Marand E. // Desalination. 2006. V. 192. P. 330–339.
25. Li Y.F., He G.W., Wang S.F., Yu S.N., Pan F.S., Wu H., Jiang Z.Y. // J. Material Chemistry A. 2013. V. 1. 10058.
26. Huang F., Cornelius C. J. // J. Membrane Science. 2017. V. 542. P. 110.
27. Gogotsi Y. Eds., Nanomaterials Handbook, CRC Press, Boca Raton. 2006.
28. Dolmatov V.Y. // Russian Chemical Reviews. 2007. V. 76. № 4. P. 339.
29. Polotskaya G.A., Avagimova N.V., Toikka A.M., Tsvetkov N.V., Lezov A.A., Strelina I.A., Gofman I.V., Pientka Z. // Polymer Composites. 2017. V. 39. № 11. P. 3952.
30. Avagimova N., Polotskaya G., Toikka A., Pulyalina A., Morávková Z., Trchová M., Pientka Z. // J. Applied Polymer Science. 2018. V. 135. № 23. P. 1.

31. *Авагимова Н.В., Тойкка А.М., Полоцкая Г.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 1. С. 21. (английская версия: *Avagimova N.V., Toikka A.M., Polotskaya G.A.* // *Petroleum Chemistry*. 2015. V. 55. № 4. P. 276.)
32. *Pulyalina A., Polotskaya G., Rostovtseva V., Pientka Z., Toikka A.* // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 828.
33. *Пулялина А.Ю., Путинцева М.Н., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А., Тойкка А.М.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 122. (английская версия: *Pulyalina A.Yu., Putintseva M.N., Polotskaya G.A., Rostovtseva V.A., Toikka A.M.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2019. V. 1. № 2. P. 99.)
34. *Cherkasov A.N.* // *Separation Science Technology*. 2005. V. 40. P. 2775.
35. *Zularisam A.W., Ismail A.F., Salim M.R., Sakinah M., Ozaki H.* // *Desalination*. 2007. V. 212. P. 191.
36. *Wei J., Helm G.S., Hou X.* // *Desalination*. 2006. V. 199. P. 378.
37. *Wanga H.H.* // *J. Membrane Science*. 2019. V. 574. P. 44.
38. *Lessan F., Foudazi R.* // *Polymer*. 2020. V. 210. P. 122977.
39. *Durmaz E.N., Zeynep Çulfaz-Emecen P.* // *Chemical Engineering Science*. 2018. V. 178. P. 93.
40. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с
41. *Widiastuti N., Gunawan T., Fansuri H., Salleh W.N.W., Ismail, A.F., Szazali N.* // *Membranes*. 2020. V. 10. P. 267.
42. *Sheng L., Guo Y., Zhao D., Ren J., Wang S., Deng M.* // *J. Natural Gas Science and Engineering*. 2020. V. 75. P. 103 123.

Transport Properties of Ultrafiltration Membranes Based on Copolyimide/Nanodiamond Composites

A. Yu. Pulyalina^{1, *}, N. S. Tyan¹, I. I. Faykov¹, G. A. Polotskaya^{1, 2}, and V. A. Rostovtseva¹

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

²*Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

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

In this work, the possibility of membrane formation with an asymmetric porous structure based on copolyimide/nanodiamonds (coPI/ND) composites were studied. The influence of nanodiamonds, as well solvent nature by ionic liquid involving, on the structure and thermal properties of the membrane were investigated using the methods of X-ray analysis, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and IR spectroscopy. The transport properties of the membranes were investigated by ultrafiltration of protein aqueous solutions. The effect of ionic liquid on the optimization of transport characteristics was carried out. It has been shown that membranes based on coPI/NA composites have increased ultrafiltration performance: the introduction of up to 3 wt. % NA and the use of an ionic liquid as a co-solvent leads to increase the flux up to 600 L/m²h · bar compared to a membranes based on PA.

Keywords: polymer membranes, ultrafiltration, ionic liquid, nanodiamonds

ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МА-41П В КАМЕРЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАЗБАВЛЕННЫХ ИМИТАТОВ ПЛАСТОВЫХ ВОД

© 2022 г. Д. Ю. Бутыльский^а, *, В. А. Троицкий^а, А. С. Скударнова^а, М. В. Шарафан^а

^аФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, д. 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: d_butylskii@bk.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 05.06.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Представлены результаты исследования осцилляций на хронопотенциограммах при осадкообразовании на поверхности анионообменной мембраны МА-41П, обращенной в камеру концентрирования электродиализатора, при переработке разбавленных пластовых вод аналогичных по составу природным рассолам, попутно добываемым на газонефтяных месторождениях Ангаро-Ленского бассейна. Если в растворе присутствуют ионы Mg^{2+} , на поверхности мембраны МА-41П преимущественно образуется пористый $Mg(OH)_2$, несмотря на избыточное содержание Ca^{2+} и достаточное количество HCO_3^- в растворе. При отсутствии ионов Mg^{2+} в растворе на поверхности мембраны осаждается $CaCO_3$. При осадкообразовании на хронопотенциограммах мембраны МА-41П регистрируется увеличение амплитуды и периода осцилляций скачка потенциала, $\Delta\phi$, с 5 мВ и в среднем 5–10 с, обусловленных развитием равновесной электроконвекции, до 50 мВ и 430 с соответственно. Установлено, что амплитуда и период осцилляций скачка потенциала, а также значения рН концентрации могут служить сигналом для принятия мер по промывке и регенерации ионообменных мембран при электродиализной переработке разбавленных растворов пластовых вод.

Ключевые слова: электродиализ, осадкообразование, анионообменная мембрана, генерация H^+/OH^- -ионов

DOI: 10.31857/S2218117222050030

ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ (ЭД) является важной и распространенной технологией очистки воды и разделения компонентов, но по частоте использования сильно уступает обратному осмосу [1, 2]. В промышленных масштабах ЭД обычно применяется в составе высокопроизводительных комбинированных технологических схем для рекуперации компонентов сточных или технических вод, очистки пресных вод, концентрирования рассолов обратного осмоса, селективного разделения ионов и т.д. [3–7]. В общем случае – для переработки растворов с содержанием солей до 2.5–3.0 г/л.

Информация об использовании ЭД для переработки более концентрированных растворов достаточно скудна, однако в данной области тоже имеются успехи. Технология ЭД также позволяет опреснять растворы с солесодержанием до 15 г/л, но при этом заметно снижается эффективность очистки, а энергопотребление растет [1]. Несмотря

на это электродиализ успешно применяется для извлечения ценных компонентов из шахтных, пластовых и морских вод [8–10]. Конечно, в данном случае целесообразно использовать частные виды ЭД – селективный электродиализ и метатезисный электродиализ [11–13], которые позволяют избежать осаждения на мембранах труднорастворимых солей, таких как $CaCO_3$, $CaSO_4$ и $BaSO_4$, почти всегда присутствующих в солоноватых водах в концентрациях близких к пределу растворимости.

Согласно [14], осадкообразование карбоната и сульфата кальция в электро- и баромембранных устройствах является наиболее изученным. Однако в случае использования ЭД есть риск образования и других труднорастворимых солей – $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$ [8]. При переработке растворов с высоким содержанием Ca^{2+} и Mg^{2+} осадкообразование особенно интенсивно протекает в камерах концентрирования, где ионные концентрации компонентов малорастворимых соединений достига-

ют пороговых значений растворимости, а в результате каталитической реакции генерации H^+ и OH^- ионов с участием фиксированных групп ионообменных мембран значение рН концентрированного раствора становится высоким. Осадок в концентрате образуется как на катионообменной мембране [15], поставляющей в эту камеру H^+ ионы, так и на анионообменной [8, 16], генерирующей ионы OH^- .

Однако в недавних работах [16, 17] было показано, что при электродиализной переработке сложных по составу растворов образование осадка происходит не только в камерах концентрирования, но и в камерах обессоливания. При этом ионы H^+ , генерируемые на анионообменной мембране, создают “протонный барьер”, предотвращающий осаждение минералов на ее поверхности [18]. Хотя осадкообразование в камере обессоливания протекает менее интенсивно, чем в камере концентрирования [15], его влияние на электрохимические характеристики катионообменной мембраны может быть значительным. Доля проводящей поверхности снижается из-за ее экранирования осадком, что может приводить как к снижению, так и к увеличению предельной плотности тока [19, 20].

В долгосрочной перспективе осадкообразование внутри и на поверхности мембран приводит к снижению их проницаемости, сокращает срок службы, а также увеличивает энергопотребление и стоимость конечного продукта, главным образом за счет операций промывки электродиализатора и необходимости замены мембран [21, 22]. В промышленном электродиализе для предотвращения образования осадков перерабатываемые растворы предварительно избавляют от многозарядных ионов [23], вводят комплексообразователи [24, 25] и ингибиторы осадкообразования (антискалянты) [26, 27] непосредственно в процессе переработки или на стадии предподготовки растворов [28]. Однако дозируемые химические вещества неизбежно увеличивают эксплуатационные расходы и сорбируются на мембранах, отравляя их [29].

В последние годы в области электродиализа значительное внимание сосредоточено на применении режимов пульсирующего электрического поля, которые позволяют снизить концентрационную поляризацию [30, 31] и, как следствие, снизить скорость генерации ионов H^+ и OH^- на границе мембрана/обедненный раствор [32]. А в недавнем исследовании авторами статьи был предложен способ модификации коммерческих мембран для увеличения их устойчивости к осадкообразованию благодаря низкой каталитической активности четвертичных аминогрупп, закрепляемых на поверхности [33].

Ранее в литературе отмечалось [17, 34], что при осадкообразовании в электромембранных систе-

мах наблюдается не только закономерное увеличение электрического сопротивления мембран, но и увеличение периода и амплитуды осцилляций скачка потенциала при их регистрации у конкретной мембраны (электроды сравнения подводятся с обеих сторон исследуемой мембраны). Однако подобные осцилляции также могут быть свидетельством развития электроконвекции, вызванной электрической и/или геометрической неоднородностями поверхности мембран [35, 36] или влиянием природы электролита (степени гидратации противоиона) [37, 38].

В данной работе изучены хронопотенциограммы гетерогенной анионообменной мембраны МА-41П в процессе осадкообразования на ее поверхности при переработке разбавленных имитатов пластовых вод Ангаро-Ленского бассейна, прошедших предварительную подготовку с целью снижения общего солесодержания и жесткости. Целью настоящей работы является совместное определение влияния состава растворов на состав осадка на поверхности анионообменной мембраны, характер осцилляций скачка потенциала на ее хронопотенциограммах и рН концентрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была выбрана гетерогенная анионообменная мембрана МА-41П, произведенная ООО “Щекиноазот” (Россия). Мембрана является композитной (состоит из измельченных частиц анионообменной смолы АВ-17, полиэтилена низкого давления и армирующей сетки) и производится методом горячего прессования так же, как и более известная мембрана МА-41. Основным отличием является низкое содержание дивинилбензола в частицах смолы АВ-17 (2%), используемой при производстве МА-41П, по сравнению с мембраной МА-41 (8%). Это определяет ее высокую пористость и, как следствие, отличие в электрохимических характеристиках. Гетерогенная катионообменная мембрана МК-40 (ООО “Щекиноазот”, Россия) использовалась в качестве вспомогательной для комплектации камеры обессоливания и концентрирования электродиализатора.

Проточная лабораторная электродиализная ячейка (рис. 1) использовалась для исследования кинетики осадкообразования на поверхности анионообменной мембраны, обращенной в камеру концентрирования.

Анионообменная мембрана МА-41П (1) с катионообменной мембраной МК-40 (2) формируют камеру концентрирования (3). Дополнительные образцы мембраны МА-41П (4) и МК-40 (5) используются для отделения камер обессоливания (6) и (7) от электродных камер (8). Рабочая область исследуемой анионообменной мембраны

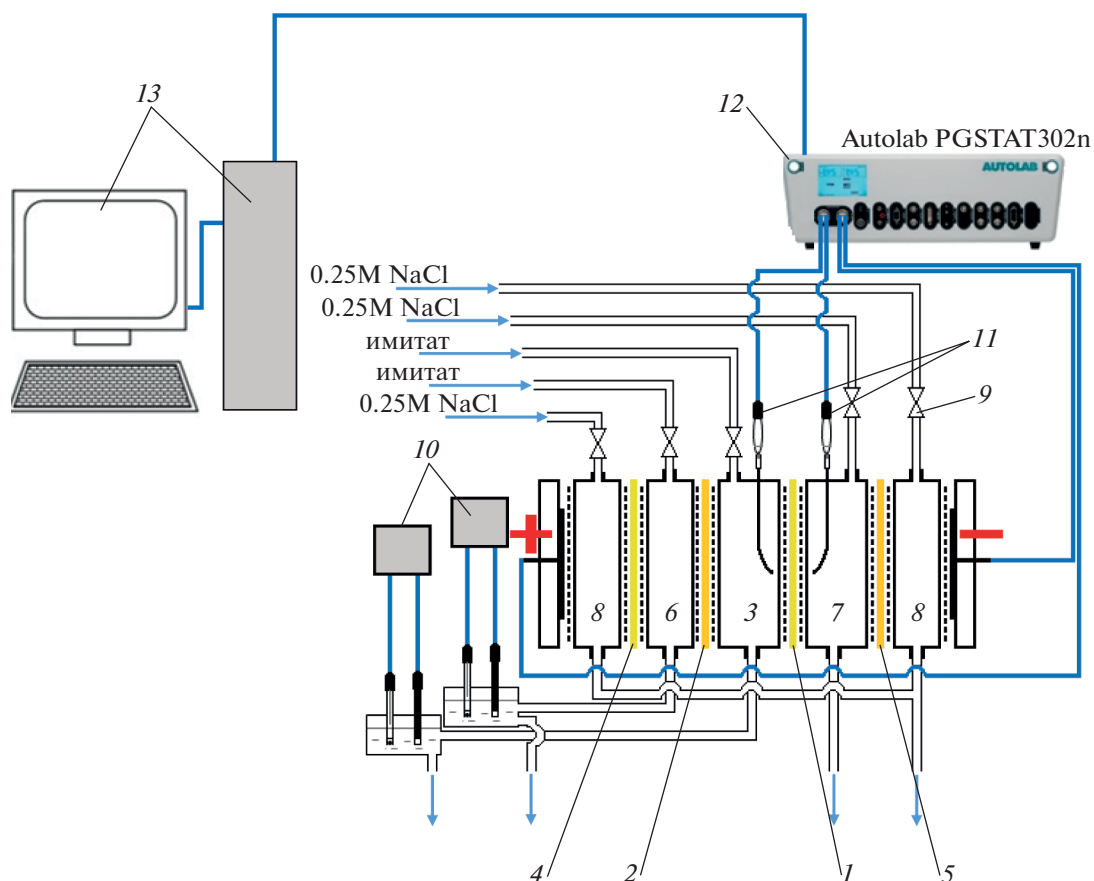


Рис. 1. Схематическое изображение лабораторной электродиализной ячейки для исследования кинетики осадкообразования на анионообменной мембране МА-41П. 1 – анионообменная мембрана МА-41П; 2 – катионообменная мембрана МК-40; 3 – камера концентрирования; 4 – МА-41П; 5 – МК-40; 6, 7 – камеры обессоливания; 8 – электродные камеры; 9 – регулирующие краны; 10 – рН-электроды и датчики электропроводности, подключенные к рН-метрам Эксперт-001 и кондуктометрам Эксперт-002; 11 – Ag/AgCl электроды; 12 – потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT 302N; 13 – компьютер.

