-

\_

## Том 12, номер 1, 2022

Поли(2,6-диметилфениленоксид-1,4) как полимер-полимерный нанокомпозит: механические и газотранспортные характеристики А. Ю. Алентьев, С. В. Чирков, Р. Ю. Никифоров, И. А. Левин, А. С. Кечекьян, П. А. Кечекьян, Н. А. Белов	3
Хронопотенциограммы послойно модифицированной катионообменной мембраны MK-40 с нанесенными слоями полиаллиламина и полистиролсульфоната натрия <i>К. А. Цыгурина, Е. В. Кириченко, К. А. Кириченко</i>	15
Изучение деградации перфторированной мембраны в процессе работы в водородном топливном элементе Д. С. Кудашова, Н. А. Кононенко, М. А. Бровкина, И. В. Фалина	29
Развитие электроконвекции у волнистой поверхности анионообменной мембраны в растворах хлорида и гидротартрата натрия О. А. Рыбалкина, И. А. Мороз, А. Д. Горобченко, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко	38
О влиянии растворителя и предварительной ультразвуковой обработки на свойства мембран Nafion®, полученных методом отливки <i>Е. Ю. Сафронова, Д. Ю. Воропаева, С. А. Новикова, А. Б. Ярославцев</i>	47
Использование бросового тепла системы охлаждения дизельной электростанции для опреснения морской воды методом мембранной дистилляции <i>М. М. Агамалиев, Д. А. Ахмедова, О. О. Алиева</i>	57
Исследование процесса получения диэтиламина из его соли методом биполярного электродиализа <i>Т. В. Карпенко, Н. В. Ковалев, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий</i>	69

# Contents

\_

\_

## Vol. 12, No. 1, 2022

\_

<ul> <li>Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) as a Polymer-Polymer Nanocomposite:</li> <li>Mechanical and Gas Transport Characteristics</li> <li>A. Yu. Alentiev, S. V. Chirkov, R. Yu. Nikiforov, I. A. Levin,</li> <li>A. S. Kechekyan, P. A. Kechekyan, and N. A. Belov</li> </ul>	3
Chronopotentiograms of MK-40 Cation Exchange Membrane Layer-by-Layer Modified with Polyallyla-Mine and Sodium Polystyrene Sulfonate K. A. Tsygurina, E. V. Kirichenko, and K. A. Kirichenko	15
<ul><li>Study of Perfluorinated Membrane Degradation During Operation</li><li>in Proton Exchange Membrane Fuel Cell</li><li>D. S. Kudashova, N. A. Kononenko, M. A. Brovkina, and I. V. Falina</li></ul>	29
<ul> <li>Development of Electroconvection at the Wavy Surface of an Anion-Exchange</li> <li>Membrane in Sodium Chloride and Hydrotartrate Solutions</li> <li>O. A. Rybalkina, I. A. Moroz, A. D. Gorobchenko,</li> <li>N. D. Pismenskaya, and V. V. Nikonenko</li> </ul>	38
On the Influence of the Solvent and Ultrasonic Treatment on the Properties of Cast Nafion® Membranes <i>E. Yu. Safronova, D. Yu. Voropaeva, S. A. Novikova, and A. B. Yaroslavtsev</i>	47
Using Waste Heat of Diesel Power Plant Cooling System for Seawater Desalination by Membrane Distillation <i>M. M. Agamaliyev, D. A. Ahmadova, and O. O. Aliyeva</i>	57
Investigation of the Process of Obtaining Diethylamine from Its Salt by Bipolar Electrodialysis <i>T. V. Karpenko, N. V. Kovalev, N. V. Sheldeshov, V. I. Zabolotsky</i>	69

УДК 541.6:66.071.6

## ПОЛИ(2,6-ДИМЕТИЛФЕНИЛЕНОКСИД-1,4) КАК ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЙ НАНОКОМПОЗИТ: МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

# © 2022 г. А. Ю. Алентьев<sup>а,</sup> \*, С. В. Чирков<sup>а</sup>, Р. Ю. Никифоров<sup>а</sup>, И. А. Левин<sup>а</sup>, А. С. Кечекьян<sup>b</sup>, П. А. Кечекьян<sup>b</sup>, Н. А. Белов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена трудового красного знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский пр., д. 29, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Профсоюзная ул., 70, Москва, 117393 Россия

> \*e-mail: Alentiev@ips.ac.ru Поступила в редакцию 17.09.2021 г. После доработки 05.10.2021 г. Принята к публикации 08.10.2021 г.

В работе проанализированы механические и газотранспортные характеристики пленок из двух образцов поли(2,6-диметилфениленоксида-1,4) с молекулярными массами 355 (ПФО-1) и 610 (ПФО-2) кДа. Методом рентгеновской дифракции показано, что исходные частично-кристаллические образцы ПФО-1 содержат только в-модификацию кристаллической фазы. а в пленках ПФО-2 присутствует также α-модификация кристаллической фазы. Фазовый состав исследуемых образцов существенным образом сказывается на изменении их механических и газотранспортных параметров при однородной двухосной деформации. По исследованным механическим и газотранспортным характеристикам частично-кристаллические образцы пленок ПФО можно считать полимер-полимерным нанокомпозитом с лисперсной низкоплотной высокопроницаемой нанокристаллической фазой, распределенной в аморфной матрице того же полимера. Неориентированная нанокристаллическая фаза ПФО при высоких степенях наполнения образует высокопроницаемый перколяционный кластер. При однородной двухосной деформации пленок нанокристаллическая фаза ПФО в В-модификации не подвергается существенным изменениям, в то время как нанокристаллическая фаза ПΦO в α-модификации ориентируется вдоль направления деформации, причем как механические, так и газоразделительные свойства такого композита резко отличаются от неориентированных образцов. Для неориентированных пленок ПФО-1 и ПФО-2 относительное удлинение не превышает 12%, тогда как для ориентированных пленок ПФО-2 на кривых напряжение-деформация появляются верхний и нижний прелел текучести, а относительное уллинение увеличивается до 217%. Снижение коэффициентов проницаемости и диффузии в ориентированных образцах ПФО-2 доказывает наличие и ориентацию  $\alpha$ -модификации кристаллической фазы ПФО.

Ключевые слова: поли-2.6-диметилфениленоксид, кристалличность, проницаемость, селективность, диффузия, двухосная деформация, механические свойства **DOI:** 10.1134/S2218117222010035

#### 1. ВВЕДЕНИЕ.

Одним из широко распространенных мембранных материалов является поли-2,6-диметилфениленоксид (ПФО), частично-кристаллический промышленный конструкционный термопласт (рис. 1). Температура стеклования этого полимера изменяется в интервале 206–230°С в зависимости от способа получения и молекулярной массы, температура плавления кристаллической фазы – от 240 до 280°С, температура переработки – в интервале 250–340°С в зависимости от способа переработки [1]. Этот полимер растворим в хлорированных и ароматических углеводородах, сероуглероде и др. Наиболее распространенным растворителем для получения пленок и мембран ПФО является хлороформ. Газоразделительные параметры пленок и мембран ПФО оказались весьма перспективны, поэтому с 80-х гг. ХХ в. [2] его активно исследуют как мембранный материал для газоразделения и первапорации. В настоящее время этот полимер применяется в коммерческих газоразделительных мембранах Parker (Parker Hannifin Corporation) для разделения воздуха [3].



Рис. 1. Химическая структура ПФО.

По данным работ 80-х гг., газопроницаемость кристаллической фазы ПФО сопоставима с газопроницаемостью аморфной фазы [2]. Однако по данным работы [4], газопроницаемость образцов частично-кристаллических пленок ПФО, полученных из хлороформа, существенно выше (табл. 1), чем полученных ранее [2, 5–9] и зависит только от степени кристалличности (C<sub>I</sub>). Как видно из табл. 1, данные, полученные в работах [2, 5–9] близки к результатам работы [4] для аморфных пленок и образцов с низкой степенью кристалличности. При степени кристалличности выше 60% плотность пленок начинает резко падать и расти свободный объем, что позволило оценить физикохимические свойства аморфной и кристаллической фаз (табл. 1). По данным работы [4], строение частично-кристаллических пленок ПФО можно считать дисперсией нанокристаллитов размером до 7 нм в аморфной матрице и аппроксимировать моделью Максвелла для mixed matrix membranes, (МММ) с переходным плотным межфазным слоем ("Rigid Amorphous Phase") полимера между кристаллитами и аморфной матрицей [10].

Начиная с 2012 г. в группе Гуэрра с сотр. [11–22] активно исследуется полиморфизм кристаллической фазы ПФО. Ими было установлено, что кристаллическая фаза ПФО может существовать в двух модификациях, при этом обе обладают меньшей плотностью, по сравнению с аморфной. Так, в работе [18] приводятся данные для плотности аморфной фазы 1.04 г/см<sup>3</sup>, а для α-и β-модификаций кристаллической фазы 0.93 и 0.95 г/см<sup>3</sup> соответственно. По данным РСА из работы [4], частично-кристаллические пленки ПФО, сформированные из хлороформа, характеризуются, в основном, В-модификацией кристаллической фазы, и оценки ее плотности (табл. 1) отличаются от данных, приведенных в работе [18]. Авторы обосновывают, что α-модификация кристаллической фазы формирует сплошной канал (открытую пористую структуру), образованный 4/3 спиралями цепей ПФО [18], аналогично синдиотактическому полистиролу [13], а β-модификация образована "изолированными" полостями (элементами свободного объема) [13, 18]. При одноосной ориентации в ПФО наблюдается новая у-модификация [20] с частичной потерей степени кристалличности полимера. Как правило, в группе Гуэрра с сотр. частично-кристаллические пленки ПФО получают из аморфной пленки выдерживанием в парах различных растворителей и последующим удалением остаточного растворителя ск-СО<sub>2</sub>. Так, в работах [14, 15] приведены данные по коэффициентам диффузии и растворимости CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [14, 15] и CH<sub>3</sub>OH [15] для пленок ПФО, полученных методом горячего прессования (аморфный ПФО), и выдер-

**Таблица 1.** Физико-химические и газоразделительные свойства пленок ПФО, полученных их хлороформа, по литературным данным

N⁰	C <sub>I</sub> , %	ρ, г/см <sup>3</sup>	FFV	P(O <sub>2</sub> ), Баррер*	$\alpha \left( O_2 / N_2 \right)$	Ссылка	
1		1.0674	18.3	13.8	4.6	[5]	
2	2.8	1.067	18.3	14.6	4.2	[6]	
3		1.0671-1.0699	18.1-18.3	15-22	3.8-4.2	[7]	
4		1.07	18.1	17	4.7	[8]	
5	37			12	4.6	[9]	
6	0	1.079	17.4	14.3	4.6	[4]	
7	31	1.076	17.6	21.4	4.2	[4]	
8	48	1.066	18.4	26	4.0	[4]	
9	60	1.051	19.5	44	3.7	[4]	
10	67	1.048	19.7	48	4.0	[4]	
11	70	1.036	20.7	59	3.7	[4]	
Корреляционная оценка свойств аморфной (А) и кристаллической (К) фаз							
А	0	1.08	17.3	16	4.4	[4]	
K	100	1.00	23.4	150	3.3	[4]	

\* – 1 Баррер =  $10^{-10}$  см<sup>3</sup> (н. у.) см/(см<sup>2</sup> с см рт. ст.).