составляет $2 \times 2 \text{ см}^2$. Через все камеры растворы прокачиваются в циркуляционном режиме: через камеру концентрирования (3) – раствор имитата, как и через камеру обессоливания (6); через камеру обессоливания (7) – раствор 0.25 М хлорида натрия, как и через электродные камеры (8). Линейная скорость протока во всех камерах составляет $\approx 0.4 \text{ см с}^{-1}$ и задается регулируемыми кранами (9). На выходе из камеры концентрирования (3) и камеры обессоливания (7) состав раствора контролируется комбинированными рН-электродными и датчиками электропроводности, подключенными к рН-метрам Эксперт-001 и кондуктометрам Эксперт-002 (Эксперт-Эконикс, Россия) (10). Растворы на выходе из камер электродиализной ячейки попадают в соответствующие емкости, откуда многоканальным перистальтическим насосом Heidolph PD 5001 снова подаются на вход ячейки.

Хлорид-серебряные электроды сравнения (11) подключены к капиллярам Луггина, встроенным по

обе стороны от исследуемой мембраны МА-41П (1) на расстоянии около 0.8 мм от ее поверхности (в камере концентрирования (3) и в камере обессоливания (7)). Они используются для регистрации электрохимических характеристик исследуемой анионообменной мембраны МА-41П (1) потенциостатом-гальваностатом Autolab PGSTAT 302N (12) через ПО на компьютере (13).

В качестве раствора-имитата аналогичного по составу природным рассолам (пластовым водам), попутно добываемым на газонефтяных месторождениях Ангаро-Ленского бассейна, использовались поочередно две смеси, химический состав которых представлен в табл. 1.

Выбор состава перерабатываемых растворов-имитатов обусловлен интересом к извлечению лития, присутствующего в достаточной высокой концентрации в водах Ангаро-Ленского бассейна. Особенно большим содержанием лития (до 0.5 г/л) характеризуются пластовые рассолы Знаменского газового месторождения, Иркутская

Таблица 1. Состав перерабатываемых имитатов

Состав	Тип раствора		
	природный рассол из Ангаро-Ленского бассейна*	имитат 1	имитат 2
Li ⁺	0.5 г/л	0.25 г/л	0.25 г/л
Na ⁺	2.3 г/л	1.15 г/л	1.15 г/л
K ⁺	5.0 г/л	2.5 г/л	2.5 г/л
Ca ²⁺	150.0 г/л	1.5 г/л	2.0 г/л
Mg ²⁺	30.0 г/л	0.3 г/л	–
HCO ₃ ⁻	0.18 г/л [39]	0.0043 г/л	0.034 г/л
Cl ⁻	420.0 г/л [39]	8.86 г/л	8.86 г/л
Общее солесодержание	608.0 г/л	14.56 г/л	14.79 г/л
pH	2–4.5	3.9	3.9

* Химический состав варьируется в зависимости от места отбора проб. В данном случае представлены результаты определения элементов металлов методом АЭС с ИСП в пробе природного рассола с региона Знаменского газового месторождения.

область [39, 40]. По результатам анализа проб воды из этого региона методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС с ИСП) установлен состав рассола, представленный в табл. 1, что согласуется с литературными данными [39, 40]. Кроме того, известно, что природные воды из этого региона могут содержать до 0.18 г/л HCO₃⁻ и до 420 г/л Cl⁻, а общая минерализация может достигать до 600 г/л [39–41].

Переработка подобных природных вод методом электродиализа обычно проводится после их подготовки методами гидрометаллургии и/или баромембранными методами (обратный осмос, нанофильтрация и т.д.), которые позволяют снизить концентрацию Ca²⁺ и Mg²⁺ более чем на 98%. Однако в случае использования баромембранных методов, например, нанофильтрации, содержание однозарядных ионов также может снижаться до 40–50% [23]. В соответствии с этим был подобран состав раствора-имитата 1. Имитат 2 отличается отсутствием ионов магния, увеличенной концентрацией ионов кальция, и большой концентрацией гидрокарбонат ионов, в связи с тем, что природные рассолы обладают большим многообразием состава. Причины выбора состава имитата 2 следуют из результатов испытания мембраны МА-41П в имитате 1 и обсуждаются в следующем разделе.

Морфологию и элементный состав осадка на поверхности анионообменных мембран исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием оборудования JEOL JSM-7500F (Jeol, Япония) с приставкой для рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа INCA X-sight (Oxford Instruments, Великобритания). Химический состав осадка на поверхности

мембран исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Germany).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Скорость осадкообразования на поверхности ионообменных мембран сильно зависит от компонентного состава перерабатываемого раствора и его значения pH, которое меняется в процессе электродиализной переработки [8, 42–45]. Основным источником H⁺/OH⁻ ионов в электро-мембранной системе является каталитическая реакция, протекающая с участием фиксированных групп ионообменных мембран на межфазной границе со стороны камеры обессоливания. Скорость образования ионов H⁺/OH⁻ на анионообменной мембране (АОМ), содержащей аминогруппы, часто выше, чем на сульфокислотной катионообменной мембране (КОМ) [46–48]. Четвертичные аминогруппы обладают практически нулевой каталитической активностью, в то время как присутствие на поверхности анионообменных мембран третичных, вторичных и первичных аминов в значительной мере интенсифицирует протекание этой каталитической реакции в сверхпредельных токовых режимах [47–50]. Таким образом, при чередовании монополярных катионо- и анионообменных мембран в многосекционных аппаратах раствор в камерах обессоливания (КО) подкисляется, а в камерах концентрирования (КК) подщелачивается (рис. 2).

При включение электрического тока положительно заряженные катионы (K⁺) мигрируют через КОМ к катоду, а отрицательно заряженные анионы (A⁻) – через АОМ к аноду. Концентрация

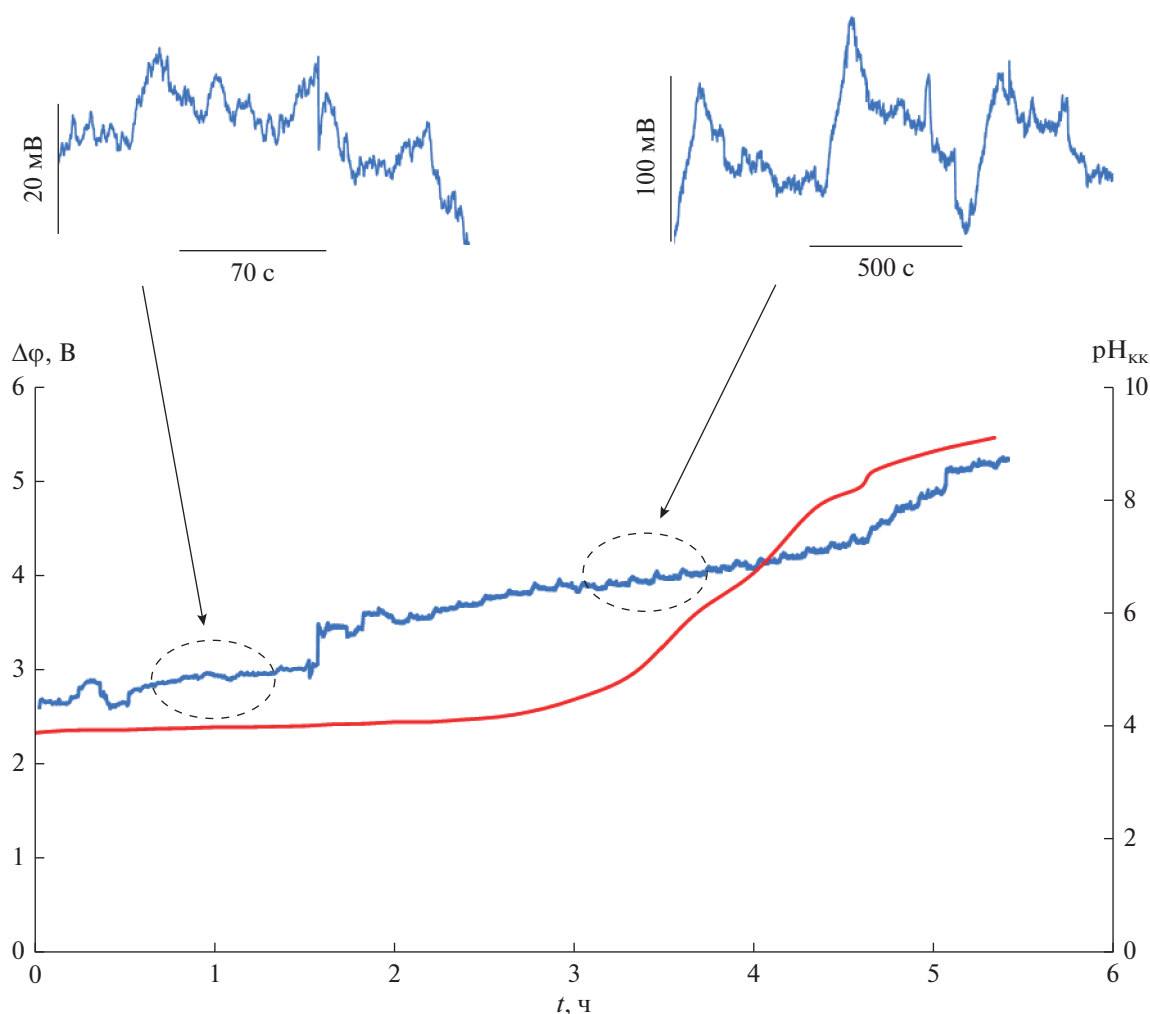


Рис. 3. Хронопотенциграмма мембраны МА-41П в растворе-имитате 1 при $1.25 i_{lim}$ (синяя линия) и изменение pH в камере концентрирования (красная линия).

степенного элемента, относительное процентное содержание которого не превышает 1.0% (табл. 2).

Результаты элементного анализа, форма образовавшихся отложений, а также результаты рентгенофазового анализа (рис. 5) позволяют заключить, что после эксплуатации мембраны МА-41П в имитате 1 на ее поверхности образуется $Mg(OH)_2$ с не-

большим содержанием кубических кристаллов $CaCO_3$.

Из анализа ионных равновесий, представленный в виде диаграммы (рис. 6) с использованием программного комплекса Medusa/Hydra, можно заключить, что при переработке имитата 1 нерастворимый $CaCO_3(s)$ образуется при $pH > 8.0$, а $Mg(OH)_2(s)$ – при $pH > 9.5$. Для расчетов использовали значения констант равновесия из встроенной базы данных Hydra [53].

Такие высокие значения pH в камере концентрирования достигаются у поверхности анионообменной мембраны практически сразу после включения тока в результате реакции генерации H^+/OH^- ионов, несмотря на то, что на выходе из камеры концентрирования pH остается равным 3.9. У поверхности мембраны МА-41П в камере концентрирования формируется реакционный слой (область у поверхности АОМ, где ионов OH^-

Таблица 2. Результаты элементного анализа (%) кристаллов осадка, образовавшихся на поверхности МА-41П

Элемент	Относительное процентное содержание, %
O	51.10
C	26.36
Mg	12.12
Ca	9.77
Cl	0.65

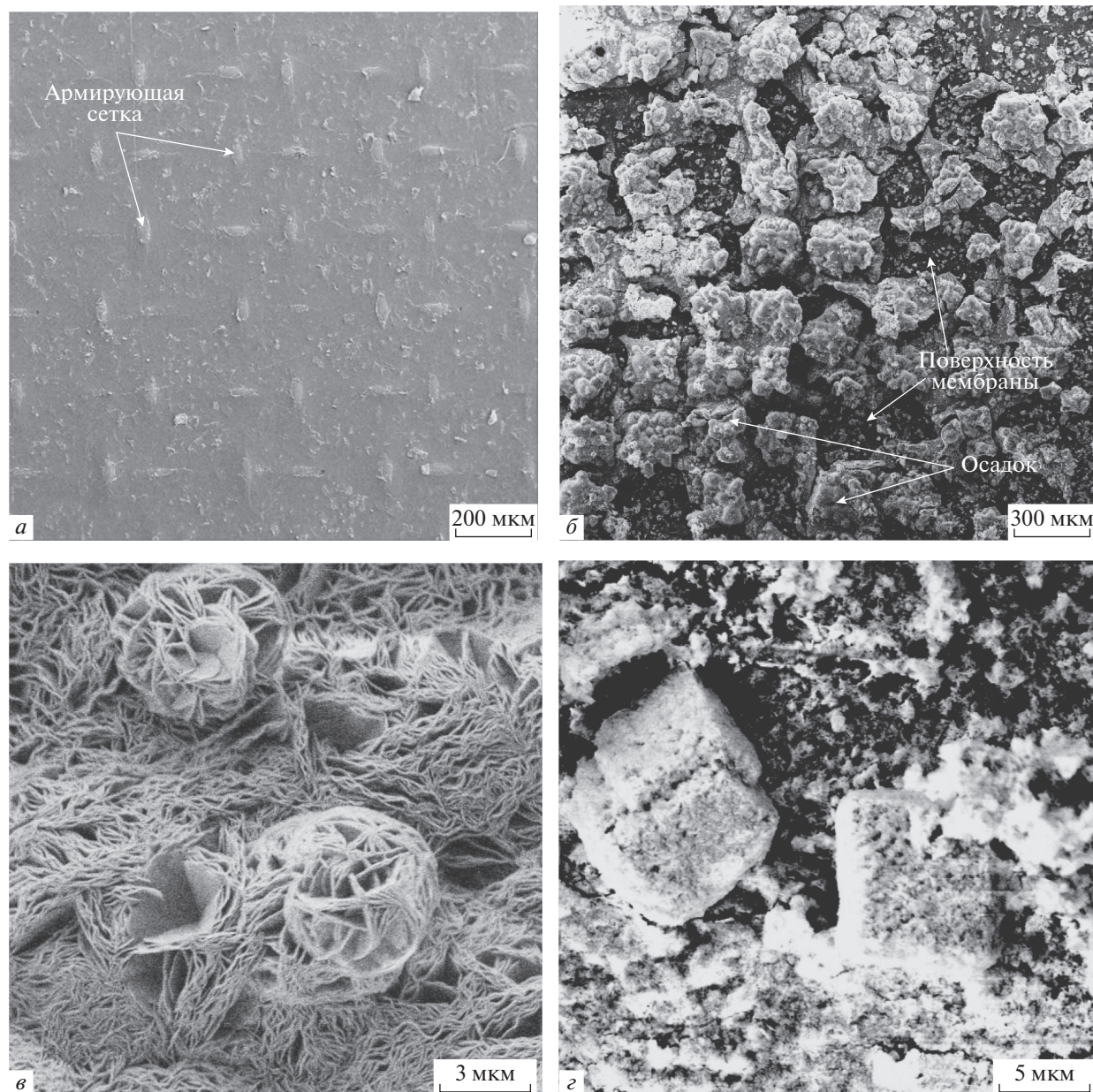


Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности исходной мембраны МА-41П (а) и слоя осадка на поверхности мембраны спустя 5.5 ч электродиализной переработки имитата 1 (б), а также укрупненные изображения морфологии осадка, содержащего Mg (в) и Ca (з).

больше, чем H^+), в котором концентрация ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} выше, чем у поверхности соседней катионообменной мембраны. Карбонат-ионы определяют границу этого реакционного слоя. После того как количество карбонат-ионов уменьшается у межфазной границы МА-41П вследствие образования осадка, граница продвигается вглубь камеры концентрирования к поверхности соседней катионообменной мембраны.

Существенная задержка подщелачивания концентрированного раствора во времени и последующий резкий рост pH (рис. 3) также определяют

ся наличием карбонатов в растворе, которые на разном расстоянии от анионообменной мембраны МА-41П после включения электрического тока образуют слои внутри реакционного слоя, в которых формируются и преобладают бикарбонатная или карбонатная буферные системы в зависимости от расстояния от АОМ. Пока концентрация гидрокарбонат/карбонат ионов не снизится до критического значения в результате осадкообразования эти слои будут компенсировать OH^-/H^+ , поступающие в концентрат след-

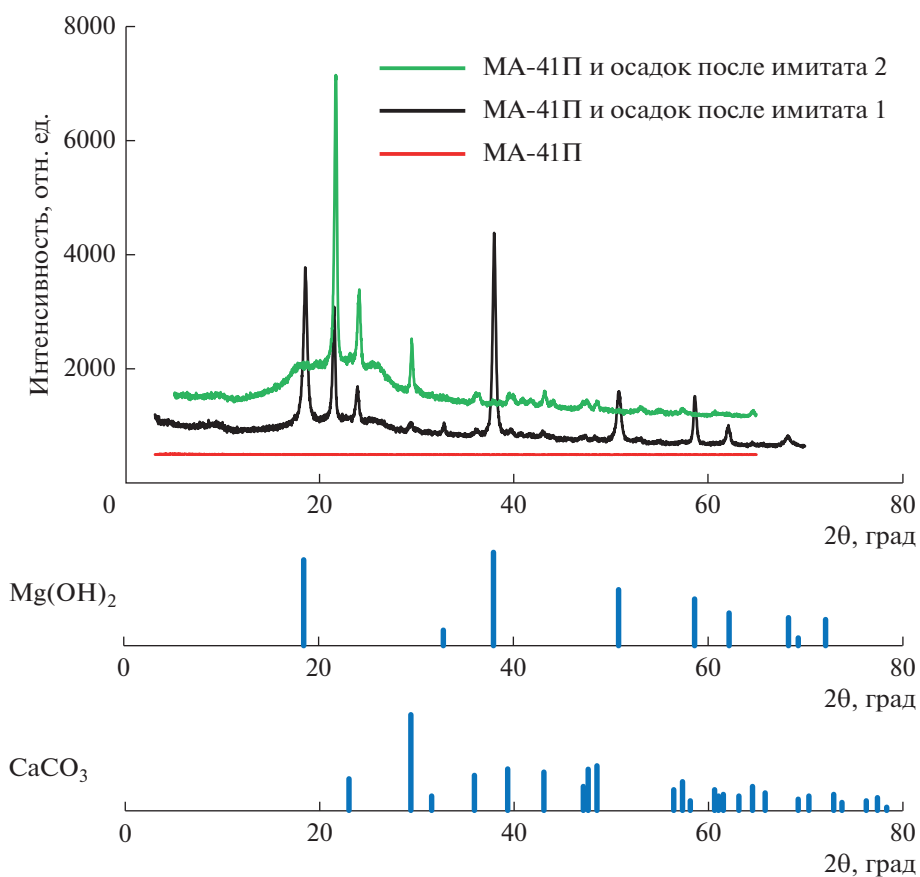


Рис. 5. Дифрактограммы мембраны МА-41П, а также ее поверхности с осадками после эксплуатации в имитате 1 и в имитате 2. Штрих-диаграммы соответствуют $Mg(OH)_2$ (брусит) и $CaCO_3$ (кальцит).

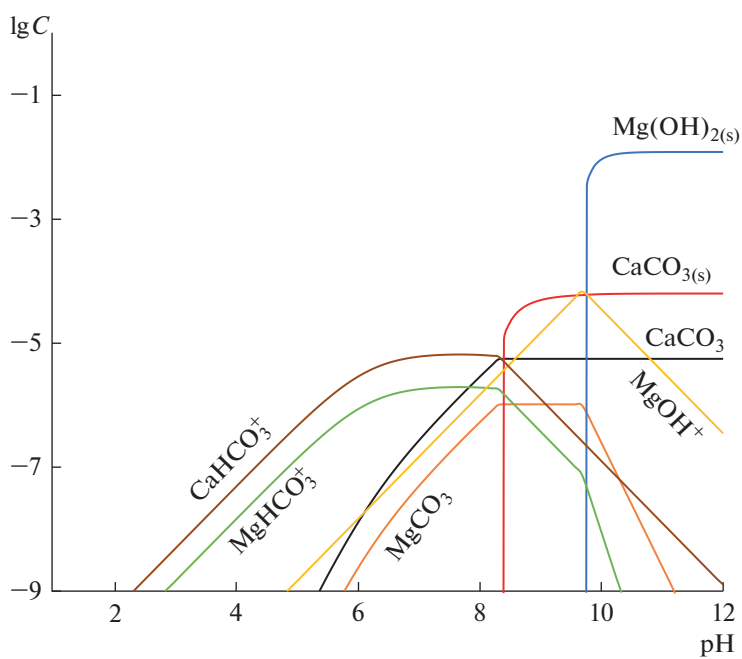


Рис. 6. Диаграмма равновесий соединений кальция и магния в растворе-имитате 1.

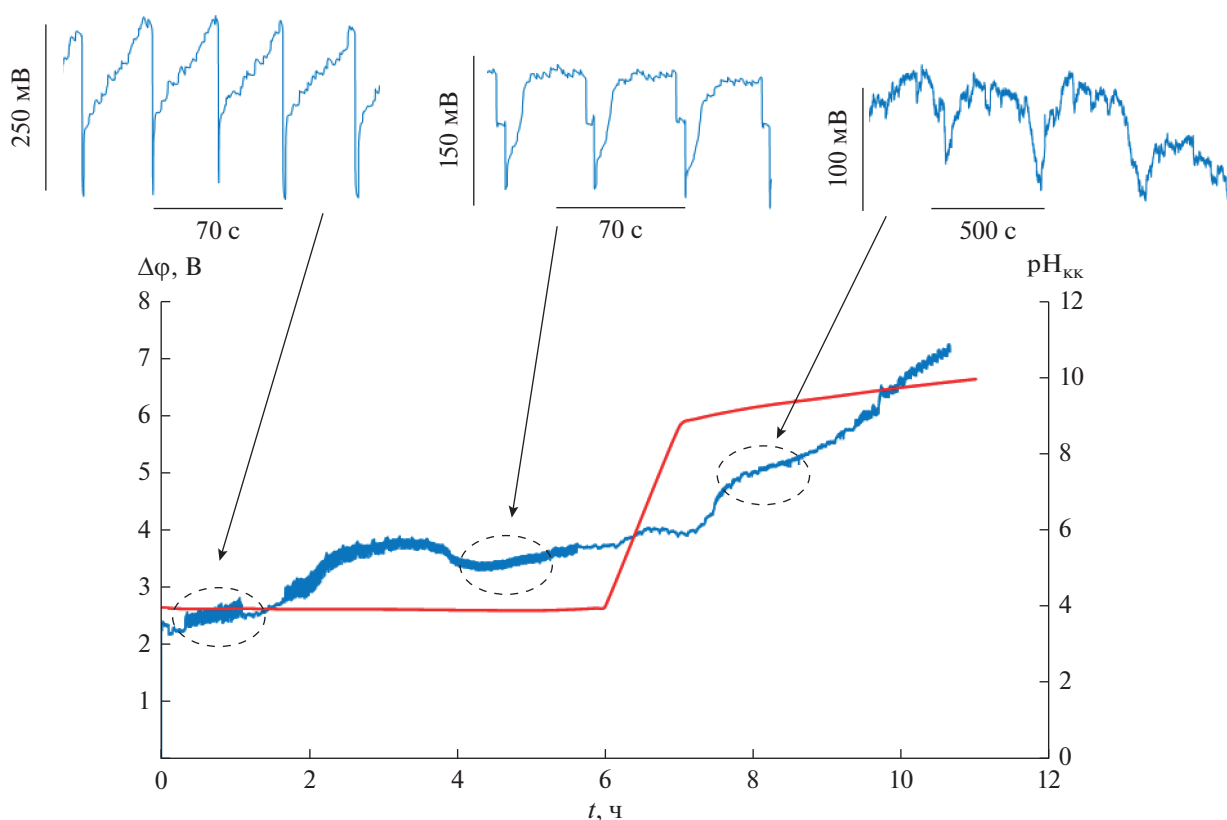


Рис. 7. Хронопотенциограмма мембраны МА-41П в растворе-имитате 2 при $1.25 i_{lim}$ (синяя линия) и изменение рН в камере концентрирования (красная линия).

ствии каталитической реакции на КОМ и АОМ, а значение рН будет мало изменяться.

Исходя из расчетов, нерастворимый CaCO_3 должен формироваться раньше других малорастворимых соединений и его количество должно быть достаточно большим внутри и на поверхности мембраны. В работе Э.М. Акберовой и соавт. [8] было установлено, что при электродиализной переработке природных вод Аральского региона осадок CaCO_3 образуется преимущественно внутри анионообменной мембраны МА-40, при этом ее поверхность покрывается слоем труднорастворимых солей, в котором преобладает $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Таким образом, как и в нашем случае, CaCO_3 практически не обнаруживается на поверхности анионообменной мембраны.

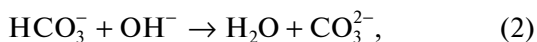
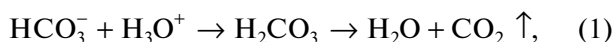
Анализ литературы позволяет заключить, что это связано с ингибированием образования CaCO_3 в присутствии ионов Mg^{2+} в перерабатываемом растворе [15, 54, 55]. Ионы Mg^{2+} сорбируются на поверхности образовавшихся кристаллов CaCO_3 и встраиваются в его кристаллическую решетку, повышая растворимость. Таким образом, чем больше ионов Mg^{2+} в перерабатываемом растворе, тем больше ионов Mg^{2+} обнаруживается на поверхности мембраны в составе $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

На рис. 4г можно заметить, как аморфный $\text{Mg}(\text{OH})_2$ покрывает часть CaCO_3 кубической формы. Высокая пористость слоя аморфного осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности мембраны МА-41П (рис. 4е) делает ее доступной для переноса ионов. Это приводит к плавному увеличению сопротивления мембраны (рис. 3) на ранних стадиях осадкообразования вплоть до зарастания всей поверхности мембраны, затрудняя определение момента для начала ее промывки и регенерации.