жанных в парах растворителей (бензол и CCl<sub>4</sub>) для формирования частично-кристаллических образцов с преимущественным содержанием α-и β-модификаций. Низкоплотная кристаллическая фаза  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций по данным работ [14, 15] обладает большими коэффициентами диффузии и растворимости, а, следовательно, и коэффициентами проницаемости, что подтверждается данными работы [4]. Другим используемым в этой группе способом получения аморфной пленки ПФО является формирование пленок из хлороформа при температурах более 50°С. В работе [4] именно таким способом был получен аморфный образец пленки ПФО. В работах [21, 22] авторы показывают, что можно получить пленки ПФО с преимущественной α-модификацией кристаллической фазы и ее ориентацией параллельно или перпендикулярно поверхности пленки выдерживанием аморфной пленки ПФО в соответствующих растворителях. Доказательством этого являются экспериментальные коэффициенты диффузии тетрахлорэтилена в пленках

ПФО с преимущественной α-модификацией кристаллической фазы при ориентации каналов параллельно и перепендикулярно пленке, которые отличаются более чем на порядок [22].

Таким образом, от предыстории и пост-обработки частично-кристаллических пленок ПФО в значительной степени зависит упаковка и ориентация кристаллитов в пленке, что должно сказываться на ее газотранспортных характеристиках.

Одним из таких способов обработки является контролируемая двухосная однородная деформация пленок полимеров [23]. Так, в работах [24, 25] подробно исследованы изменения механических и газотранспортных характеристик аморфных полиэфиримидов при однородном двухосном растяжении. В работах [24, 25] показано, что однородная деформация может приводить к изменению характера разрушения пленки: от хрупкого разрушения к пластической деформации и к их упрочнению. В этих работах отмечается, что деформация приводит к уменьшению коэффициентов диффузии газов, что может объясняться увеличением плотности упаковки или ориентированием полимерных цепей в плотной части полимерной матрицы. При этом рост коэффициентов растворимости газов и уменьшение плотности деформированных пленок свидетельствуют об увеличении размера элементов свободного объема, или изменении их распределения по размерам. Анализируя механические характеристики пленок, авторами работ [24, 25] делается вывод, что деформационная обработка аморфных полимеров является способом регулирования упорядоченности их структуры и, как следствие, способом регулирования их газотранспортных характеристик. В работе [26], базируясь на этой особенности полиэфиримидов, рассчитывали

параметры упорядоченности упаковки в однородно деформированных пленках полиэфиримида. Наиболее упорядоченными, по данным работы [26], оказались пленки полиэфиримида при малых степенях деформации 4—5%.

Таким образом, в настоящей работе были исследованы механические и газотранспортные характеристики аморфных и частично-кристаллических пленок ПФО, свободных и однородно деформированных.

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали образцы ПФО, предоставленные НПО "Гелиймаш" и ранее использованные в работе [4]: ПФО-1 ( $M_w = 355 \text{ кДа}$ ) и ПФО-2 ( $M_w = 610 \text{ кДа}$ ). Из ПФО-1 в НПО "Гелиймаш" получают половолоконные мембраны для разделения воздуха.

В качестве растворителя применяли хлороформ марки х. ч.

#### Формирование пленок

Все пленки ПФО-1 и ПФО-2 толщиной 40— 50 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 ИК-спектроскопии в пленках, полученных таким образом, остаточный растворитель отсутствует [4].

Плотность полимерных пленок ( $\rho$ ) определяли при комнатной температуре 24 ± 2°С методом гидростатического взвешивания в изопропаноле. Долю свободного объема FFV расчитывали по методу Бонди: FFV = 1–1.3 V<sub>w</sub>/V<sub>sp</sub>, где V<sub>w</sub> – вандер-ваальсов объем мономерного звена, V<sub>sp</sub> = = M/ $\rho$  – удельный занятый объем полимера; М – молекулярная масса мономерного звена полимера.

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> для полученных свободных пленок получены интегральным барометрическим методом на термостатированной установке MKS Barotron с воздушным термостатом, для управления экспериментом использовалось программное обеспечение на основе "LabView". Эксперименты проводили при температуре 35°С и давлении над мембраной в интервале 0.7-0.9 бар. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на vровне ~ $10^{-6}$  бар, поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По кривой натекания газа через пленку ПЭИ в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости Р (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  $\theta$  (с): *D* =  $l^2/6\theta$ , где *l* – толщина пленки). Из-за малых времен запаздывания (менее 1 с), коэффициенты диффузии для гелия и водорода не определяли. 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 ( $\alpha^D = D_i/D_j$ ) для разных пар газов *i* и *j*. Экспериментальная ошибка измерения *P* составляла 5%, *D* – 10% и, соответственно, при расчете ошибка определения *S* составляла 15%,  $\alpha - 10\%$ ,  $\alpha^D - 20\%$ .

Исследования методом РСА пленок ПФО проводили на дифрактометре Rigaku, Япония. Экспериментальные дифрактограммы были получены с помощью рентгеновского источника с вращающимся медным анодом Rotaflex RU-200, режим работы источника 50 кВ-100 мА. Источник был оснащен горизонтальным широкоугольным гониометром Rigaku D/Max-RC и вторичным графитовым монохроматором (длина волны λ монохроматизированного излучения составляла 1.542 ангстрем). Диапазон измерения углов дифракции  $-3^{\circ}-40^{\circ}$  по 20, измерение велось в режиме непрерывного сканирования со скоростью 2 градуса/мин и шагом  $0.04^{\circ} \theta - 2\theta$  сканирование производили по схеме Брэгга-Брентано. Образцы пленок закрепляли на алюминиевых рамках, в этом случае сканирование вели в геометрии "на отражение". Следует отметить, что при использовавшейся длине волны рентгеновского излучения в геометрии на отражение пучок сканировал всю толщину пленки.

Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Fityk [27]: вычитали фон, затем дифрактограмму методом деконволюции аппроксимировали суммой нескольких гауссовских пиков. По угловому положению пика 20 по формуле Вульфа–Брэгга  $\lambda = 2d\sin\theta$  вычисляли межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$ . Степень кристалличности  $C_I$  образцов рассчитывали соласно

методу Руланда [28] по формуле  $C_I = \frac{A_{cr}}{A_{sum}}$ , где  $A_{cr}$  – сумма интегральных интенсивностей (площадей) пиков, соответствующих кристаллической фазе,  $A_{sum}$  – суммарная площадь всех пиков, которыми аппроксимировали дифрактограмму. Ошибка определения  $C_I$  составляла 3%. Размер кристаллитов  $D_{hkl}$  вдоль кристаллографического направления hkl для каждого кристаллического пика оценивали по формуле Шеррера (Scherrer equation)

tion):  $D_{hkl} = \frac{K\lambda}{FWHM\cos\theta_{hkl}}$ , где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, K = 0.94 – постоянная

рентгеновского излучения, K = 0.94 - постояннаяШеррера для сферических частиц, FWHM - ширина на полувысоте пика с угловым положением  $2\theta_{hkl}$ .

Контролируемую двухосную деформацию полученных образцов проводили на разработанной в ИСПМ РАН [23] оригинальной ячейке для деформации полимерных пленок в пластичной металлической матрице из сплава свинца и олова (рис. 2). Была осуществлена контролируемая двухосная деформация для пленок ПФО до степеней деформации 5 и 20%.

*Механические испытания* образцов полимерных пленок проводили при комнатной температуре для полосок шириной 3 мм со скоростью растяжения 2 мм/мин и расстоянием между зажимами 15 мм на установке Shimadzu Autograph AG-10kN.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Исследования пленок ПФО методом РСА

Дифрактограммы образцов пленок ПФО-1 и ПФО-2, в том числе, деформированных на 5 и на 20% представлены на рис. 3. Дифрактограммы образцов пленок ПФО обрабатывали аналогично работе [4]. Каждую дифрактограмму для пленки представляли в виде суммы семи гауссовских пиков, два из которых (с угловыми положениями около 14° и 23°) считали аморфными и учитывали при расчете степени кристалличности. Положения "кристаллических" дифракционных максимумов, рассчитанные размеры кристаллитов и степени кристалличности ( $C_I$ , %) для всех исследованных образцов приведены в табл. 2.

По виду дифракционных картин можно сделать вывод о том, что во всех образцах ПФО-1 (рис. 3*a*) присутствует нанокристаллическая фаза, ей соответствуют пики, характерные для  $\beta$ -модификации в нанокристаллических пленках ПФО, описанных в работах [18, 19]. Деформация пленки на 5% увеличивает степень кристалличности (табл. 2), тогда как деформация на 20% практически "возвращает" ее к значению, близкому для недеформированной пленки. Размер кристаллитов при деформации меняется незначительно (табл. 2).

Вид дифрактограмм образцов ПФО-2 (рис. 36) в области углов 3°–10° позволяет говорить о присутствии в пленках  $\alpha$ -модификации нанокристаллической фазы [18, 19]: относительная интенсивность пика на 4°–5° увеличена по сравнению с тем, что наблюдается на дифрактограммах образцов ПФО-1. Однако угловые положения остальных пиков соответствуют набору, характерному для  $\beta$ -модификации, поэтому в образцах ПФО-2, по-видимому, присутствует смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций кристаллической фазы. Размер кристаллитов при этом становится меньше, чем в образцах ПФО-1, примерно на 20–30% (табл. 2). При расчете степени кристалличности не учиты-



Плиты изготовлены из закаленной стали, с зеркально отполированными рабочими поверхностями. Каждая тефлоновая прокладка – два листа,

уложенные с взаимно перпендикулярной ориентацией.





**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов исходных и деформированных на 5 и 20% пленок ПФО-1 (*a*) и ПФО-2 (*b*). Пунктиром показаны угловые положения кристаллических пиков (табл. 2).

вали наличие второй полиморфной модификации, поскольку расчет соотношения содержания упомянутых выше модификаций фаз затрудняется перекрытием соответствующих им дифракционных пиков. При таком расчете степень кристалличности в образцах ПФО-2 существенно выше, чем в ПФО-1 (табл. 2). Деформация пленки на 5%, в отличие от ПФО-1, приводит к некоторому уменьшению степени кристалличности, хотя и в пределах ошибки определения. При росте деформации на 20% тенденция к снижению степени кристалличности очевидна. При этом

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ том 12 № 1 2022

#### АЛЕНТЬЕВ и др.

Образец	ПФО-1	ПФО-1 (5%)	ПФО-1 (20%)	ПФО-2	ПФО-2 (5%)	ПФО-2 (20%)
Угловые	5.18	4.96	5.21	4.84	4.59	4.99
положения	7.99	7.69	7.97	7.96	8.10	7.84
кристаллических	13.06	12.70	13.02	12.96	13.09	13.22
ПИКОВ	17.49	17.33	17.13	17.74	17.14	18.34
	22.38	21.66	21.78	22.23	22.10	22.38
Размер	6.9	6.1	6.6	5.6	5.8	4.3
кристаллитов, нм	4.2	4.2	4.4	3.9	4.2	3.1
	3.4	3.3	3.2	3.5	3.6	3.3
	3.2	2.5	2.6	3.0	2.1	7.4
	1.6	2.6	1.4	2.0	1.6	1.3
<i>C</i> <sub><i>I</i></sub> , %	48	62	53	64	62	57

**Таблица 2.** Набор угловых положений кристаллических пиков, размеры кристаллитов и степени кристалличности для исходной и деформированных на 5 и 20% для пленок ПФО-1 и ПФО-2

**Таблица 3.** Усредненные механические характеристики пленок ПФО-1 и ПФО-2, в том числе однородно деформированных на 5 и 20%

Образец	Отн. удлинение при разрыве, %	Максимальное напряжение при разрыве, МПа	Модуль упругости, ГПа
ПФО-1	$5.6 \pm 1.3$	$48.3\pm0.9$	$2.21\pm0.19$
ПФО-1 (5%)	$10.3 \pm 2.4$	$50.6 \pm 0.5$	$1.48\pm0.05$
ПФО-1 (20%)	$9.7\pm2.3$	$50.8 \pm 2.2$	$1.29\pm0.09$
ПФО-2	$15.2 \pm 2.1$	$52.0 \pm 1.9$	$1.10\pm0.05$
ПФО-2 (5%)	$114 \pm 89$	$46.5 \pm 2.4$	$0.98\pm0.06$
ПФО-2 (20%)	$217\pm150$	$52.8 \pm 3.2$	$0.91\pm0.14$

происходит рост размера кристаллитов, соответствующих пику на 18°, и снижение размера, соответствующего пику на 5° (табл. 2). Такое перераспределение размеров кристаллитов свидетельствует о переориентации кристаллической фазы, предположительно, α-модификации, в результате деформирования образца.

Также необходимо отметить, что вид дифрактограмм для двухосно деформированных образцов пленок ПФО отличается от картины, характерной для  $\gamma$ -модификации кристаллической фазы, которую обнаруживают в одноосно деформированных пленках ПФО [20]. В частности, не наблюдается характерного пика в районе диффузного гало на 13°-14°.

#### 3.2. Механические характеристики пленок

На рис. 4 приведены типичные кривые механических испытаний пленок ПФО-1 и ПФО-2, деформированных на 5 и 20%. Усредненные механические характеристики тех же образцов пленок ПФО объединены в табл. 3.

Пленки частично-кристаллического ПФО-1, деформированные и недеформированные, демонстрируют вынужденную эластическую де-

формацию без пределов текучести (рис. 4a) с небольшим 6-10% удлинением при разрыве (табл. 3). При этом для деформированных пленок наблюдается рост удлинения при разрыве примерно в 2 раза. Разрывная прочность пленок ПФО-1 при леформировании практически не изменяется, олнако с увеличением степени деформации заметно падает модуль упругости (табл. 3). Недеформированная пленка ПФО-2 (рис. 4б) также демонстрирует аналогичное поведение с небольшим 15% удлинением при разрыве (табл. 3). При 5% деформировании пленок ПФО-2 резко меняется характер деформационной кривой, деформация полимера становится пластической, с явно выраженными верхним и нижним пределами текучести (рис. 4б), резко растет удлинение при разрыве до 114% (табл. 3), относительно пленки ПФО-2 рост удлинения при разрыве происходит на 650%. При этом на 10% снижается и модуль упругости, что объяснимо возникновением дефектов при однородном деформировании. При 20% деформировании пленок ПФО-2 пластический характер деформации полимера с верхним и нижним пределами текучести не изменяется (рис. 46), возрастает и удлинение при разрыве до 217% (табл. 3), относительно пленки ПФО-2 рост удлинения при разрыве происходит на 1330%. При этом несколько



**Рис. 4.** Типичные кривые механических испытаний исходных и деформированных на 5 и 20% пленок ПФО-1 (*a*) и ПФО-2 (*b*).

снижается и модуль упругости, что опять же объяснимо увеличением количества дефектов при большей степени однородного деформирования. Тем не менее, разрывная прочность пленок  $\Pi \Phi O$ -2 при деформировании практически не изменяется и остается такой же, как и в пленках  $\Pi \Phi O$ -1 (табл. 3).

Возможно, такое поведение ПФО-2 можно объяснить наличием кристаллической  $\alpha$ -модификации (кроме  $\beta$ -модификации) в образцах пленок. По данным [18], кристаллическая  $\alpha$ -модификация отличается наличием непрерывных каналов и резкой асимметрией формы (вытянутой вдоль одной из осей). Возможно, однородная деформация пленок ПФО со смешанным фазовым составом приводит к ориентации кластеров  $\alpha$ -модификации вдоль направления деформации. Такая ориентированность кластеров  $\alpha$ -модификации в пленках приводит к пластической деформации вдоль направления ориентированных кластеров. В такого рода ориентированных пленках должен резко меняться и механизм проницаемости.

#### 3.3. Плотность, свободный объем и газотранспортные характеристики пленок

Данные по плотности, свободному объему, коэффициентам проницаемости газов и селективности газоразделения исследованных пленок ПФО приведены в табл. 4.

Для образцов пленок ПФО-1, деформированных и недеформированных, плотность и свободный объем близки к литературным данным по ПФО (табл. 1). Рост степени кристалличности при деформации пленок ПФО-1 незначительно влияет на плотность и больший свободный объем, однако проницаемость для всех газов растет с

Образец	C %	ρ,	EEV %			Р, Ба	ppp			Идеалы	ная селект	ивность
	C <sub>I</sub> , <i>1</i> 0	g/cm <sup>3</sup>	1°1° V, 70	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$CO_2/CH_4$	$H_2/N_2$
ПФО-1 [4]	48	1.066	18.4	89	141	26	6.5	128	11	4.0	12	21
ПФО-1 (5%) [4]	62	1.06	18.8	112	183	32	7.8	151	11	4.1	14	23
ПФО-1 (20%) [4]	53	1.071	18.0	92	142	21	5.2	95	6.9	4.0	14	27
ПФО-2	64	1.037	20.6	184	317	62	17	300	25	3.7	12	19
ПФО-2 (5%)	62	1.043	20.1	137	224	38	9.5	180	13	4.0	13	24
ПФО-2 (20%)	57	1.051	19.5	97	149	22	4.9	98	6.2	4.5	16	30

**Таблица 4.** Плотность, свободный объем, коэффициенты проницаемости газов и селективности газоразделения исследованных пленок ПФО

увеличением степени кристалличности. Для образцов пленок ПФО-2 с высокой степенью кристалличности и низкой плотностью деформация приводит к увеличению плотности и уменьшению степени кристалличности, свободного объема и резкому снижению газопроницаемости (табл. 4), при этом значимо растет и селективность газоразделения. В целом, данные по газопроницаемости подтверждают принципиальную разницу между деформацией образцов пленок ПФО-1 и ПФО-2, отмеченную выше при обсуждении данных механических испытаний и вызванную, по-видимому, наличием  $\alpha$ -модификации кристаллической фазы.

Интересно отметить, что величина коэффициентов проницаемости всех газов для всех исследованных частично-кристаллических образцов пленок ПФО с  $C_I > 48\%$  и с объемной долей кристаллической фазы более 50% по данным работы [4], оказывается линейно связана с величиной плотности (рис. 5) с высоким коэффициентом корреляции (0.97–0.99). На эту корреляцию попадает и недеформированный образец ПФО-2. Только деформированные образцы ПФО-2 явно выпадают из этой корреляции. Учитывая данные РСА и механических испытаний, можно считать, что для хаотически распределенных в пленке ПФО кристаллитов различных модификаций, начиная с определенной объемной доли, такая корреляция выполняется.

Такая ситуация может быть реализована для двухфазных систем только в случае параллельного независимого потока газа через две непрерывные фазы [29]:

$$P = P_{\rm a}\varphi_{\rm a} + P_{\rm c}\varphi_{\rm c} = P_{\rm a} + \varphi_{\rm c}(P_{\rm c} - P_{\rm a}), \qquad (1)$$

поскольку плотность образца также линейно связана с объемными долями кристаллической и аморфной фазы в образце:

$$\rho = \rho_a \phi_a + \rho_c \phi_c = \rho_a + \phi_c (\rho_c - \rho_a). \tag{2}$$

Если принять гипотезу о существовании параллельных независимых потоков газа через две фазы (рис. 5), следует вывод о существовании взаимонепрерывных аморфной и кристаллической фазах в этих образцах ПФО. Косвенным подтверждением такой возможности являются исследования группы Гуэрра с сотр. [11–22], которые в своих работах направленно формируют непрерывную кристаллическую фазу ПФО. С другой стороны, еще в работе 70-х гг. [30] на основе экс-



**Рис. 5.** Связь плотности и коэффициентов проницаемости кислорода (*a*) и углекислого газа ( $\delta$ ) для исследованных образцов ПФО. Ромбы на рисунках – данные работы [4] (закрашенные – для образцов с  $C_I > 48\%$ , пустые – для аморфного образца и для образца с  $C_I = 31\%$ ), круги – данные, полученные в настоящей работе.