Для определения влияния ионов Mg^{2+} на кинетику осадкообразования на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования были проведены измерения хронопотенциограмм данной мембраны в растворе-имитате 2 (ионы Mg^{2+} отсутствуют) при том же значении задаваемого тока, равного $1.25 i_{lim}$ (рис. 7).

В отличие от характеристик мембраны МА-41П в растворе-имитате 1 (рис. 3), в растворе-имитате 2 (рис. 7) сопротивление мембраны растет более резко в первые 3 ч эксплуатации. На хронопотенциограмме регистрируется участки увеличения периода и амплитуды колебаний $\Delta\phi$. При этом рН концентрированного раствора остается стабильным (около 3.9, как задавалось в имитате) до 6 ч эксплуатации, хотя в данной камере наруша-

ется углекислотное равновесие (реакции 1 и 2), как и в случае переработки имитата 1:



Первая реакция протекает вблизи катионообменной мембраны, а вторая – вблизи анионообменной. Образовавшиеся карбонат-ионы вступают во взаимодействие с кальцием, концентрация которого высока у анионообменной мембраны (реакция 3), образуя плотный осадок на ее поверхности. Это практически сразу приводит к увеличению периода и амплитуды колебаний $\Delta\phi$ на хронопотенциограмме (рис. 7). Амплитуда осцилляций превышает 100 мВ, а период составляет 30–35 с.

Пока в растворе достаточное количество карбонат-ионов буферная емкость реакционного слоя контролирует значение pH концентрата. После первого участка осцилляций амплитуда колебаний $\Delta\phi$ снижается. Вероятно, это связано с уменьшением концентрации карбонат-ионов в реакционном слое у поверхности анионообменной мембраны. Затем граница реакционного слоя сдвигается, карбонат кальция снова начинает осаждаться на поверхности АОМ. Регистрируется второй участок увеличения периода и амплитуды колебаний $\Delta\phi$. Амплитуда осцилляций снижается до 50–60 мВ, при этом период осцилляций увеличивается в 1.5 раза по сравнению с первым участком. На хронопотенциограмме также регистрируются небольшие осцилляции с амплитудой до 5–10 мВ, характерные для электроконвекции. Уменьшение амплитуды и увеличение периода осцилляций $\Delta\phi$ связаны со смыванием части осадка потоком циркулирующего раствора. После эксперимента часть осадка была обнаружена в гидравлической системе установки. Наличие этих участков на хронопотенциограммах может быть сигналом для начала процедуры регенерации мембран.

Спустя 6 ч, когда концентрация карбонат-ионов достигает минимального значения вследствие протекания реакций 1–3, буферная емкость реакционного слоя снижается и pH концентрированного раствора начинает резко расти. Амплитуда осцилляций снижается еще больше, а период возрастает до 400–450 с. Их значения становятся сопоставимыми со значениями аналогичных параметров в конце эксперимента при переработке имитата 1. Это говорит о стабилизации толщины слоя осадка на поверхности МА-41 в условиях прокачивания раствора.

Осадок на поверхности МА-41П становится заметен через рамку электродиализатора, выполненную из оргстекла, только спустя 11 ч эксплуа-

тации. Анализ морфологии, элементного и химического состава осадка подтвердил, что он состоит из CaCO_3 (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования электродиализатора при переработке разбавленных имитатов пластовых вод аналогичных по составу природным рассолам, попутно добываемым на газонефтяных месторождениях Ангаро-Ленского бассейна. Установлено, что в составе осадка преобладает аморфный $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с небольшим содержанием плотного CaCO_3 . При осадкообразовании на хронопотенциограммах МА-41П регистрируется увеличение амплитуды и периода осцилляций скачка потенциала, $\Delta\phi$, с 5 мВ и в среднем 5–10 с, обусловленных развитием равновесной электроконвекции, до 50 мВ и 430 с соответственно. При этом электроконвективное перемешивание происходит параллельно с осадкообразованием, о чем свидетельствуют небольшие осцилляции до 5 мВ в составе более крупных.

При переработке растворов-имитатов, не содержащих ионов Mg^{2+} , на поверхности МА-41П образуется более плотный осадок CaCO_3 . Начало его формирования также приводит к увеличению периода и амплитуды колебаний скачка потенциала на хронопотенциограммах. Наблюдается снижение амплитуды осцилляций со 100–150 мВ до 30–40 мВ в процессе осадкообразования, при этом период осцилляций растет с 30–35 с до 400–450 с. Это связано со стабилизацией толщины слоя осадка на поверхности мембраны в условиях циркуляции раствора.

Благодаря наличию карбонатов в имитатах, раствор в камере концентрирования электродиализатора в сверхпредельном токовом режиме не подщелачивается с первых минут процесса, как это происходит в бинарных электролитах. Карбонаты на разном расстоянии от поверхности анионообменной мембраны МА-41П после включения электрического тока образуют слои внутри реакционного слоя, в которых формируются и преобладают бикарбонатная или карбонатная буферные системы. Пока концентрация гидрокарбонат/карбонат ионов не снизится до критического значения в результате осадкообразования эти слои будут компенсировать OH^-/H^+ , поступающие в концентрат вследствие каталитической реакции на КОМ и АОМ, а значение pH будет изменяться мало. При уменьшении концентрации карбонат-ионов в растворе граница реакционного слоя смещается вглубь камеры концентрирования в сторону катионообменной мембраны, что приводит к резкому увеличению значения pH

концентра. Это, как и увеличение периода и амплитуды колебаний скачка потенциала на хронопотенциограммах, может служить сигналом для принятия мер по промывке и регенерации ионообменных мембран.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование образцов мембран методом растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным энергодисперсионным анализом было выполнено с использованием оборудования ЦКП НОЦ “Диагностика структуры и свойств наноматериалов”, исследование состава осадка проведено с использованием оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” ФГБОУ ВО “КубГУ”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, РФФ, проект № 20-79-00145.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burn S., Hoang M., Zarzo D., Olewniak F., Campos E., Bolto B., Barron O.* // *Desalination*. 2015. V. 364. P. 2–16.
2. *Xu T., Huang C.* // *AIChE J.* 2008. V. 54. № 12. P. 3147–3159.
3. *Li C., Ramasamy D.L., Sillanpää M., Repo E.* // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 254. P. 117442.
4. *Апель П.Ю., Велizarов С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106. [*Apel P.Yu., Velizarov S., Volkov A.V., Eliseeva T.V., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Popov K.I., Yaroslavtsev A.B.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2022. V. 4. № 2. P. 69–92.]
5. *Arana Juve J.-M., Christensen F.M.S., Wang Y., Wei Z.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 435. P. 134857.
6. *Doornbusch G.J., Tedesco M., Post J.W., Borneman Z., Nijmeijer K.* // *Desalination*. 2019. V. 464. P. 105–114.
7. *Melnikov S., Loza S., Sharafan M., Zabolotskiy V.* // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 157. P. 179–191.
8. *Акберова Э.М., Яцев А.М., Голева Е.А., Васильева В.И.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. № 3. С. 452–463. [*Akberova E.M., Yatsev A.M., Goleva E.A., Vasil'eva V.I.* // *Kondens. Sredy Mezhfaz. Gran.* 2017. V. 19. № 3. P. 452–463.]
9. *Buzzi D.C., Viegas L.S., Rodrigues M.A.S., Bernardes A.M., Tenório J.A.S.* // *Miner. Eng.* 2013. V. 40. P. 82–89.
10. *Galama A.H., Daubaras G., Burheim O.S., Rijnaarts H.H.M., Post J.W.* // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 452. P. 219–228.
11. *Bond R., Batchelor B., Davis T., Klayman B.* // *Florida water Resour. J.* 2011. V. 63. № 7. P. 36–44.
12. *Rottiers T., Van der Bruggen B., Pinoy L.* // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 541. P. 550–557.
13. *Tran A.T.K., Zhang Y., Lin J., Mondal P., Ye W., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B.* // *Sep. Purif. Technol.* 2015. V. 141. P. 38–47.
14. *Magara Y., Kawasaki M., Sekino M., Yamamura H.* // *Water Sci. Technol.* 2000. V. 41. № 10–11. P. 1–8.
15. *Cifuentes-Araya N., Pourcelly G., Bazinet L.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 372. № 1. P. 217–230.
16. *Casademont C., Farias M., Pourcelly G., Bazinet L.* // *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 325. № 2. P. 570–579.
17. *Andreeva M.A., Gil V.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Kononenko N.A., Larchet C., Grande D., Nikonenko V.V.* // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 549. P. 129–140.
18. *Cifuentes-Araya N., Pourcelly G., Bazinet L.* // *J. Memb. Sci.* 2013. Vol. 447. P. 433–441.
19. *Belashova E., Mikhaylin S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 189. P. 441–448.
20. *Небавская К.А., Бутыльский Д.Ю., Мороз И.А., Небавский А.В., Письменская Н.Д., Никоненко В.В.* // Мембраны и Мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 4. С. 261–271. [*Nebavskaya K.A., Butylskii D.Y., Moroz I.A., Nebavsky A.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // *Petroleum Chemistry*. 2018. V. 58. № 9. P. 780–789.]
21. *Первов А.Г., Чухин В.А., Михайлин А.В.* Расчет, проектирование и применение электродиализных (электромембранных) установок по деминерализации воды. М.: МИСИ-МГСУ, 2012. 87 с.
22. *Ankoliya D., Mudgal A., Sinha M.K., Davies P., Licon E., Alegre R.R., Patel V., Patel J.* // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 319. P. 128686.
23. *Zhang Y.-F., Liu L., Du J., Fu R., Van der Bruggen B., Zhang Y.* // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 523. P. 385–393.
24. *Gmar S., Chagnes A.* // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 189. P. 105124.
25. *Barros K.S., Scarazzato T., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R.* // *Membranes (Basel)*. 2020. V. 10. № 4. P. 69.
26. *Elmidaoui A., Menkouchi Sahli M.A., Tahaikt M., Chay L., Taky M., Elmghari M., Hafsi M.* // *Desalination*. 2003. V. 153. № 1–3. P. 389–397.
27. *Hanrahan C., Karimi L., Ghassemi A., Sharbat A.* // *Desalin. Water Treat.* 2016. V. 57. № 24. P. 11029–11039.
28. *Pramanik B.K., Gao Y., Fan L., Roddick F.A., Liu Z.* // *Desalination*. 2017. V. 404. P. 224–229.
29. *Allison R.P.* // *Desalination*. 1995. V. 103. № 1–2. P. 11–18.
30. *Mikhaylin S., Nikonenko V., Pourcelly G., Bazinet L.* // *J. Memb. Sci. Elsevier*. 2014. V. 468. P. 389–399.
31. *Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. № 4. P. 797.
32. *Malek P., Ortiz J.M., Richards B.S., Schäfer A.I.* // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 435. P. 99–109.
33. *Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Sharafan M.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // *Desalination*. 2022. V. 537. P. 115821.
34. *Martí-Calatayud M., García-Gabaldón M., Pérez-Herranz V.* // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. № 9. P. 1566.
35. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // *Phys. Rev. E*. 2000. V. 62. № 2. P. 2238–2251.

36. Korzhova E., Pismenskaya N., Lopatin D., Baranov O., Dammak L., Nikonenko V. // J. Memb. Sci. Elsevier. 2016. V. 500. P. 161–170.
37. Гиль В.В., Андреева М.А., Письменская Н.Д., Нико-
ненко В.В., Ларше К., Даммак Л. // Мембраны и
Мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2. С. 181–
192. [Gil V.V., Andreeva M.A., Pismenskaya N.D.,
Nikonenko V.V., Larchet C., Dammak L. // Petroleum
Chemistry. 2016. V. 56. № 5. P. 440–449.]
38. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. // J. Colloid Inter-
face Sci. 2001. V. 238. № 1. P. 188–195.
39. Beley I.I., Karmatskikh S.A., Rechapov D.A., Tsyupkin E.B.,
Korostelev A.S., Antonenko D.V. // Constr. Oil Gas
Wells L. Sea. 2018. № 4. P. 23–30.
40. Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Вахромеев А.Г., Вла-
димиров А.Г., Волкова Н.И. // Химия в интересах
устойчивого развития. 2012. Т. 20. С. 27–33.
41. Alekseeva L.P., Alekseev S.V. // Earth Sci. subsoil use.
2021. V. 44. № 2. P. 98–105.
42. Ruiz B., Sizat P., Huguet P., Pourcelly G., Arayafarias M.,
Bazinet L. // J. Memb. Sci. 2007. V. 287. № 1. P. 41–50.
43. Cifuentes-Araya N., Pourcelly G., Bazinet L. // J. Col-
loid Interface Sci. 2011. V. 361. № 1. P. 79–89.
44. Asraf-Snir M., Gilron J., Oren Y. // J. Memb. Sci. 2016.
V. 520. P. 176–186.
45. Васильева В.И., Акберова Э.М., Костылев Д.В.,
Цхай А.А. // Мембраны и Мембранные техноло-
гии. 2019. Т. 9. № 3. С. 183–197. [Vasil'eva V.I., Ak-
berova E.M., Kostylev D.V., Tzkhai A.A. // Membranes
and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 3. P. 153–
167.]
46. Simons R. // Electrochim. Acta. Pergamon. 1984. V. 29.
№ 2. P. 151–158.
47. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // Э-
лектрохимия. 1986. Т. 22. № 12. С. 1676–1679.
48. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В. // Э-
лектрохимия. 2012. Т. 48. № 5. С. 603. [Zabolotskii V.I.,
Sharafan M.V., Shel'Deshov N.V. // Russian J. Electro-
chemistry. 2012. V. 48. № 5. P. 550–555.]
49. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // У-
спехи химии. 1988. Т. 57. № 8. С. 1403–1414. [Zabo-
lotskii V.I., Sheldeshov N.V., Gnusin N.P. // Russian
Chemical Reviews. 1988. V. 57. № 8. P. 801.]
50. Мельников С., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В.,
Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные техно-
логии. 2011. Т. 1. № 2. С. 149–156. [Melnikov S.S.,
Shapovalova O.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I. // Pe-
troleum chemistry. 2011. V. 51. № 7. P. 577–584.]
51. Бутыльский Д.Ю., Троицкий В.А., Скударнова А.С.,
Шарафан М.В., Письменская Н.Д. // Мембраны и
Мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 323–
335. [Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Skudarnova A.S.,
Sharafan M.V., Pismenskaya N.D. // Membranes and
Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 5. P. 291–301.]
52. Pismenskaya N.D., Pokhidnia E.V., Pourcelly G.,
Nikonenko V.V. // J. Memb. Sci. 2018. V. 566. P. 54–68.
53. Puigdomenech I. HYDRA (Hydrochemical Equilibri-
um-Constant Database) and Medusa (make equilibri-
um diagrams using sophisticated algorithms). Royal In-
stitute of Technology, 2004. URL: <https://www.kth.se/che/medusa/>.
54. Chen T., Neville A., Yuan M. // Chem. Eng. Sci. 2006.
V. 61. № 16. P. 5318–5327.
55. Park W.K., Ko S.-J., Lee S.W., Cho K.-H., Ahn J.-W.,
Han C. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 10.
P. 2593–2601.