Образен	C. %	$0 \pi/\alpha x^3$	FFV %	L	<b>)</b> × 10	<sup>8</sup> , см <sup>2</sup>	/c	$\alpha^{D}$	$= D_i/D_j$	$S \times 10^3$ ,	см <sup>3</sup> (STP)	)/(см <sup>3</sup> см	ирт. ст.)
Obpused	07,70	р, г/см	11 , 70	<b>O</b> <sub>2</sub>	$N_2$	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$CO_2/CH_4$	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	$\begin{array}{c c} & \text{CM pT. ct.} \\ \hline \end{array} \\ \hline $ \\ \hline \bigg \\ \hline \end{array}  \\ \hline  \\ \hline  \\ \hline  \\ \hline \end{array} \\ \hline  \\ \hline  \\ \hline \end{array} \\ \hline  \\ \hline  \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array} \\ \\ \hline \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array}  \\ \hline  \\  \\ \hline \end{array} \\ \\ \\ \hline \end{array}  \\ \hline  \\ \hline  \\ \hline  \\ \\ \end{array} \\ \hline  \\ \hline  \\ \hline  \\  \\  \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\  \\  \\  \\
ПФО-1 [4]	48	1.066	18.4	22	7.6	12	2.8	2.9	4.3	12	8.6	110	39
ПФО-1 (5%) [4]	62	1.06	18.8	21	7.1	12	2.4	3.0	5.0	15	11	130	46
ПФО-1 (20%) [4]	53	1.071	18.0	17	5.9	8.7	1.9	2.8	4.6	12	8.8	110	36
ПФО-2	64	1.037	20.6	37	13	24	4.9	2.9	4.8	17	13	130	51
ПФО-2 (5%)	62	1.043	20.1	25	7.8	15	2.8	3.1	5.4	15	12	120	48
ПФО-2 (20%)	57	1.051	19.5	16	4.8	8.9	1.6	3.3	5.6	14	10	110	39
ПФО-1 [4]	0	1.079	17.4	18	6.4	9.1	1.9	3.0	4.8	7.4	4.8	71	22
аморфный													

**Таблица 5.** Эффективные коэффициенты диффузии и растворимости газов, селективности диффузии для исследованных пленок ПФО

периментальных данных структуру ПФО авторы определяют как сэндвич из непрерывных аморфной и кристаллической фаз. Наконец, если принять во внимание модели для наполненных композитов МММ [10], можно предполагать, что начиная с некоторой объемной доли (не менее 50%) кристаллиты, как дисперсная фаза, образуют бесконечный перколяционный кластер. В этом случае как раз и должны реализовываться параллельные независимые потоки через такой перколяционный кластер и непрерывную полимерную матрицу.

Если учесть возможное ориентирование кристаллитов  $\alpha$ -модификации параллельно поверхности пленки (вдоль оси деформирования) для двухосно ориентированных образцов ПФО-2, то можно предположить, что перколяционный кластер в них разрушается.

Если предположить, что в недеформированной пленке ПФО-2 имеются взаимонепрерывные неориентированные фазы с параллельными потоками газа по фазам, то точка (Р(О2) и плотность) для этого образца ложится на соответствующую линейную корреляцию, изображенную на рис. 5. Когда непрерывные каналы кристаллической α-модификации ориентированы вдоль поверхности пленки и перпендикулярно потоку газа, лимитирующей стадией газопереноса должна стать низкопроницаемая аморфная фаза и, соответственно, результирующий коэффициент проницаемости снижается, несмотря на увеличение степени кристалличности. Если предположить, что в случае 20% однородного деформирования пленки ПФО все кластеры α-модификации ориентированы перпендикулярно потоку газа, пренебречь влиянием на поток газа кристаллитов βмодификации и предположить плотность и проницаемость кристаллической α-модификации примерно равной плотности и проницаемости βмодификации, тогда можно рассчитать коэффициент проницаемости аморфной фазы, исходя из степени кристалличности и, соответственно, объемной доли кристаллической фазы по формуле для последовательного сопряжения потоков газа [29], т.е. для ламинатных структур:

$$1/P = \phi_{\rm c}/P_{\rm c} + \phi_{\rm a}/P_{\rm a}.$$
 (3)

Так, например, для кислорода  $P_c = 150$  Баррер (табл. 1), и по данным табл. 4 получаем значение для кислорода  $P_a = 8$  Баррер. Это значение близко к верхней оценке проницаемости для кислорода переходного плотного межфазного слоя полимера между кристаллитами и аморфной матрицей P = 9 Баррер [4].

Следовательно, предположения, связанные с ориентацией кристаллитов α-модификации в однородно деформированных пленках ПФО-2, не лишены оснований.

Данные по эффективным коэффициентам диффузии и растворимости газов, а также селективности диффузии для исследованных пленок ПФО приведены в табл. 5.

Для всех образцов пленок ПФО, деформированных и недеформированных, эффективные коэффициенты диффузии и растворимости для всех газов растут с увеличением свободного объема. Однако если при деформации пленок ПФО-1 не наблюдается значимых изменений селективности диффузии, то при деформации образцов пленок ПФО-2 значимо растет и селективность диффузии. Рост селективности диффузии, по данным работ [26, 31], свидетельствует об упорядочении упаковки цепей в аморфных полимерах. По-видимому, деформация пленок ПФО-2 приводит к упорядочению аморфной части полимерной матрицы, что возможно по данным механических испытаний и вызвано, по-видимому, ориентацией доменов α-модификации кристаллической фазы. Более того, эффективные коэффициенты диффузии газов в пленке ПФО-2, деформированной на 20%, близки к таковым в аморфном ПФО (табл. 5). По данным работы [22], в пленке ПФО с ориен-



**Рис. 6.** Связь плотности и коэффициентов диффузии (*a*) и растворимости ( $\delta$ ) кислорода для исследованных образцов ПФО. Ромбы на рисунках – данные работы [4] (закрашенные – для образцов с  $C_I > 48\%$ , пустые – для аморфного образца и для образца с с  $C_I = 31\%$ ), круги – данные, полученные в настоящей работе.

тированными "каналами" α-модификации параллельно поверхности пленки коэффициенты диффузии тетрахлорэтилена равны коэффициентам диффузии в аморфном ПФО. Таким образом, величины эффективных коэффициентов диффузии газов в пленке ПФО-2, деформированной на 20%, подтверждают как наличие α-модификации кристаллической фазы, так и ориентацию кристаллических доменов параллельно поверхности пленки при однородной двухосной деформации.

В случае реализации параллельных независимых потоков газа через аморфную и кристаллическую фазы значения D и S также должны линейно зависеть от объемной доли кристаллической фазы и, соответственно, от плотности частичнокристаллических пленок ПФО. Аналогичная модель выполняется в случае образования взаимопроникающей гироидной структуры в блоксополимерах при определенной объемной доли блоков [32]. Такие линейные зависимости D и Sот плотности наблюдаются с достаточно высокими коэффициентами корреляции, выше 0.85 (рис. 6).

Для коэффициентов диффузии наблюдается та же закономерность, что и для коэффициентов проницаемости, т.е. на линейную корреляцию попадают образцы с объемной долей кристаллической фазы, хаотически распределенной в аморфной матрице. Упорядоченные деформированные образцы ПФО-2 также выпадают из этих корреляций. Для коэффициентов растворимости, в сущности, из этих линейных корреляций выпадает только аморфный ПФО (табл. 5, рис. 6). По-видимому, для растворимости газов имеет преобладающее значение только объем внутренней полости низкоплотных кристаллитов, а не их распределение в аморфной матрице.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совместный анализ данных PCA, механических и газотранспортных характеристик образцов пленок ПФО показывает:

1. Частично-кристаллические образцы пленок ПФО можно идентифицировать как полимер-полимерный нанокомпозит с дисперсной низкоплотной высокопроницаемой нанокристаллической фазой, распределенной в аморфной матрице того же полимера.

2. Нанокристаллическая фаза ПФО в β-модификации при высоких степенях наполнения образует высокопроницаемый перколяционный кластер, при этом деформационное ориентирование такого рода композита не приводит к существенным изменениям свойств образцов.

3. Неориентированная нанокристаллическая фаза ПФО в α-модификации при высоких степенях наполнения также образует высокопроницаемый перколяционный кластер.

4. При деформации нанокристаллическая фаза ПФО в α-модификации ориентируется вдоль направления деформации, причем как механические, так и газоразделительные свойства такого композита резко отличаются от неориентированных образцов.

5. По-видимому, нанокристаллическая фаза ПФО в α-модификации действительно является непрерывным каналом, поэтому ориентирование (в том числе и деформационное) таких кристаллитов вдоль оси деформации (перпендикулярно поверхности пленки) может привести к созданию высокопроницаемых и высокоупорядоченных полимерных мембран из ПФО.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00614.

#### 13

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Михайлин Ю.А*. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. Санкт-Петербург: Профессия, 2006. 624 с.
- 2. *Chowdhury G.G., Kruczek B., Matsuura T.* Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes: Gas, Vapor and Liquid Separation. Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes. 2001. 334 c.
- 3. Membrane modules for nitrogen and oxygen generator systems. Technology Overview. — Каталог K3.1.333 Parker Filtration & Separation B.V., https://www.parker.com/Literature/Hiross%20Zander%20Division/PDF%20Files/PIS/K3.1.333\_Technology\_overv iew\_membrane\_modules\_for\_nitrogen\_and\_oxygen-\_systems\_EN.pdf
- Alentiev A.Y., Levin I.S., Buzin M.I., Belov N.A., Nikiforov R.Y., Chirkov S.V., Blagodatskikh I.V., Kechekyan A.S., Kechekyan P.A., Bekeshev V.G., Ryzhikh V.E., Yampolskii Yu.P. // Polymer. 2021. V. 226. P. 123804.
- Assogna A., Perego G., Roggero A., Sisto R., Valentini C. // J. Membr. Sci. 1992. V. 71(1–2). P. 97.
- Aguilar-Vega M., Paul D.R. // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 1993. V. 31(11). P. 1577.
- Polotskaya C.A., Agranova S.A., Gazdina V., Kuznetsov Y.P., Nesterov V.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. P. 2215.
- Wright C.T., Paul D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67(5). P. 875.
- Alentiev A., Drioli E., Gokzhaev M., Golemme G., Ilinich O., Lapkin A., Volkov V., Yampolskii Y. // J. Membr. Sci. 1998. V. 138(1). P. 99.
- Moore T.T., Koros W.J. // J. Mol. Struct. 2005. V. 739(1-3). P. 87.
- Daniel C., Longo S., Fasano G., Vitillo J.G., Guerra G. // Chem. Mater. 2011. V. 23(13). P. 3195.
- 12. Tarallo O., Petraccone V., Daniel C., Fasano G., Rizzo P., Guerra G. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22(23). P. 11672.
- Guerra G., Daniel C., Rizzo P., Tarallo O. // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 2012. V. 50(5). P. 305.
- Galizia M., Daniel C., Fasano G., Guerra G., Mensitieri G. // Macromolecules. 2012. V. 45(8). P. 3604.