Scaling On The Surface Of MA-41P Anion-Exchange Membrane in the Concentration Chamber of Electrodialyzer During Processing Of Stratal Water Imitates

D. Yu. Butylskii¹*, V. A. Troitskiy¹, A. S. Skudarnova¹, and M. V. Sharafan¹

¹Kuban State University, Stavropolskaya st., 149, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: d_butylskii@bk.ru

The results of the study of oscillations on chronopotentiograms during scaling on the surface of an MA-41P anion-exchange membrane, facing to the concentration chamber of the electrodialyzer, in the processing of dilute stratal water imitations, similar in composition to natural brines, incidentally produced in the gas and oil fields of the Angara-Lena basin. If Mg^{2+} ions are present in the solution, porous $Mg(OH)_2$ is predominantly formed on the surface of the MA-41P membrane, despite the excess content of Ca^{2+} and a sufficient amount of HCO_3^- in the solution. In the absence of Mg^{2+} ions in solution, $CaCO_3$ precipitates on the membrane. During scaling formation, the chronopotentiograms MA-41P show an increase in the period and amplitude of the potential drop oscillation, $\Delta\phi$, from 5 mV and on average 5–10 s, due to the development of equilibrium electroconvection, up to 50 mV and 430 s, respectively. It has been established that the amplitude and period of the oscillations of the potential drop, as well as the pH values of the concentrate can serve as a signal for taking actions to flush and regenerate ion-exchange membranes during electro dialysis processing of dilute stratal waters.

Keywords: electro dialysis, scaling, anion-exchange membrane, generation of H^+/OH^- ions

УДК 541.183.12:541.135

БИПОЛЯРНАЯ МЕМБРАНА С ФОСФОРНОКИСЛОТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

© 2022 г. Н. В. Ковалев^а, Т. В. Карпенко^а, И. П. Аверьянов^а,
Н. В. Шельдешов^{а, *}, В. И. Заболоцкий^а

^аКубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: sheld_nv@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Биполярная гетерогенная мембрана получена путем нанесения слоя пасты фосфорнокислотного ионообменника на водной основе на влажную шероховатую катионообменную мембрану с последующей ее сушкой и горячим прессованием с анионообменной мембраной. Методом электрохимического импеданса показано, что полученная мембрана при плотности тока 1.1 А/дм² имеет перенапряжение биполярной области 0.26 В. Это сопоставимо с перенапряжением биполярной области промышленной мембраны МБ-3 (0.29 В) и намного ниже, чем эта же величина для промышленных биполярных мембран МБ-1 (2.86 В) и МБ-2 (8.04 В). Исследован процесс получения кислоты и гидроксида натрия из растворов хлорида и нитрата натрия в электродиализном аппарате с трехкамерными элементарными ячейками, состоящими из полученной биполярной мембраны и монополярных мембран Ralex СМН и Ralex АМН. При использовании полученной биполярной мембраны в электродиализном процессе интегральные выходы по току и производительность по кислоте и щелочи выше, а энергозатраты и загрязнения соевыми ионами полученных растворов кислот и щелочи ниже, чем при использовании промышленной мембраны МБ-3.

Ключевые слова: биполярная гетерогенная мембрана, фосфорнокислотный катализатор, гидроксид натрия, соляная кислота, азотная кислота, электрохимический импеданс, электродиализ с биполярными мембранами

DOI: 10.31857/S2218117222050066

ВВЕДЕНИЕ

Впервые биполярная мембрана (БПМ) была получена и исследована в работе Frilette [1] в 1956 г. Начиная с конца 1970-х гг. начался выпуск промышленных биполярных мембран в России [2], США [3], Японии [4]. В современных биполярных мембранах на межфазной границе катионообменных и анионообменных слоев (в биполярной области) формируют тонкий третий слой катализатора реакции диссоциации молекул воды. В качестве катализаторов используются различные органические и неорганические добавки: органические полиэлектролиты [5–8], оксиды, гидроксиды и соли металлов [9–11], металл-органические каркасные структуры [12], окисленный графен [13, 14].

Существует несколько способов введения катализаторов в биполярную область мембран. Гребень и соавторы [15] получали модифицированную гетерогенную биполярную мембрану, вводя в ее биполярную область тонкую пленку фосфор-

нокислотного катионообменника КФ-1 и/или сильноосновного анионообменника АВ-23м. Другими способами введения катализаторов в биполярную область мембран являются: обработка исходных монополярных мембран растворами щелочи и хлоридами хрома, рутения, железа, олова, родия и тантала [16]; формирование между монополярными ионообменными мембранами каталитического слоя в виде гидратированного геля на основе осадков сульфатов или сульфитов металлов [17]; формирование между монополярными ионообменными мембранами слоя неорганического ионообменника на основе гидратированного оксида циркония, фосфата титана и циркония, молибдата циркония, вольфрамата олова, алюмосиликата, молибдофосфата аммония [18]; внесение каталитической добавки в биполярную мембрану методом электрохимического осаждения [11, 19].

Одним из наиболее простых и эффективных способов введения катализатора в биполярную

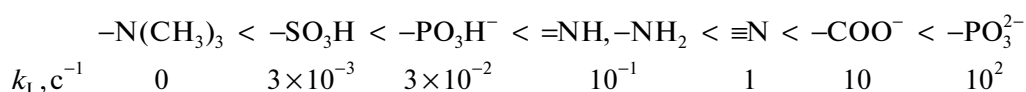
мембрану является нанесение перед горячим прессованием биполярной мембраны мелкодисперсных ионообменников на монополярную мембрану в виде пасты. Пасту получали смешиванием порошка ионообменника с летучими органическими растворителями, например диметилформамидом или метанолом [20].

Скорость реакции диссоциации молекул воды в биполярной области БПМ во много раз выше, чем в чистой воде и водных растворах [21, 22]. Это связано с тем, что при протекании электрического тока через биполярную мембрану в ее биполярной области на границе катионообменного и анионообменного слоев формируется электрическое поле с высокой напряженностью 10^5 – 10^7 В/м [4, 23, 27].

Кроме напряженности электрического поля на скорость диссоциации молекул воды в бипо-

лярной области мембраны влияет природа ионогенных групп. Влияние типа ионогенных групп, входящих в состав катионообменного слоя биполярных мембран, на диссоциацию молекул воды впервые было исследовано в работах Гребня и соавторов [28], а механизм диссоциации для анионообменных и катионообменных мембран – в работах Simons [22, 29]. В соответствии с этим механизмом диссоциация молекул воды происходит в результате протекания реакций протонирования и депротонирования с участием ионогенных групп, входящих в состав монополярных слоев биполярной мембраны, и молекул воды.

Константы скорости лимитирующих стадий для реакции диссоциации молекул воды с ионогенными группами, входящими в биполярную область биполярных мембран, возрастают в ряду [26, 30, 31]:



Наибольший каталитический эффект среди катионообменников обеспечивают фосфорнокислотные группы, а среди анионообменников – третичные аминогруппы.

Способность биполярных мембран подкислять и подщелачивать растворы при протекании через них электрического тока позволяет эффективно использовать их в электродиализаторах для получения неорганических кислот, щелочей и оснований из растворов солей [4, 32–37], органических кислот [38–41] и оснований [42], деионизованной воды [43, 44], для удаления газов [45, 46]. Перспективным направлением является применение биполярного электродиализа в пищевой промышленности: при коррекции pH фруктовых соков [47–49], раствора соевого белка [50], молочной сыворотки [51, 52].

Целью данной работы является разработка способа получения гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотной каталитической добавкой катионита КФ-1 без использования органических растворителей и пленкообразователей, исследование ее электрохимических характеристик и электродиализного процесса получения неорганических кислот и щелочей из растворов солей с ее использованием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Биполярную мембрану получали путем нанесения фосфорнокислотного катионообменника КФ-1 на катионообменную мембрану Ralex CMH или анионообменную мембрану Ralex AMH с последующим их совместным горячим прессованием

при температуре 120–140°C и давлении 14–15 атмосфер. Гранулы катионообменника предварительно измельчали с помощью шаровой мельницы до образования мелкодисперсного порошка. Размер частиц порошка КФ-1 после помола составлял 20–80 мкм (рис. 1).

Для выбора оптимального способа введения каталитической добавки были исследованы образцы биполярных мембран, полученные тремя способами введения каталитической добавки с фиксированной массой.

При получении образца по первому способу порошок фосфорнокислотного катионообменника наносили на сухую катионообменную мембрану Ralex CMH. При получении образца по второму способу перед нанесением порошка на поверхность сухой мембраны Ralex CMH ее предварительно обрабатывали абразивом для придания шероховатости поверхности. При получении образца по третьему способу катионообменную мембрану выдерживали в дистиллированной воде в течение 24 ч для увеличения шероховатости ее поверхности, затем порошок фосфорнокислотного катионообменника наносили на поверхность набухшей мембраны в виде пасты на водной основе. Массовая доля порошка ионообменника в пасте была выбрана в предварительных экспериментах и равнялась 0.25–0.3.

Частотные спектры электрохимического импеданса промышленных биполярных мембран и лучшей по своим электрохимическим характеристикам биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку, полученной по третьему способу (далее по тексту МБм) (табл. 1) измеряли

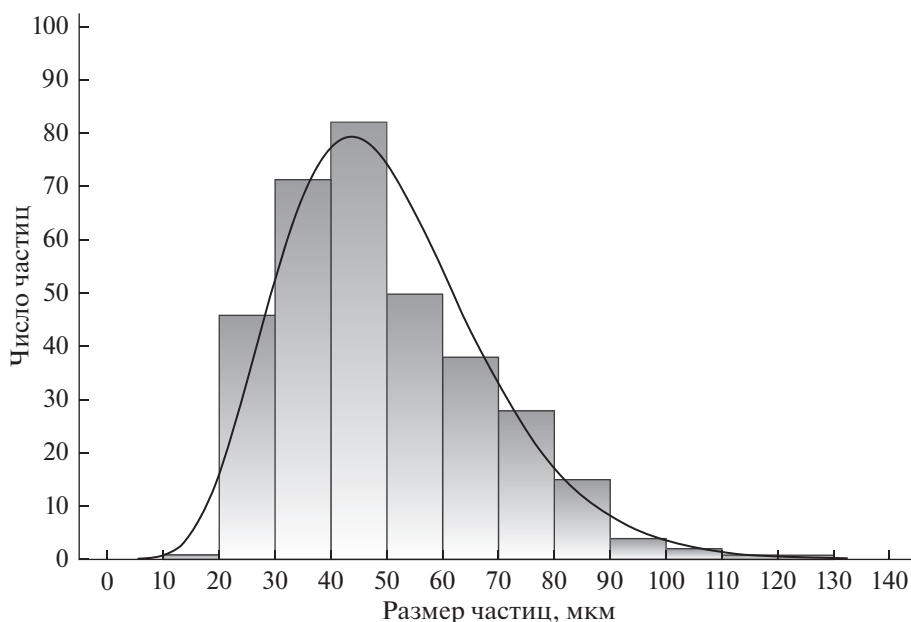


Рис. 1. Кривая распределения размеров частиц каталитической добавки КФ-1.

в проточной четырехэлектродной электрохимической ячейке с рабочей площадью мембраны равной 2.27 см^2 при плотностях тока $0\text{--}2.6 \text{ А/дм}^2$ и температуре 25°С (рис. 2).

В качестве вспомогательных мембран использовали катионообменные и анионообменные мембраны Ralex CMH и Ralex AMH.