- 15. *Galizia M., Daniel C., Guerra G., Mensitieri G. //* J. Membr. Sci. 2013. V. 443. P. 100.
- Daniel C., Zhovner D., Guerra G. // Macromolecules. 2013. V. 46(2). P. 449.
- 17. *Rizzo P., Gallo C., Vitale V., Tarallo O., Guerra G. //* Polymer. 2019. V. 167. P. 193.
- Nagendra B., Cozzolino A., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., Auriemma F., De Rosa C., D'Alterio M.C., Tarallo O., Nuzzo A. // Macromolecules. 2019. V. 52(24). P. 9646.
- 19. Nagendra B., Cozzolino A., Golla M., Daniel C., Rizzo P., Guerra G. // Polymer. 2020. V. 187. P. 122083.
- Golla M., Nagendra B., Rizzo P., Daniel C., Ruiz de Ballesteros O., Guerra G. // Macromolecules. 2020. V. 53(6). P. 2287.
- 21. Nagendra B., Rizzo P., Daniel C., Guerra G. // Macromolecules. 2021. V. 54(13). P. 6605.
- 22. Daniel C., Rizzo P., Nagendra B., Cozzolino A., Guerra G. // Polymer. 2021. V. 229. P. 124005.
- Кечекьян А.С., Михайлик Е.С., Монахова К.З., Куркин Т.С., Гриценко О.Т., Бешенко М.А., Озерин А.Н. // Доклады АН. 2013. Т. 449. № 3. С. 94.
- 24. Чирков С.В., Кечекьян А.С., Белов Н.А., Антонов С.В., Алентьев А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 427.
- Чирков С.В., Белов Н.А., Антонов С.В., Алентьев А.Ю., Кечекьян А.С. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 12. С. 54.
- Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2018. V. 547. P. 99.
- 27. *Wojdyr M.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. T. 43(5). P. 1126.
- 28. *Ruland W.* // Acta Crystallographica. 1961. V. 14(11). P. 1180.
- 29. Paul D.R., Newman S. (Eds.), Polymer blends. N.Y.: Academic Press, 1978. 501 p.
- Wenig W., Hammel R., MacKnight W.J., Karasz F.E. // Macromolecules. 1976. V. 9(2). P. 253.
- 31. Алентьев А.Ю., Рыжих В.Е., Белов Н.А. // Высокомол. Соед. Серия С. 2020. Т. 62. № 2. С. 245.
- 32. Beckman I.N., Teplyakov V.V. // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. V. 222. P. 70.

### Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) as a Polymer-Polymer Nanocomposite: Mechanical and Gas Transport Characteristics

A. Yu. Alentiev<sup>1, \*</sup>, S. V. Chirkov<sup>1</sup>, R. Yu. Nikiforov<sup>1</sup>, I. A. Levin<sup>1</sup>, A. S. Kechekyan<sup>2</sup>, P. A. Kechekyan<sup>2</sup>, and N. A. Belov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Symthesis, RAS, Leninskiy prospect, 29, Moscow, 119991 Russia <sup>2</sup>Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, RAS, Profsouznaya ulitsa, 70, Moscow, 117393 Russia \*e-mail: Alentiev@ips.ac.ru

This work analyses mechanical and gas transport characteristics of films prepared from two samples of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with molecular masses of 355 (PPO-1) and 610 (PPO-2) kDa. It was shown using X-ray diffraction method that virgin semi-crystalline PPO-1 samples contain only  $\beta$ -modification of the crystalline phase, and PPO-2 films also include  $\alpha$ -modification of the crystalline phase. Phase

#### АЛЕНТЬЕВ и др.

composition of the samples under investigation significantly affects their mechanical and gas transport properties when uniform biaxial deformation is performed. Judging by the measured mechanical and gas transport parameters, semi-crystalline PPO films may be considered polymer-polymer nanocomposite with dispersion low-density highly permeable nanocrystalline phase distributed in the amorphous matrix of the same polymer. Non-oriented nanocrystalline phase of PPO forms highly permeable percolation cluster at high concentration. Uniform biaxial deformation of the films does not lead to  $\beta$ -modification of nanocrystalline PPO changes, while PPO nanocrystalline phase of  $\alpha$ -modification aligns along the deformation direction. As a result both mechanical and gas transport properties of the composite drastically differ between oriented and non-oriented samples. Percentage elongation for non-oriented PPO-1 and PPO-2 films was not exceeding 12%, while for oriented PPO-2 films higher and lower yield points are observed in stress-strain curves and percentage elongation increases to 217%. Gas diffusion and permeability coefficients reduction for the oriented samples of PPO-2 demonstrates the presence and aligning of  $\alpha$ -modification of PPO crystalline phase.

**Keywords:** poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), crystallinity, permeability, selectivity, diffusion, biaxial deformation, mechanical properties

УДК 66.081.6

## ХРОНОПОТЕНЦИОГРАММЫ ПОСЛОЙНО МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МК-40 С НАНЕСЕННЫМИ СЛОЯМИ ПОЛИАЛЛИЛАМИНА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

© 2022 г. К. А. Цыгурина<sup>*a*, \*</sup>, Е. В. Кириченко<sup>*b*, \*\*</sup>, К. А. Кириченко<sup>*a*, \*\*\*</sup>

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, Россия

<sup>b</sup>Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина, ул. Калинина, 13, Краснодар, Россия

\*e-mail: kseniya\_alx@mail.ru \*\*e-mail: lbcs@yandex.ru \*\*\*e-mail: ksenia8kirichenko@gmail.com Поступила в редакцию 15.06.2021 г. После доработки 10.09.2021 г. Принята к публикации 08.10.2021 г.

Послойная адсорбция полиэлектролитов с чередующимися знаками зарядов полярных групп позволяет создавать функциональные покрытия для повышения специфической селективности ионообменных мембран по отношению к однозарядным противоионам. В данной работе проанализированы хронопотенциограммы гетерогенных ионообменных мембран МК-40, послойно модифицированных полиаллиламином и полистиролсульфонатом натрия. Показано, что использование метода хронопотенциометрии позволяет обнаружить более выраженное второе переходное время, снижение стационарного скачка потенциала и увеличение амплитуды осцилляций скачка потенциала на стационарных участках хронопотенциограмм модифицированных мембран, что указывает на различия в переносе противоионов в случае исходной и модифицированных мембран, которые можно отнести к "расширению ворот воронки" для вхождения линий тока в гетерогенную мембрану после нанесения гомогенизирующего слоя и к усилению развития электроконвекции. Увеличение количества модифицирующих слоев с двух до пяти не приводит к существенным изменениям в форме хронопотенциограмм.

Ключевые слова: электродиализ, ионообменная мембрана, хронопотенциограмма, послойная адсорбция, переходное время

DOI: 10.1134/S2218117222010084

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Послойное нанесение полиэлектролитов перспективный метод создания функциональных покрытий, который рассматривается в том числе для создания ионпроводящих материалов, предназначенных для селективного извлечения однозарядных ионов из смесей [1–3]. Такие покрытия наносят на ионообменные [3] и фильтрационные [4, 5] мембраны для увеличения их специфической селективности или создают эту селективность с использованием таких подложек, как оксид алюминия [6]. Наиболее широко распространенным методом формирования селективного слоя является поочередная адсорбция из растворов полимеров, содержащих положительно и отрицательно заряженные полярные группы, закрепление которых осуществляется благодаря электростатическим взаимодействиям этих групп. В обзоре [7] приведены примеры формирования многослойных структур благодаря образованию

водородных связей, а также использование координационных, хиральных, π-стэкинг и других взаимодействий. В качестве поликатионов обычно выбирают полиэтиленимин [3] или полиаллиламин и его гидрохлорид [6, 8], реже — такие материалы, как полидиаллилдиметиламмония хлорид [5], хитозан [4], в качестве полианионов — полистиролсульфонаты [3, 5, 6, 8] и реже полиакрилаты [4].

Получаемые покрытия демонстрируют высокую специфическую селективность по отношению к однозарядным ионам, однако существуют нерешенные вопросы, связанные с их другими электрохимическими свойствами. Так, отмечается повышение электрического сопротивления модифицированных мембран [9] и снижение предельного тока противоионов соли. Примером может являться работа [10], в которой создание специфической селективности по отношению к однозарядным ионам, превышающей 1000, сопровождалось снижением переноса противоионом соли в несколько раз.

Поскольку нанесение дополнительных слоев полиэлектролитов для создания высокой специфической селективности покрытия сопровождается проявлением побочной реакции генерации ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> и ростом электрического сопротивления модифицированных мембран, возникает вопрос оптимизации электрохимических свойств путем варьирования числа слоев. Недавний обзор [11] указывает, что существуют свидетельства о том, что основную роль играет нанесение первого бислоя, хотя специфическая селективность продолжает увеличиваться вплоть до десяти нанесенных бислоев. Сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования показывает [12], что нанесение последующих слоев может быть нецелесообразно, поскольку оно приводит к нарушению структуры внутренних слоев и не вызывает повышения селективности.

В предыдущем исследовании [13] авторов представляемой работы были проанализированы хронопотенциограммы гетерогенной катионообменной мембраны, молифицированной адсорбированным слоем полиэтиленимина (ПЭИ), и показано начальное блокирование переноса ионов созданной биполярной границей, повышение электрического сопротивления, проявляющееся в росте квазистационарного скачка потенциала, и усиление генерации ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>. На сообшаемом в представляемой статье этапе исследования целью являлось установление изменений в процессе формирования концентрационных профилей и в переносе ионов, возникающих в результате адсорбции первого и последующих модифицирующих слоев по сравнению с исходной мембраной. Для этого была выполнена смена модификатора на более перспективный (по результатам анализа вольтамперных характеристик [14]) полиаллиламин (ПАА), изготовлена серия мембран на основе той же мембраны-подложки, послойно модифицированной полиаллиламином и полистиролсульфонатом натрия, и были зарегистрированы и проанализированы хронопотенциограммы и разности рН между выходом и входом в канал обессоливания.

#### 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

#### 2.1. Модификация мембран

Как и в предыдущих работах, в качестве подложки для создания послойно модифицированных мембран была взята коммерческая катионообменная мембрана МК-40, произведенная ОАО "Щекиноазот". Процедура модификации состояла из следующих шагов, коротко проиллюстрированных схемой на рис. 1: 1) Подготовка к модификации: разрезание листа на образцы по размеру ячейки, солевая подготовка мембраны и уравновешивание с 0.02 М раствором NaCl или 0.01 М раствором CaCl<sub>2</sub>. Два фрагмента мембраны, которые не подвергались модифицированию и были оставлены в качестве образцов сравнения, обозначены как MK-40.

2) Закрепление фрагментов мембраны внутри чашек Петри с помощью клейкой ленты, нанесение 0.5 мл 7.2% дисперсии перфторированного сульфокатионита ЛФ-4СК в изопропиловом спирте (производства ООО "Пластполимер", изначально полиэлектролит находился в H<sup>+</sup> форме, заявленная эквивалентная масса 950 г/моль) на свободную поверхность мембраны площадью не менее 2 × 2 см<sup>2</sup>, испарение растворителя в течение 30 мин и формирование пленки ЛФ-4СК. Подготовленная таким образом мембрана обозначена как MK-40 + 1.

3) Погружение образцов на 30 мин в водный раствор полиаллиламина (приобретен у Sigma-Aldrich в виде 30% водного раствора, заявленная производителем средняя молекулярная масса составляет 70000 г/моль) концентрацией 1 г/л для адсорбции полимера. После последующей промывки образцов дистиллированной водой, часть из них была возвращена в 0.02 М раствор NaCl или 0.01 М раствор CaCl<sub>2</sub>, такие образцы обозначены как MK-40 + 2. Остальные образцы были далее модифицированы.

4) Погружение образцов на 30 мин в раствор полистиролсульфоната натрия (приобретен у Sigma-Aldrich в виде 20% водного раствора, заявленная производителем средняя молекулярная масса составляет 15000 г/моль) концентрацией 1 г/л для адсорбции полимера. После этого образцы были промыты дистиллированной водой, часть из них была возвращена в растворы солей, такие образцы были обозначены как МК-40 + 3. Остальные образцы были далее модифицированы.

5) Шаг, аналогичный шагу 3. Созданы образцы МК-40 + 4, часть образцов модифицирована далее.

6) Последний шаг модификации, аналогичный шагу 4, созданы образцы МК-40 + 5.

#### 2.2. Регистрация хронопотенциограмм

Хронопотенциограммы исходных и модифицированных образцов регистрировали с помощью проточной четырехкамерной ячейки. Помимо исследуемой мембраны, мембранный пакет ячейки включал в себя две вспомогательные мембраны: сульфокатионитовую МК-40 и МА-41, содержащую вторичные и третичные амины и четвертичные аммониевые основания, (обе мембраны произведены ОАО "Щекиноазот"), предотвращающие попадание продуктов реакций, образующихся на поляризующих электродах, в растворы, цирку-



Рис. 1. Упрощенная схема, изображающая последовательность нанесения модифицирующих слоев для создания исследованных образцов.

лирующие вокруг исследуемой мембраны. Скачок потенциала регистрировали с использованием двух капилляров Луггина—Габера, концы которых были расположены по обе стороны от геометрического центра мембраны на расстоянии приблизительно 1 мм от ее поверхности. Площадь поляризуемых поверхностей мембраны составляла  $2 \times 2$  см<sup>2</sup>, межмембранное расстояние равнялось 0.65 см, скорость протока раствора составляла 0.36 см/с. Рабочими растворами явля-

лись, в зависимости от эксперимента, 0.02 M раствор NaCl либо 0.01 M раствор CaCl<sub>2</sub>. В емкости, из которой подавался раствор, и на выходе из камеры обессоливания ячейки регистрировали значения pH раствора.

В рамках данного этапа были зарегистрированы хронопотенциограммы мембран МК-40, МК-40 + 2, МК-40 + 3, МК-40 + 4 и МК-40 + 5. Для сравнения в статье используются также опубликованные нами ранее [13] данные, полученные для мембран MK-40 + 1 (т.е. мембраны MK-40 с нанесенным методом полива слоем ЛФ-4СК) с использованием экспериментальной установки другой конфигурации. Чтобы иметь возможность сравнивать хронопотенциограммы, зарегистрированные с помощью геометрически различающихся установок и для растворов разных солей, плотность тока, при которых регистрировали хронопотенциограммы, нормировали на теоретический предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека [15], полученному с использованием конвективно-диффузионной модели для монополярной немодифицированной ионообменной мембраны с гомогенной проводящей электрический ток поверхностью.

$$i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1.47 \frac{FDz_1c_1}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 V}{LD}\right)^{1/3},$$

где F – постоянная Фарадея; D – коэффициент диффузии электролита в растворе,  $z_1$  – зарядовое число противоиона,  $c_1$  – молярная концентрация противоиона в ядре раствора (произведение  $z_1c_1$ является эквивалентной концентрацией противоионов, в исследуемом случае  $z_1c_1(Na^+) =$  $= z_1c_1(1/2Ca^{2+}) = 0.02$  М); h – межмембранное расстояние;  $T_1$  и  $t_1$  –числа переноса противоиона внутри мембраны и в растворе соответственно (поскольку в разбавленных растворах мембрана высокоселективна по отношению к противоионам, при расчете  $T_1$  принято равным единице); V – средняя линейная скорость течения раствора через камеру обессоливания; L – длина камеры обессоливания.

Регистрацию хронопотенциограмм проводили при том же наборе отношений задаваемого предельного тока к теоретическому предельному току, что и в предыдущей работе [13], а именно: 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75. Ранее [14] было показано, что экспериментальные предельные токи модифицированных мембран (найденные методом пересечения касательных к начальному участку и наклонному плато вольтамперных характеристик), близки к предельному току, рассчитанному по уравнению Левека.

Каждая хронопотенциограмма состояла из трех участков: на первом,  $\tau_1$ , длившемся 105 с, задаваемый ток был равен нулю, а интервал между регистрациями потенциала составлял 0.5 с. На втором,  $\tau_2$ , длившемся 600 с, задавался поляризующий ток, а интервал между регистрациями потенциала сокращали до 0.1 с. На третьем,  $\tau_3$ , длившемся 60 с, задаваемый ток снова становился равным нулю, а интервал между регистрациями потенциала снова возрастал до 0.5 с.

Для анализа хронопотенциограмм определены параметры, часть из которых описана в недавнем обзоре [16]. Чтобы вычленить омический скачок потенциала мембраны из суммарного скачка потенциала, регистрируемого между капиллярами Луггина, был проведен "холостой" эксперимент. Исследуемую мембрану вынули из ячейки и измеренные при тех же плотностях тока скачки потенциала (которые определялись только слоем электролита: NaCl или CaCl<sub>2</sub>) вычли из хронопотенциограмм, полученных в системе "исследуемая мембрана—электролит". При этом стало возможным оценить омический скачок потенциала через мембрану  $\Delta \phi_{\Omega m}$ :

$$\Delta \varphi_{\Omega m} = \Delta \varphi_{\Omega} - \Delta \varphi_{\Omega s}$$

где  $\Delta \phi_{\Omega}$  — начальный скачок потенциала в эксперименте с установленной мембраной,  $\Delta \phi_{\Omega s}$  — начальный скачок потенциала в "холостом" эксперименте.

Для исследования влияния концентрационной поляризации и ее сопряженных эффектов на скачок потенциала из измеряемого скачка потенциала хронопотенциограмм вычитают начальный скачок потенциала, получая таким образом редуцированный скачок потенциала Δφ':

$$\Delta \varphi' = \Delta \varphi_m - \Delta \varphi_\Omega,$$

где  $\Delta \phi_m$  – измеряемый скачок потенциала.

Для определения прироста толщины, происходящего после нанесения каждого слоя, толщины мембран измеряли с помощью микрометра и вычитали из значения, полученные для последующей мембраны в серии, значение, полученное для предыдущей мембраны:

$$\Delta d = d_{\rm MK-40+(N+1)} - d_{\rm MK-40+N}.$$

Прирост сопротивления мембран при последовательном нанесении модифицирующих слоев был рассчитан по уравнению:

$$\Delta R_L = \left( \Delta \varphi_{\Omega m \,\mathrm{MK-40+(N+1)}} - \Delta \varphi_{\Omega m \,\mathrm{MK-40+N}} \right) / \Delta d$$

и затем усреднен для всех исследованных токов.

Для оценки интенсивности генерации ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> рассчитывали максимальную разность рН между выходом и входом в канал обессоливания:

$$\max \Delta pH = \max (pH_{out} - pH_{in}).$$

Из экспериментальных данных переходное время определяли, находя максимум на хронопотенциограмме, представленной в дифференциальной форме ( $\partial \Delta \varphi / \partial t$  от *t*). Экспериментально определяемое переходное время сравнивали с теоретическим, рассчитанным для гомогенной мембраны и электродиффузионного переноса ионов по уравнению Санда [17]:

$$\tau_{\text{Sand}} = \frac{\pi D}{4} \left( \frac{F z_1 c_1}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2},$$

где i — плотность тока в системе.

Нормировка экспериментального переходного времени на рассчитанное по уравнению Санда делает возможным сравнивать процессы, проис-



**Рис. 2.** Укрупненные начальные участки хронопотенциограмм мембран MK-40 (a,  $\delta$ ) и MK-40 + 4 (b, e), зарегистрированные в 0.02 M растворе NaCl (a, b) и 0.01 M растворе CaCl<sub>2</sub> ( $\delta$ , e). Вертикальными отрезками показаны положения переходного времени и, в случае мембраны MK-40, положения плато на хронопотенциограмме, построенной в дифференциальном виде.

ходящие при различных плотностях тока, позволяет сравнивать скорость обессоливания с предполагаемой для случая электродиффузии к гомогенной мембране и определять другие параметры [18]. В случае гетерогенных мембран нормировка переходного времени на рассчитанное по уравнению Санда позволяет определять баланс ролей сокращения доли проводящей поверхности (что, согласно [19], снижает переходное время) и интенсификации электроконвекции за счет создания тангенциальной компоненты электрической силы [20] (что повышает переходное время).

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Влияние модифицирования на омическое сопротивление исходной и модифицированной мембран

Хронопотенциограммы мембраны МК-40 и модифицированных мембран имеют форму,

сходную с типичной для монополярных мембран (рис. 2) [21].

Сразу после включения поляризующего тока на них появляется так называемый омический скачок потенциала Δφ<sub>Ω</sub>, вклад в который вносят омические сопротивления мембраны и слоев раствора, заключенных между концами капилляров Луггина-Габера и поверхностью мембраны. Анализ начальных скачков потенциала (табл. 1) с целью определения приростов омического сопротивления неполяризованных мембран при последовательном нанесении модифицирующих слоев по разности начальных скачков потенциала хронопотенциограмм, зарегистрированных с помощью ячеек с мембраной и без мембраны, обнаружил, что нанесение первого слоя полиаллиламина достаточно сильно повышает сопротивление мембраны, однако с ростом числа слоев рассчитываемое сопротивление снижается и становится сравнимым с сопротивлением мембраны МК-40.