Исследования проводили в стационарном режиме, как в отсутствие наложенного постоянного электрического тока, так и при протекании электрического тока через биполярные мембраны в режиме генерации ионов водорода и гидроксидов. Для измерения частотных спектров импеданса использовали потенциостат-гальвано-

Таблица 1. Характеристики промышленных биполярных мембран МБ-1, МБ-2, МБ-3 и разработанной мембраны МБм

Марка биполярной мембраны	Катионообменный слой, анионообменный слой, каталитическая добавка [2, 53]	Тип ионообменника [2, 54]	Ионообменные группы в слоях [53, 55]	Толщина в сухом состоянии, мм [55]	Полная обменная емкость ионообменника, ммоль-экв/см ³ [54, 56, 57]
МБ-1	МК-40	КУ-2	$-\text{SO}_3\text{H}$	1	1.8
	МА-40	ЭДЭ-10П	$\equiv\text{N}, =\text{NH}, -\text{NH}_2$		2.3
МБ-2	МК-40	КУ-2	$-\text{SO}_3\text{H}$	0.9	1.8
	МА-41	АВ-17	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		1.15
МБ-3	МК-41	КФ-1	$-\text{PO}_3\text{H}_2$	1	5 ммоль-экв/г
	МА-41	АВ-17	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		1.15
МБм	Ralex CMH	Lewatit S100	$-\text{SO}_3\text{H}$	0.78	1.12 ммоль-экв/г (набухшей мембраны)
	Ralex AMH	Lewatit M500	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		0.86 ммоль-экв/г (набухшей мембраны)
	Фосфорнокислотная добавка	КФ-1	$-\text{PO}_3\text{H}_2$		5 ммоль-экв/г

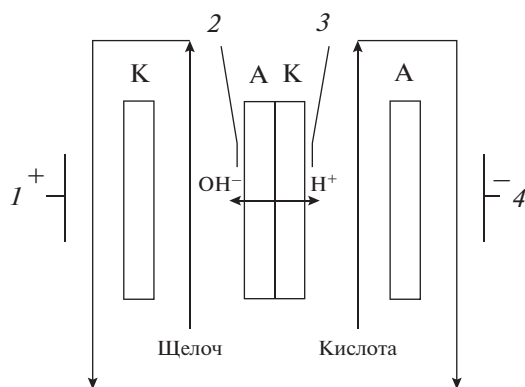


Рис. 2. Схема электрохимической ячейки для измерения частотных спектров электрохимического импеданса биполярной мембраны. К – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана; АК – исследуемая биполярная мембрана, 1 и 4 – электроды, поляризующие исследуемую биполярную мембрану по постоянному и переменному току, 2 и 3 – потенциальные электроды для измерения разности потенциалов на мембране по переменному току.

$$U_b = \int_0^i R_b di. \quad (2)$$

Исследование электродиализного процесса получения растворов соляной и азотной кислот и гидроксида натрия из растворов хлорида и нитрата натрия проводили в лабораторном электродиализаторе, мембранный пакет которого содержал пять трехкамерных элементарных ячеек (рис. 4). Методика проведения исследования была аналогична методике, приведенной в [62].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным катализатором

Способ введения фосфорнокислотной каталитической добавки в биполярную мембрану существенно влияет на ее электрохимические характеристики (рис. 5).

Наилучшими электрохимическими характеристиками обладает образец биполярной мембраны, полученной по третьему способу (рис. 5, кривая 3). В данном способе слой пасты на водной основе ионообменника КФ-1 наносили на шероховатую поверхность мембраны после ее набухания. Шероховатость поверхности гетерогенной катионообменной мембраны возникает после набухания в воде вследствие увеличения объема частиц ионообменника, содержащихся в мембране. Набухшие частицы ионообменника, находящиеся вблизи поверхности мембраны под тонкими пленками полиэтилена, прорывают их и появляются на поверхности мембраны. Такой эффект приводит к увеличению адгезии частиц порошка КФ-1, наносимого на поверхность мембраны в виде пасты, и лучшему их удержанию.

Кроме того, при увеличении шероховатости мембраны возрастает доля поверхности, занятая частицами ионообменника. Это приводит к увеличению площади контактов частиц катионооб-

стат AUTOLAB 100N с модулем FRA32M. Диапазон частот переменного тока составлял 1 МГц–0.1 Гц.

Сопротивление биполярной области R_b находили по разнице сопротивлений R_0 и R_∞ :

$$R_b = R_0 - R_\infty, \quad (1)$$

где R_0 – дифференциальное сопротивление, полученное экстраполяцией низкочастотной области частотного спектра, в которой проявляется реакция диссоциации молекул воды в биполярной мембране, на ось ReZ ; R_∞ – дифференциальное сопротивление, соответствующее минимуму в высокочастотной области части спектра (рис. 3).

Перенапряжение биполярной области мембраны U_b находили по зависимости дифференциального сопротивления R_b от плотности электрического тока i :

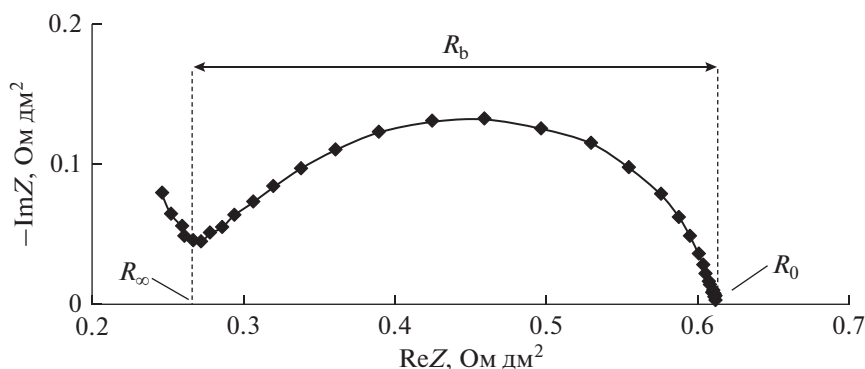


Рис. 3. Частотный спектр электрохимического импеданса биполярной мембраны.

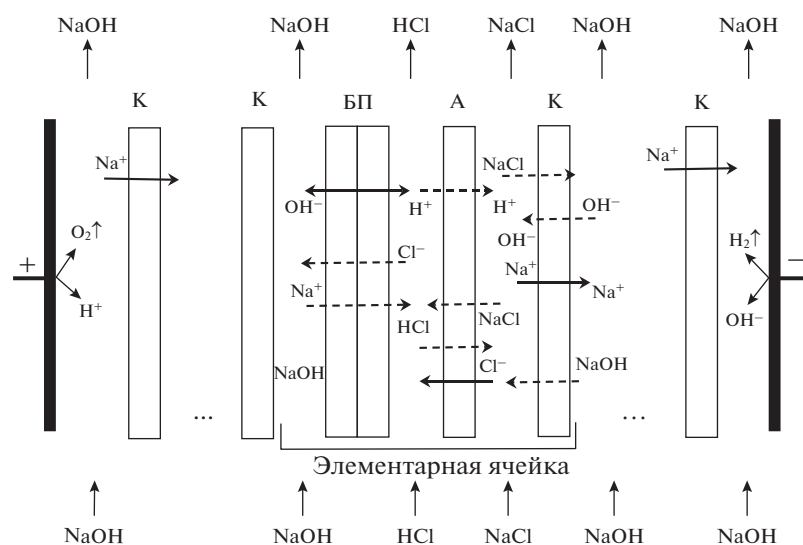


Рис. 4. Схема мембранного пакета электродиализного аппарата, предназначенного для получения соляной кислоты и гидроксида натрия из хлорида натрия. Сплошными стрелками показаны потоки ионов и молекул, переносимых через мембраны при пропускании через аппарат электрического тока. Пунктирными линиями показаны нежелательные процессы в электродиализном аппарате. Получение азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия проводили в аналогичной схеме.

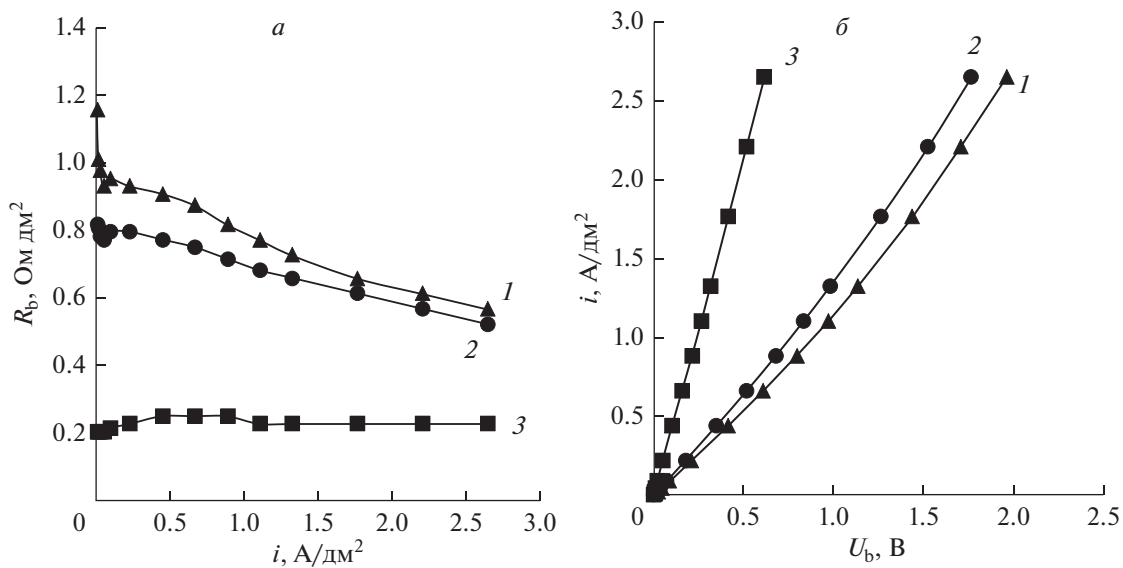


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления R_b от плотности тока (а) и перенапряжения U_b от плотности тока (б) образцов биполярных мембран с каталитической добавкой в системе $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4/0.1 \text{ M NaOH}$. Масса введенного катализатора во всех образцах составляла 12 г/м^2 . Образцы биполярных мембран получены: 1 — по первому способу; 2 — по второму способу; 3 — по третьему способу.

менник | каталитическая добавка | анионообменник и катионообменник | анионообменник, в которых протекает реакция диссоциации молекул воды [58–60].

Влияние массы введенного фосфорнокислотного катализатора на электрохимические характеристики биполярной мембраны показано на рис. 6.

С увеличением массы каталитической добавки сопротивление биполярной области мембраны уменьшается. При массах добавки больших $8\text{--}13 \text{ г/м}^2$ электрическое сопротивление биполярной области мембраны перестает существенно изменяться, дальнейшее увеличение массы каталитической добавки приводило к расслаиванию полученной биполярной мембраны при ее набухании в воде.

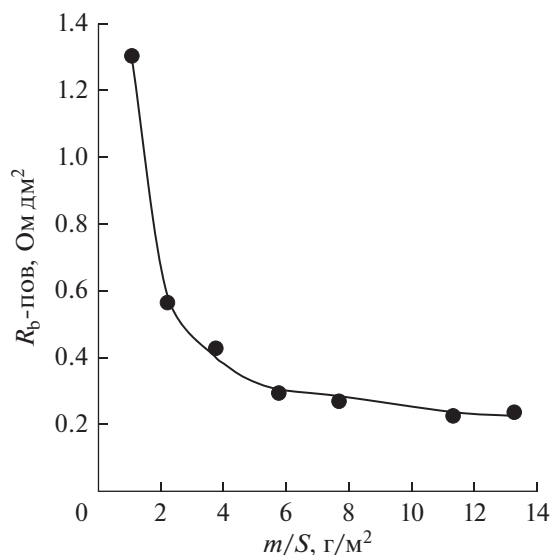


Рис. 6. Зависимость сопротивления биполярной области мембраны, от массы внесенного фосфорнокислотного катализатора.

Биполярная мембрана МБм, содержащая 12 г/м² каталитической добавки, исследовалась методом электрохимического импеданса и использовалась в мембранном пакете электродиализного аппарата для получения кислот и щелочи из растворов солей.

Электрохимические характеристики модифицированной биполярной мембраны

Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны МБм с введенным катализатором (рис. 5), сравнивались с частотными спектрами электрохимического импе-

данса промышленных гетерогенных биполярных мембран (табл. 1). Сопротивление биполярной области мембраны МБм на порядок меньше, чем промышленных мембран МБ-1, МБ-2 и сопоставимо с сопротивлением биполярной области лучшей промышленной мембраны МБ-3 (рис. 7).

Частотные спектры электрохимического импеданса мембраны МБм при плотностях постоянного тока 0–2.64 А/дм² близки между собой по форме (рис. 8). При увеличении плотности тока в области его малых значений (0–0.44 А/дм²) ширина полукруга возрастает, а при больших плотностях тока – снижается в результате ускорения процесса диссоциации молекул воды в биполярной области мембраны.

Спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны МБм в системах “серная кислота–гидроксид натрия” [60] и “азотная кислота–гидроксид натрия” [61] близки к спектрам в системе “соляная кислота–гидроксид натрия” (рис. 8). Сопротивление и перенапряжение биполярной области мембраны МБм в несколько раз ниже сопротивлений и перенапряжений промышленных биполярных мембран МБ-1 и МБ-2 и сравнимо с сопротивлением и перенапряжением промышленной биполярной мембраны МБ-3 (рис. 9).

Электромембранный процесс рекуперации кислот и щелочи из растворов солей

В процессе получения кислот и гидроксида натрия из растворов хлорида, нитрата и сульфата натрия в электродиализном аппарате с использованием биполярных мембран МБм концентрация гидроксида натрия выше, чем концентрация кислот (рис. 10).