Мембрана	MK-40	MK-40 + 1	MK-40 + 2	MK-40 + 3	MK-40 + 4	MK-40 + 5
Верхний слой	_	ЛФ-4СК	ПАА	ПСС	ПАА	ПСС
$\Delta d$ , мкм	_	0-5	2-7	0-3	2-6	0-1
<i>R</i> в 0.02 М NaCl, Ом	9	10	17	6	6	-1
<i>R</i> в 0.01 М CaCl <sub>2</sub> , Ом	9	10	17	6	6	-1
$\Delta R_L$ в 0.02 М NaCl, Ом/мкм	0.02	0.47	1.52	-7.30	0.04	-14.30
$\Delta R_L$ в 0.01 М CaCl <sub>2</sub> , Ом/мкм	0.02	0.59	1.64	-7.64	0.04	-15.00

**Таблица 1.** Изменения сопротивления и толщины мембран после нанесения каждого слоя полимера.  $\Delta R_L$  обозначает прирост сопротивления, произошедший после нанесения самого верхнего слоя

Оговоримся, что это не обязательно означает отсутствие роста сопротивления мембраны и может быть вызвано другими причинами. Первой из них является вытеснение нанесенными полимерами слабопроводящего раствора, заключенного между концом капилляра и поверхностью мембраны МК-40. Причиной вытеснения является нанесение полимеров не на всю поверхность мембраны, а только на ее центральную область, в результате чего толшина мембраны увеличивается (а соответствующее межмембранное расстояние – уменьшается) только в свободной области, а не в областях, находящихся между рамками установки. Второй причиной может являться то, что наблюдаемые изменения омического скачка потенциала  $\Delta \phi_{\Omega m}$ не превышают погрешности измерений.

#### 3.2. Начальные участки хронопотенциограмм исходных и модифицированных мембран и причины их различий

Характер роста приведенного скачка потенциала в первые несколько секунд после включения тока отражает гетерогенность поверхности мембраны. По выражению авторов [22], с увеличением гетерогенности кривая становится более "диффузной" (diffuse). Чем более гетерогенной является поверхность, тем большим становится наклон начального участка и тем слабее выражен переход к участку быстрого нарастания скачка потенциала. Анализ хронопотенциограмм мембран, представленных в дифференциальной форме (примеры таких хронопотенциограмм приведены на рис. 3), демонстрирует более медленное начальное нарастание скачка потенциала в случае модифицированных мембран, которое сменяется на более резкий подъем при приближении к переходному времени, что можно отнести к переходу от гетерогенной поверхности к гомогенизированной в результате нанесения ЛФ-4СК и адсорбции слоев полиэлектролитов.

На хронопотенциограммах МК-40, представленных в дифференциальной форме, наблюдается одно переходное время  $\tau_{exp}$  и небольшое плато перед ним. Переходное время обнаруживается

только при плотностях тока, равных или превы-

шающих 1.25*i*<sub>lim</sub><sup>theor</sup>. Известно, что переходное вре-мя соответствует моменту, когда ограничения электродиффузионной доставки соли приводят к истощению концентрации электролита у границы "мембрана/обедненный раствор", и этот механизм дополняется другими механизмами доставки противоионов к границе "мембрана/обедненный раствор". Среди них – сопряженные эффекты концентрационной поляризации, в том числе генерация дополнительных переносчиков тока (ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>) и вызванная протеканием электрического тока электроконвекция или гравитационная конвекция раствора у мембранной поверхности [23]. В случае гетерогенных мембран истощение электролита сначала достигается у поверхности проводящих электрический ток участков, а затем распространяется на всю поверхность мембраны благодаря тангенциальной доставке электролита от непроводящих к проводящим участкам. Работы [18, 24], в которых обсуждается это явление, демонстрируют возможность появления на хронопотенциограммах гетерогенных мембран двух переходных времен, каждое из которых соответствует одному из упомянутых выше состояний мембранной системы. Плато вместо явно выраженного первого переходного времени на хронопотенциограммах МК-40 может быть вызвано рядом причин [18], в частности присутствием на ее поверхности отличающихся по размерам выходов ионообменной смолы.

На большинстве хронопотенциограмм модифицированных мембран обнаружены два переходных времени (рис. 4). Переходное время, определяемое по положению второго максимума на хронопотенциограммах модифицированных мембран в дифференциальной форме, хорошо согласуется с рассчитанным по уравнению Санда. Это позволяет предположить, что оно отвечает истощению электролита у всей поверхности гетерогенной мембраны, покрытой слоями модификатора. Отметим, что зависимость второго экспериментального переходного времени, нормированного на теоретическое, от плотности поляризующего тока, нормированной на теоретическую предельную,



**Рис. 3.** Сравнение формы представленных в дифференциальном виде хронопотенциограмм мембран MK-40 и MK-40 + 4, зарегистрированных в 0.02 M растворе NaCl при плотности тока, составляющей 1.75 теоретической предельной. Обозначенные римскими числами максимумы на кривых соответствуют значениям переходного времени. Показано также «плато» хронопотенциограммы мембраны MK-40 в дифференциальном виде.

отличается от предсказываемой по уравнению Санда линии, параллельной оси абсцисс: в области низких токов значение экспериментального переходного времени превышает теоретическое, а в области высоких токов значение экспериментального переходного времени становится меньшим. Такой же характер зависимости переходного времени от плотности тока показан в работе [18]. Причина этого явления заключается в комбинации изменяющейся интенсивности не учитываемого уравнением Санда конвективного переноса ионов, присутствующего в исследуемых системах, и уменьшенной доли проводящей поверхности. Конвекция доставляет дополнительные ионы соли к поверхности, отдаляя наступление переходного состояния, однако если плотность тока достаточно высока, концентрация электролита у поверхности мембраны снижается настолько быстро, что формирующийся профиль концентрации не достигает расстояния, на котором становится значимым конвективый перенос ионов к мембране. Уменьшенная доля проводящей поверхности увеличивает локальную плотность тока, снижая тем самым переходное время во всем диапазоне токов.

Изменение значений первого переходного времени в зависимости от количества нанесенных слоев модификаторов может быть вызвано расширением "воронки", через которые линии тока входят в мембрану, как это наблюдалось, например, в работе [25]. Еще одной причиной его появления может являться присутствие слоев на поверхности мембраны, массоперенос через которые отличается от массопереноса в объеме мембраны. Интересной параллелью является работа [26], в которой для катионообменной мембраны, модифицированной с одной стороны анионообменным полианилином, показано существование двух предельных токов, один из которых сопоставим с предельным током мембраны-подложки, а другой намного меньше него. Авторы связывают появление дополнительного предельного тока с уменьшением концентрации противоионов на стыке между слоями, а наличие предельного тока, сопоставимого с предельным током мембраны-подложки - с падением концентрации ионов на внешней границе раздела "мембрана-раствор".

В случае рассматриваемых мембран с множественными межфазными границами полимеров,



**Рис. 4.** Сравнение величин первых и вторых переходных времен с теоретическим переходным временем, рассчитанным по уравнению Санда (обозначено пунктирной линией). Квадраты обозначают данные, полученные для мембраны МК-40 + 2, треугольники – МК-40 + 3, ромбы – МК-40 + 4 и круги – МК-40 + 5. Прямоугольниками выделены области, в которых находятся преимущественно первые (I) и вторые (II) переходные времена. Исключения: серые квадраты обозначают единственное переходное время мембраны МК-40, стрелка указывает на единственное переходное время хронопотенциограммы мембраны МК-40 + 2 при плотности тока, равной 1.25 предельной.

несущих полярные группы противоположных зарядов, остается неясным, на какой именно внутренней межфазной границе начинается опережающее обессоливание. Для объяснения раннего наступления предельного состояния на (какойлибо) внутренней границе можно предположить как меньшее число переноса противоионов в одноименно заряженном модифицирующем слое, так и меньшее количество противоионов, находящееся в модифицирующем слое, по сравнению с



**Рис. 5.** Предполагаемая упрощенная схема изменения концентрации противоионов в системе с многослойной мембраной, демонстрирующая опережающее обессоливания на биполярной границе, приводящее к возникновению дополнительного переходного времени. *С*<sub>стіt</sub> обозначает достигаемую критически малую по сравнению с исходной концентрацию противоионов соли. Концентрационные профили изображены без детализации.

диффузионным слоем (рис. 5). Однако проверка этой гипотезы требует проведения дополнительных исследований.

#### 3.3. Квазистационарные участки хронопотенциограмм исходных и модифицированных мембран и осцилляции скачков потенциала

Вскоре после достижения системой переходного состояния прирост скачка потенциала на хронопотенциограммах начинает замедляться, и приблизительно через 60 с после включения тока увеличение скачка потенциала практически прекращается. При более высоких временах после включения тока в случае раствора NaCl скачок потенциала остается приблизительно постоянным, а в случае раствора CaCl<sub>2</sub> в сверхпредельных токовых режимах он снижается.

Различие между хронопотенциограммами, зарегистрированными в различных растворах, можно объяснить как природой электролита, так и различной интенсивностью сопряженных эффектов концентрационной поляризации. В недавней работе [27] показано наличие подобного максимума на хронопотенциограммах катионообменных мембран в растворе CaCl<sub>2</sub>, возникающего в результате более слабого доннановского исключения ионов Cl<sup>-</sup> катионообменной мембраной в присутствии двухзарядного иона и формирования градиента концентрации коионов между обедненным и обогащенным диффузионными слоями. Кроме того, на форму кривых могут влиять электроконвекция, гравитационная конвекция в результате разогрева раствора в обедненном диффузионном слое и генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Так, в растворе NaCl при всех исследованных плотностях тока начало заметного (больше 0.1 единиц) сдвига рН обессоленного



**Рис. 6.** Зависимости стационарных значений скачка потенциала  $\Delta \phi'_{st}$  от плотности тока (приведенные вольтамперные характеристики), полученные из хронопотенциограмм мембран, и разница pH на входе и выходе канала обессоливания, образованного исследуемой катионообменной мембраной и вспомогательной анионообменной мембраной MA-41, в 0.02 M NaCl (*a*) и в 0.01 M CaCl<sub>2</sub> (*b*).

раствора в "кислую" область имело место при временах, превышающих значение переходного времени. Причем, величина этого сдвига была относительно невысокой (рис. 7). В то же время, в растворе CaCl<sub>2</sub> сдвиг рН в "кислую" область достигал более существенных значений, и его начало совпадало с началом снижения скачка потенциала на хронопотенциограммах (рис. 6).

Для перехода от величин разности pH к оценке генерации ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в системах с модифицированными мембранами учтем, что разность pH определяется балансом генерации ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> на катионообменной и на анионообменной мембранах, формирующих канал обессоливания. Поэтому сдвиг pH в "кислую" область означает более интенсивное протекание этой реакции на анионообменной мембране, а в "щелочную" – на катионообменной мембране. Во всех исследуемых системах в сверхпредельных токовых режимах наблюдается подкисление раствора, следовательно, процессы на анионообменной мембране играют определяющую роль, а возможное генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на исследуемых катионообменных мембранах будет проявляться менее выраженным сдвигом pH обрабатываемого раствора относительно нейтрального значения. Это позволяет заключить, что генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  около катионообменной мембраны в рассматриваемых системах протекала сильнее в случае 0.02 M раствора NaCl и слабее — в случае 0.01 M раствора CaCl<sub>2</sub>.