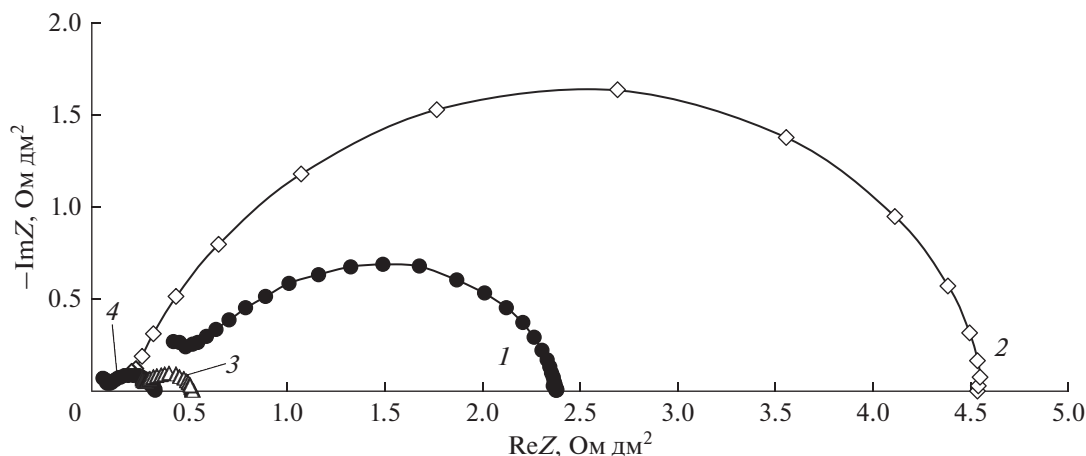


Рис. 7. Частотные спектры электрохимического импеданса биполярных мембран МБ-1 (1), МБ-2 (2), МБ-3 (3) МБм (4), измеренные при плотности постоянного электрического тока 0.88 А/дм². Мембраны МБ-1 и МБм исследованы в системе 0.1 М НСl|0.1 М NaOH, мембраны МБ-2, МБ-3 – в системе 0.01 моль-экв/л H₂SO₄|0.01 М NaOH [4].

Различие концентраций связано с бóльшим электродиффузионным переносом ионов водорода из кислотных камер в солевые камеры через анионообменную мембрану, по сравнению с переносом ионов гидроксила из щелочных камер через катионообменную мембрану в солевую камеру. Кроме того, при повышении концентраций соляной кислоты и гидроксида натрия по обе стороны биполярной мембраны, увеличивается электродиффузионный перенос хлоридных ионов и ионов натрия через биполярную мембрану. Наименее загрязненный исходной солью раствор кислоты и гидроксида натрия получается при использовании в качестве исходной соли сульфата натрия. При этом концентрации серной кислоты и гидроксида натрия в получаемых растворах выше, чем при использовании в качестве исходных солей нитрата или хлорида натрия (рис. 11).

Появление ионов натрия в получаемых в растворе кислоты и анионов кислоты в растворе гидроксида натрия вызвано их электродиффузией как коионов через биполярную мембрану, так и диффузией ионов натрия из солевой камеры через анионообменную мембрану в раствор кислоты и диффузией анионов кислот из солевой камеры через катионообменную мембрану в щелочную камеру (рис. 4).

Сравнение характеристик электродиализных процессов получения кислот и щелочи из растворов сульфата натрия, нитрата натрия и хлорида натрия с использованием новой биполярной мембраны МБм и промышленной биполярной мембраны МБ-3, приведенных в табл. 2, показывает, что наибольшие выходы, производительности по току кислот и щелочи и наименьшие энергозатраты в электродиализном процессе достигаются в процессе переработки сульфата натрия. Так как во всех трех процессах в щелочной камере находится раствор гидроксида натрия, электродиффузионный перенос ионов натрия через биполярную мембрану в растворы кислот близки в процессах получения серной, азотной и соляной кислот из их солей. Зависимость загрязнения растворов кислот ионами натрия от состава исходных солей (рис. 11) приводит к заключению о том, что эта зависимость вызвана различием электродиффузионных потоков ионов натрия через анионообменную мембрану.

Загрязнение ионами натрия растворов кислот и анионами кислот растворов щелочи в процессе электродиализа с использованием мембраны МБм (рис. 11, табл. 2) меньше, чем при использовании промышленной мембраны МБ-3 [60–62]. Снижение загрязнений ионами соли достигается более низкими электродиффузионными потоками этих ионов через биполярную мембрану МБм по сравнению с мембраной МБ-3, которое связано с присутствием сильнокислотных сульфо-

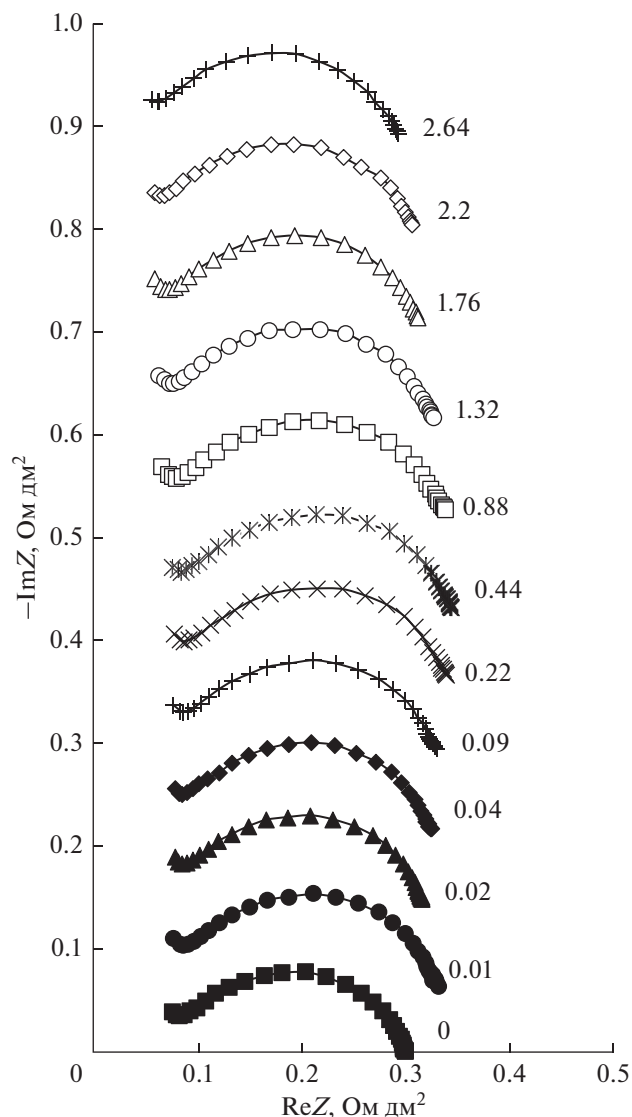


Рис. 8. Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны МБм в системе с 0.1 М НСl|0.1 М NaOH при различных плотностях постоянного электрического тока, А/дм². Частотные спектры сдвинуты друг относительно друга по оси ординат на 0.1 Ом дм².

групп в катионообменном слое и сильноосновных четвертичных аммониевых оснований в анионообменном слое биполярной мембраны МБм и, с другой стороны, слабодиссоциирующих фосфорнокислотных групп в катионообменном слое мембраны МБ-3. Подавление диссоциации слабоосновных групп мембраны МБ-3, находящихся в контакте с раствором сильной кислоты [63], приводит к снижению обменной емкости катионообменного слоя этой мембраны, и как следствие к увеличению концентраций коионов (анионов кислот) в фосфорнокислотном ионообменнике.

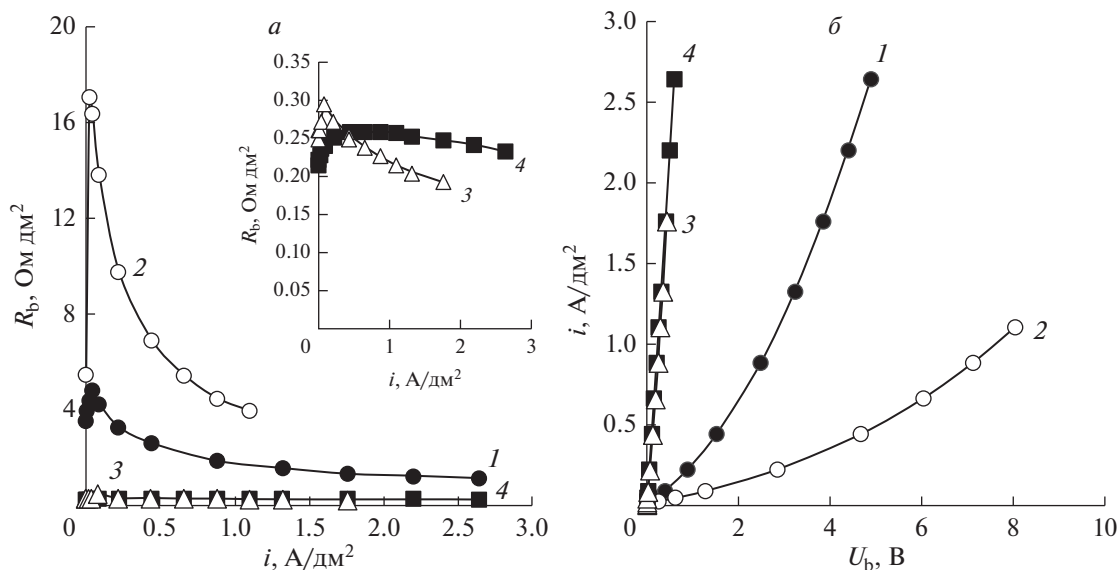


Рис. 9. Зависимость сопротивления биполярной области от плотности постоянного тока (а) и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики (б) исследуемых биполярных мембран. Обозначения те же, что и на рис. 7.

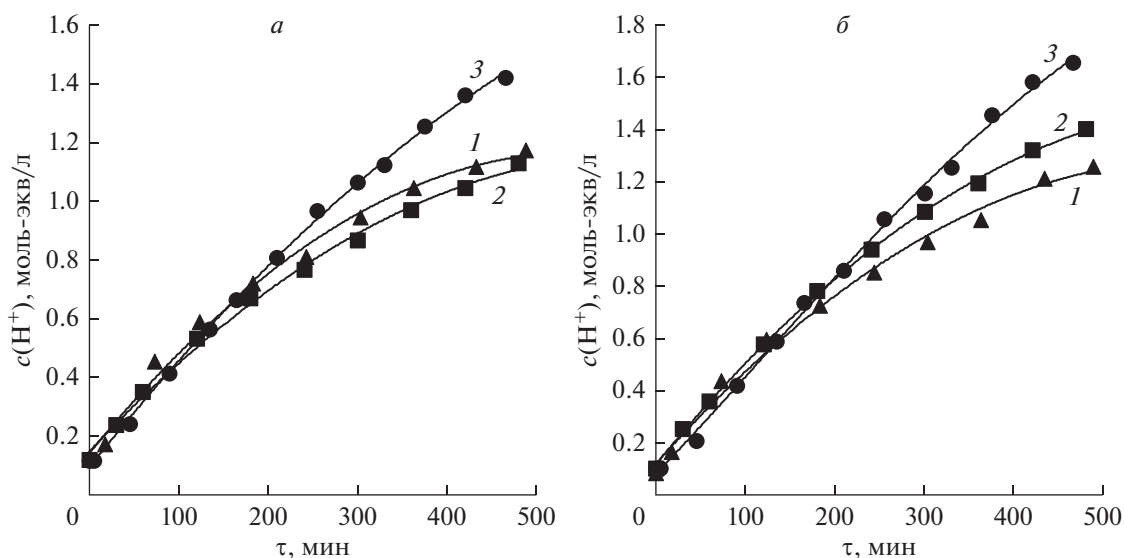


Рис. 10. Зависимость концентрации кислот (а) и гидроксида натрия (б) в растворах, циркулирующих через электролизатор с биполярными мембранами МБм, от времени его работы. Электролит в растворе солевой камеры: 1 – NaNO_3 ; 2 – NaCl ; 3 – Na_2SO_4 [62].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения модифицированной гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным катализатором без использования органических растворителей и пленкообразователей. Введение фосфорнокислотного

катализатора позволяет снизить перенапряжение биполярной области модифицированной мембраны в 5–20 раз при плотности тока 1 А/ dm^2 по сравнению с перенапряжениями биполярных областей промышленных биполярных мембран МБ-1, МБ-2 и сделать перенапряжение биполяр-

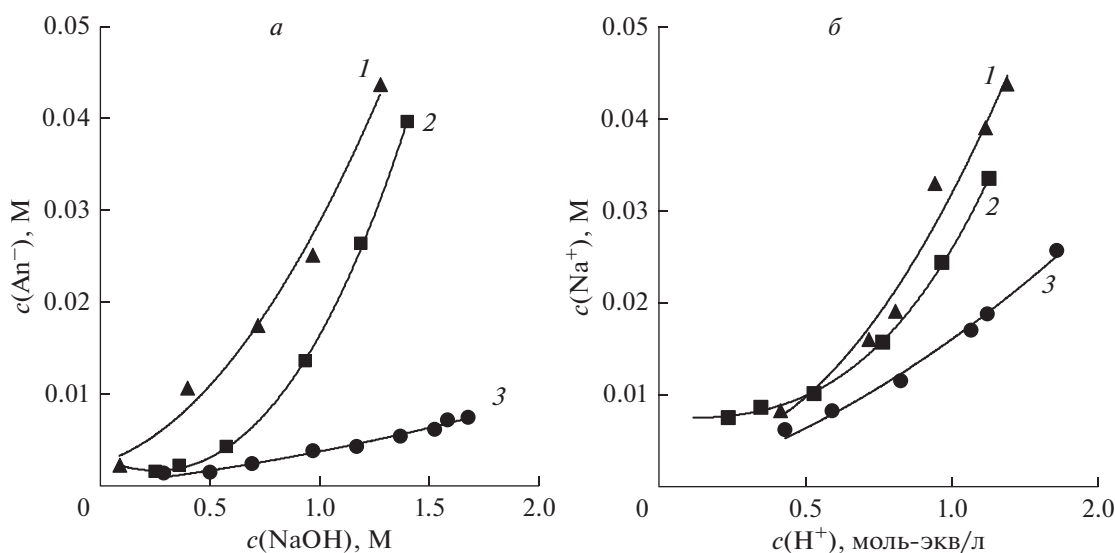


Рис. 11. Зависимость концентраций анионов кислот в растворах NaOH (*a*) и концентрации ионов натрия в растворах получаемых кислот (*б*) в электродиализаторе с биполярной мембраной МБм. Анионы: 1 – нитратный, 2 – хлоридный, 3 – сульфатный [62].

ной области модифицированной мембраны сопоставимым с перенапряжением лучшей отечественной биполярной мембраны МБ-3.

Использование новой биполярной мембраны МБм в процессах получения растворов соляной,

серной и азотной кислот и гидроксида натрия позволяет снизить концентрацию ионов соли до значений 0.03–0.065 М и 0.003–0.025 М в 1.1 М растворах этих кислот и щелочи соответственно. Возможность получения таких растворов позволяет использовать технологию биполярного элект-

Таблица 2. Результаты испытаний электродиализных процессов с использованием новой биполярной мембраны МБм и МБ-3 при плотности постоянного тока равной 2 А/дм²

Характеристики процесса	Единица измерения	Исходная соль				
		Na ₂ SO ₄ [62]		NaNO ₃		NaCl
Тип биполярной мембраны		МБ-3	МБм	МБ-3	МБм	МБм
Время работы аппарата	мин.	320	465	375	488	480
Концентрация кислоты в кислотной камере	моль-экв/л	0.91	1.4	0.61	1.2	1.1
Интегральный выход кислоты по току		0.52	0.63	0.28	0.49	0.49
Концентрация Na ⁺ в растворе кислоты	моль/л	0.029 ¹	0.025 ¹	0.12 ²	0.028 ²	0.066
Интегральные энергозатраты при получении кислоты	кВт · ч/моль-экв	0.69	0.74	1.0	1.3	1.2
Интегральная производительность при получении кислоты	моль-экв/(ч · м ²)	2.8	4.7	3.3	3.6	3.6
Концентрация NaOH в щелочной камере	моль/л	0.98	1.7	0.69	1.3	1.4
Интегральный выход NaOH по току		0.71	0.84	0.44	0.55	0.66
Концентрация анионов кислоты в растворе NaOH	моль/л	0.11 ³	0.003 ³	0.29 ⁴	0.015 ⁴	0.040
Интегральные энергозатраты при получении NaOH	кВт · ч/моль-экв	0.51	0.55	0.67	1.1	0.85
Интегральная производительность при получении NaOH	моль-экв/(ч · м ²)	5.3	6.3	3.3	4.2	4.9

Примечание 1 – в растворе серной кислоты с концентрацией 0.91 моль-экв/л, 2 – в растворе азотной кислоты с концентрацией 0.61 моль-экв/л, 3 – в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0.97 моль-экв/л, 4 – в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0.69 моль-экв/л.

тродиализа с использованием мембраны МБм в агропищевой промышленности и, в частности, при производстве пектина и безреагентной коррекции рН фруктовых соков.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frilette V.J.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 435.
2. *Нефедова Г.З.* Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог под ред. А.Б. Пашкова. М.: НИИТЭХим, 1977. (англоязычная версия: *Nefedova G.Z.* Ionitovye membrany. Granulyaty. Poroshki. Katalog pod red. A.B. Pashkova. M.: NIITEKHim, 1977. (in Russian)).
3. *Nagasubramanian K.* // J. Membr. Sci. 1977. V. 2. P. 109.
4. *Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. В кн: Мембраны и мембранные технологии (ред. Ярославцев А.Б.). М.: Научный Мир, 2013. С. 70. (англоязычная версия: *Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I.* Bipolar ion-exchange membranes. Preparation. Properties. Application, in Membranes and Membrane Technologies, Yaroslavtsev A.B., Eds, M.: Nauchnyy Mir, 2013. P. 70. (in Russian)).
5. *Shimizu K.* // Polymer. 1997. V. 38. № 21. P. 5441.
6. *Xue Y.H., Xu T.W., Fu R.Q., Cheng Y.Y., Yang W.H.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 316. P. 604.
7. *Abdu S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 21. P. 10445.
8. *Utin S.V., Loza S.A., Bepalov A.V., Zabolotskiy V.I.* // Petr. Chem. 2018. V. 58. № 2. P. 137.
9. *Simons R.A.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 82. № 1–2. P. 65.
10. *Kang M.S.* // Korean J. Chem. Eng. 2002. V. 19. № 1. P. 99.
11. *Мельников С.С., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 2. С. 149. (англоязычная версия: *Melnikov S.S., Shapovalova O.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I.* // Petr. Chem. 2011. V. 51. P. 577.)
12. *Wang Q., Wu B., Jiang C., Wang Y., Xu T.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 524. P. 370.
13. *McDonald M.B., Freund M.S.* // ACS applied materials & interfaces. 2014. V. 6. № 16. P. 13790.
14. *Martínez R.J., Farrell J.* // Comput. Theor. Chem. 2019. V. 1164. P. 112556.
15. *Гребень В.П.* Пат. СССР № 745193 // Бюл. изобр. 1980. № 14. (Greiben V.P. Pat. SU № 745193 // Byull. Izobret. 1980. № 14. (in Russian)).
16. *Simons Raymond G.* Pat. US № 5227040 // 1987. Appl. No.: 781660
17. *Hurwitz H.* Pat. USA № 6217733 // 1997. Appl. No.: 08/765998.
18. *Umemura K.* Pat. USA № 5401408 // 1995. Appl. No.: 161262.
19. *Kang M.S., Choi Y.J., Moon S.H.* // J. Colloid and Interface Sci. 2004. V. 273. № 2. P. 533.
20. *Dege G.J.* Pat. US № 4253900 // 1981. Appl. No.: 772786.
21. *Simons R., Khanarian G.* // J. Membr. Biol. 1978. V. 38. P. 11.
22. *Simons R.* // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. № 2. P. 151.
23. *Mauro A.* // Biophys. J. 1962. V. 2. P. 179.
24. *Тимашев С.Ф., Кирганова Е.В.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 3. С. 440. (англоязычная версия: *Timashev S.F., Kirganova E.V.* // Sov. Electrochem. 1981. V. 17. P. 366.)
25. *Кирганова Е.В., Тимашев С.Ф., Попков Ю.М.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 7. С. 978. (англоязычная версия: *Kirganova E.V., Timashev S.F., Popkov Y.M.* // Sov. Electrochem. 1983. V. 19. № 7. P. 876.)
26. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Успехи Химии. 1988. Т. 57. № 8. С. 801. (англоязычная версия: *Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P.* // Uspekhi Himii. 1988. V. 57. № 8. P. 801. (in Russian)).
27. *Pärnatäe R., Mareev S., Nikonenko V., Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotskii V., Hamelers H.V.M., Tedesco M.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 617. P. 118538.
28. *Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Нефедова Г.З.* // Журн. физич. химии. 1978. Т. 52. № 10. С. 2641. (англоязычная версия: *Greiben' V.P., Pivovarov N.Ya., Kovarskij N.Ya., Nefedova G.Z.* // Zh. Fiz. Khim. 1978. V. 52. № 10. P. 2641. (in Russian)).
29. *Simons R.* // Nature. 1979. V. 280. P. 824.
30. *Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Илларионова В.М., Нефедова Г.З., Фрейдлин Ю.Г.* // Журн. прикл. хим. 1980. Т. 53. № 5. С. 1069. (англоязычная версия: *Gnusin N.P., Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Illarionova V.M., Nefedova G.Z., Frejdlin Y.G.* // Zh. Prikl. Khim. 1980. V. 53. № 5. P. 1069. (in Russian)).
31. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 12. С. 1676. (англоязычная версия: *Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P.* // Sov. Electrochem. 1986. V. 22. № 12. P. 1573.)
32. *Strathmann H.* // Ion-Exchange Membrane Separation Processes: 1st edition. 2004. P. 89.
33. *Xu T.* // Resour. Conserv. Recycl. 2002. V. 37. P. 1.
34. *Kemperman A.J.B.* Ed., Handbook on Bipolar Membrane Technology, Twenty University Press, Enschede. 2000.
35. *Tanaka Y.* Ed., Ion exchange membranes, Fundamentals and Applications, second Ed., Elsevier Science. 2015. 531 p.
36. *Xu T.* // Desalination. 2001. V. 140. P. 247.
37. *Li Y., Shi S., Cao H., Wu X., Zhao Z., Wang L.* // Water Res. 2016. V. 89. P. 201.
38. *Pinacci P., Radaelli M.* // Desalination. 2002. V. 148. P. 177.
39. *Szczygiełda M., Prochaska K.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 536. P. 37.
40. *Lei C., Li Z., Gao Q., Fu R., Wang W., Li Q., Liu Zh.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 608. P. 118.
41. *Rottiers T., Van der Bruggen B., Pinoy L.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 54. P. 190.

42. Groot M., Rooij R., Bos A., Bargeman G. // J. Membr. Sci. 2011. V. 378. P. 415.
43. Parsi E.J. Pat. US № 4871431 // 1989. Appl. No.: 217905.
44. Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G. // Sep. Purif. Techn. 2008. V. 60. P. 86.
45. Liu K.J., Chlanda F.P., Nagasubramanian K. // J. Membr. Sci. 1978. V. 3. P. 57.
46. Kang M.-S., Moon S., Park Y.-I., Lee K.-H. // Sep. Sci. Technol. 2002. V. 37(8). P. 1789.
47. Tronc J.-S., Lamarche F., Makhlof J. // J. Agric. Food Chem. 1998. V. 46. P. 829.
48. Bazinet L., Lamarche F., Ippersiel D. // Trends Food Sci. Technol. 1998. V. 9. P. 107.
49. Vera E., Sandeaux J., Persin F., Pourcelly G., Dornier M., Ruales J. // J. Food Eng. 2007. V. 78. P. 1427.
50. Bazinet L., Lamarche F., Labrecque R., Ippersiel D. Effect of KCl and Soy Protein Concentrations on the Performance of Bipolar Membrane Electroacidification // J. Agric. Food Chem. 1997. V. 45. P. 2419.
51. Balster J., Punt I., Stamatialis D.F., Lammers H., Verver A.B., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2007. V. 303. P. 213.
52. Merkel A., Ashrafi A.M., Ečer J. // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 185.
53. MEGA Group; RALEX[®] electro separation membranes. Bipolar membranes RALEX[®] BM: roll/sheet | EDBM; <https://www.mega.cz/membranes/>.
54. Melnikov S., Kolot D., Nosova E., Zabolotskiy V. // J. Membr. Sci. 2018. V. 557. P. 1.
55. Limited Liability Company United Chemical Company "SHCHEKINOAZOT"; <http://n-azot.ru/product/heterogeneous-ion-exchange-membranes?lang=EN>.
56. ГОСТ 20298-74 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия (с Изменениями № 1–5). Официальное издание. М.: Издательство стандартов, 1991. С. 8. (англоязычная версия: GOST 20298-74 Smoly ionoobmennye. Kationity. Tekhnicheskie usloviya (s Izmeneniyami № 1–5). Oficial'noe izdanie. M.: Izdatel'stvo standartov, 1991. P. 8. (in Russian)).
57. ГОСТ 20301–74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия (с Изменениями № 1–5). Официальное издание. М.: Издательство стандартов, 1992. С. 9, 13. (англоязычная версия: GOST 20301-74 Ion-exchange resins. Anionity. Tekhnicheskie usloviya (s Izmeneniyami № 1–5). Oficial'noe izdanie. M.: Izdatel'stvo standartov, 1992. P. 9, 13. (in Russian)).
58. Пивоваров Н.Я., Голиков А.П., Гребень В.П. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 5. С. 582. (англоязычная версия: Pivovarov N.Ya., Golikov A.P., Greben V.P. // Rus. J. Electrochem. 1997. V. 33. № 5. P. 582. (in Russian)).
59. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. Владивосток: Дальнаука, 2001. 112 с. (англоязычная версия: Pivovarov N.Ya. Geterogennye ionoobmennye membrany v elektrodializnyh processah. Vladivostok: Dal'nauka, 2001. 112 s. (in Russian)).
60. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 4. С. 263. (англоязычная версия: Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 4. P. 231.)
61. Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I., Kovalev N.V., Karpenko, T.V. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 241. P. 116648.
62. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 6. С. 418. (англоязычная версия: Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskiy V.I. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 6. P. 391.)
63. Гребень В.П., Родзик И.Т. // Ионный обмен и хроматография. 1984. С. 158. (Greben' V.P., Rodzik I.T. // Ionnyu obmen i khromatografiya. 1984. P. 158. (in Russian)).

Bipolar Membrane with Phosphoric Acid Catalyst for the Water Molecules Dissociation Reaction: Preparation, Electrochemical Properties and Application

N. V. Kovalev¹, T. V. Karpenko¹, I. P. Averyanov¹, N. V. Sheldeshov¹, *, and V. I. Zabolotskiy¹

¹Kuban State University, Krasnodar, 149 Stavropol str., Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: sheld_nv@mail.ru

The bipolar heterogeneous membrane was obtained by applying a layer of phosphoric acid ion exchanger paste on a water-based wet rough cation exchange membrane, followed by drying and hot pressing with an anion exchange membrane. It is shown by the method of electrochemical impedance that the obtained membrane at a current density of 1.1 A/dm² has a bipolar overvoltage of 0.26 V. This is comparable to the overvoltage of the bipolar region of the industrial MB-3 membrane (0.29 V) and is much lower than the same value for industrial bipolar MB-1 membrane (2.86 V) and MB-2 membrane (8.04 V). The process of obtaining acid and sodium hydroxide from solutions of sodium chloride and sodium nitrate in an electrodialyzer with three-chamber elementary cells consisting of the obtained bipolar membrane and monopolar membranes Ralex CMH and Ralex AMH is investigated. Integral current efficiencies and productivities for acid and alkali are higher, and energy consumptions and contaminations of the produced acid and alkali solutions with salt ions are lower than when using the industrial MB-3 membrane.

Keywords: bipolar heterogeneous membrane, phosphoric acid catalyst, sodium hydroxide, hydrochloric acid, nitric acid, electrochemical impedance, electrodialysis with bipolar membranes