Принимая во внимание наличие в структуре модифицированных мембраны биполярных границ, на которых может протекать генерация дополнительных переносчиков тока, можно было ожидать более интенсивной генерации ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в таких системах. Однако результаты



**Рис.** 7. Схематическое изображение предполагаемого изменения переноса противоионов через гетерогенную катионообменную мембрану после нанесения полимеров, несущих отрицательно заряженные полярные группы (слои обозначены белым) и положительно заряженные полярные группы (слой обозначен черным).

экспериментов показывают, что в реальности генерация этих ионов на модифицированных мембранах снизилась для большинства мембран в растворе NaCl и усилилась в растворе CaCl<sub>2</sub>. Можно предположить, что такой результат является результатом влияния двух факторов: уменьшения концентрационной поляризации в результате расширения "ворот" для вхождения в гетерогенную мембрану линий тока вследствие нанесения проводящей пленки модификатора и снижения концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> внутри модифицирующих слоев в результате их доннановского исключения (рис. 7).

Заметим, что послойное модифицирование гетерогенной мембраны полиэлектролитами с чередующимися знаками зарядов полярных групп влияет и на развитие электроконвекции [25] (развивающейся по механизму неравновесной неустойчивой электроконвекции [28]), о которой можно судить по амплитуде и периоду осцилляций скачка потенциала на стационарных участках хронопотенциограмм (рис. 8). В случае раствора NaCl и модифицированной мембраны их период уменьшается, а амплитуда не изменяется (рис. 86) по сравнению с исходной мембраной (рис. 8*a*). Этот эффект может быть вызван изменением гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности модифицированных мембран. Замена NaCl на CaCl<sub>2</sub> приводит к заметному росту и амплитуды, и периода осцилляций в случае модифицированной мембраны вследствие формирования более крупных электроконвективных вихрей благодаря вовлечению в движение более гидратированных противоионов кальция [29].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование хронопотенциометрии, совмещенной с параллельным регистрированием pH раствора, проходящего через камеру обессоливания, является весьма информативным методом для изучения мембран с нанесенным на их поверхность гомогенизирующим слоем, который покрыт послойно адсорбированными полиэлектролитами с чередующимися зарядами полярных групп.

Повышение количества нанесенных слоев с двух до пяти не приводит к изменениям формы хронопотенциограмм, что согласуется с известными предположениями о том, что основную роль в изменениях свойств послойно модифицированных мембран играет нанесение первого бислоя.



**Рис. 8.** Осцилляции скачка потенциала на стационарном участке приведенных хронопотенциограмм мембран MK-40 (*a*) и MK-40 + 4 ( $\delta$ ,  $\beta$ ), полученные при плотности тока, составляющей 1.75*i*<sub>lim</sub><sup>theor</sup> в 0.02 M NaCl (a,  $\delta$ ) и в 0.01 M CaCl<sub>2</sub> ( $\beta$ ).

Модифицирующие слои практически не влияют на суммарное электрическое сопротивление мембран в условиях протекания электрического тока, но в значительной мере изменяют форму начальных участков хронопотенциограмм. Это изменение выражается в появлении двух явно выраженных переходных времен, в то время как исходная гетерогенная мембрана характеризуется одним явно выраженным переходным временем. Одной из причин появления двух переходных времен может быть известное в научной литературе явление "расширения ворот воронки" для вхождения линий тока в гетерогенную мембрану после нанесения гомогенизирующего слоя. Второй причиной может быть существенное снижение концентрации противоионов сначала на одной из нескольких биполярных границ, сформированных внутри модифицирующих слоев, а затем на границе модифицированная мембрана/обедненный раствор. Однако подтверждение этой гипотезы требует дополнительных исследований.

Нанесение модифицирующих слоев приводит к снижению стационарных значений скачка потенциала в сверхпредельных токовых режимах по сравнению с исходной мембраной. Причем в случае раствора NaCl генерация ионов  $H^+$  и OH<sup>-</sup> на границе "модифицированная мембрана/обедненный раствор" оказывается сильнее, чем в случае раствора CaCl<sub>2</sub>. Одной из причин наблюдаемого явления может быть усиление электроконвекции, которая сдвигает начало диссоциации воды в область более высоких скачков потенциала. Об усилении электроконвекции свидетельствует увеличение амплитуды осцилляций скачка потенциала на стационарных участках хронопотенциограмм модифицированных мембран.

Таким образом, модифицирование мембран путем нанесения на их поверхность гомогенизирующего слоя и дальнейшей послойной адсорбции полиэлектролитов с чередующимися зарядами полярных групп вызывает множество индуцированных протеканием электрического тока явлений, развитие которых отличается от наблюдаемых на мембране-подложке. Этот факт следует учитывать при разработке мембран, селективных к однозарядным ионам.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01038\_а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Stair J.L., Harris J.J., Bruening M.L. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 2641.
- Rijnaarts T., Reurink D.M., Radmanesh F., de Vos W.M., Nijmeijer K. // J. Memb. Sci. 2019. V. 570–571. P. 513.
- Abdu S., Martí-Calatayud M.C., Wong J.E., García-Gabaldón M., Wessling M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 1843.
- Huang Y., Sun J., Wu D., Feng X. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 207. P. 142.
- Ouyang L., Malaisamy R., Bruening M.L. // J. Memb. Sci. 2008. V. 310. P. 76.
- Cheng C., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 1885.
- Guzmán E., Rubio R.G., Ortega F. // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 282. Article 102197.
- Mulyati S., Takagi R., Fujii A., Ohmukai Y., Matsuyama H. // J. Memb. Sci. 2013. V. 431. P. 113.
- Zhao Y., Zhu J., Ding J., van der Bruggen B, Shen J., Gao C. // J. Membr. Sci. 2018. V. 548. P. 81.
- White N., Misovich M., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2015. V. 7. P. 6620.
- 11. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 15. Atricle 5517.
- Femmer R., Mani A., Wessling M. // Sci. Rep. 2015.
   V. 5. P. 11583.
- 13. Титорова В.Д., Сарапулова В.В., Кириченко Е.В., Кириченко К.А. // Мембраны и Мембранные Технологии. 2020. Т. 10. № 6. С. 380.

- Tsygurina K., Rybalkina O., Sabbatovskiy K., Kirichenko E., Sobolev V., Kirichenko K. // Membranes (Basel). 2021. V. 11. № 2. Article 145.
- 15. *Newman J., Thomas-Alyea K.E.* 2004 Electrochemical Systems. Hoboken: Wiley, 2004. 672 p.
- Santana Barros K., Martí-Calatayud M.C., Scarazzato T., Moura Bernardes A., Romano Espinosa D.C., Pérez-Herranz V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2021. V. 293. P. 102439.
- Sand H. III. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and J. Science. 1901. V. 1. № 1. P. 45.
- Butylskii D.Y., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Apel P.Y., Polezhaeva O.A. // Electrochim. Acta. 2018. V. 273. P. 289.
- Choi J., Moon S. // J. Membrane Sci. 2001. V. 191. № 1–2. P. 225.
- Davidson S.M., Wessling M., Mani A. // Sci. Rep. 2016.
   V. 6. P. 22505.
- 21. Pismenskaia N., Sistat P., Huguet P., Nikonenko V., Pourcelly G. // J. Membrane Sci. 2004. V. 228. P. 65.
- Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Pourcelly G. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 27. P. 13458.
- 23. *Krol J., Wessling M., Strathmann H.* // J. Membrane Sci. 1999. V. 162. № 1–2. P. 155.
- Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T., Slouka Z. // J. Membrane Sci. 2018. V. 559. P. 127.
- 25. Гиль В.В., Андреева М.А., Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Ларше К., Даммак Л. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6, № 2. С. 181.
- 26. Кононенко Н.А., Долгополов С.В., Лоза Н.В., Шельдешов Н.В. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 1. С. 23.
- Titorova V.D., Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Gil V.V., Nikonenko V.V., Sabbatovskii K.G., Pismenskaya N.D. // J. Membr. Sci. 2021. V. 624. P. 119036.
- Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2 pt. A. P. 2238.
- 29. *Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H.* // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 238. № 1. P. 188.

## Chronopotentiograms of MK-40 Cation Exchange Membrane Layer-by-Layer Modified with Polyallyla-Mine and Sodium Polystyrene Sulfonate

ХРОНОПОТЕНЦИОГРАММЫ ПОСЛОЙНО МОДИФИЦИРОВАННОЙ

K. A. Tsygurina<sup>1, \*</sup>, E. V. Kirichenko<sup>2, \*\*</sup>, and K. A. Kirichenko<sup>1, \*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, 149 Stavropolskaya st., Krasnodar, Russia <sup>2</sup>Trubilin Kuban State Agrarian University, 13 Kalinina st., Krasnodar, Russia \*e-mail: kseniya\_alx@mail.ru \*\*e-mail: lbcs@yandex.ru \*\*\*e-mail: ksenia8kirichenko@gmail.com

Layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes with alternating charges of polar groups makes it possible to create functional coatings to increase the monovalent selectivity of ion exchange membranes. In this work the chronopotentiograms of MK-40 heterogeneous ion exchange membrane layer-by-layer coated with polyallylamine and with sodium polystyrene sulfonate are studied. It is shown that chronopotentiometry allows detecting a more pronounced second transition time, a decrease in the stationary potential drop and an increase

#### ЦЫГУРИНА и др.

in the amplitude of the oscillations of potential drop in the stationary sections of the chronopotentiograms of modified membranes, indicating the differences in the counterions transport between the supporting and the modified membranes that can be attributed to "expansion of the funnel" for the entry of electric current lines into the heterogeneous membrane after the application of the homogenizing layer and to enhancement of the development of electroconvection. An increase in the number of modifying layers from two to five does not lead to significant changes in the form of chronopotentiograms.

Keywords: electrodialysis, ion exchange membrane, chronopotentiogram, layer-by-layer sorption, transition time

УДК 544.6.076.342;66.087.2;621.352.6

## ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ В ПРОЦЕССЕ РАБОТЫ В ВОДОРОДНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

© 2022 г. Д. С. Кудашова<sup>*a*</sup>, Н. А. Кононенко<sup>*a*</sup>, М. А. Бровкина<sup>*a*</sup>, И. В. Фалина<sup>*a*</sup>, \*

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кубанский государственный университет", ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*\*e-mail: irina\_falina@mail.ru* Поступила в редакцию 07.09.2021 г. После доработки 01.10.2021 г. Принята к публикации 08.10.2021 г.

Представлены результаты исследования транспортных и структурных характеристик мембраны МФ-4СК на разных этапах ее работы в составе мембранно-электродного блока водородного топливного элемента. Для оценки деградации мембраны использованы методы мембранной кондуктометрии и вольтамперометрии, контактной эталонной порометрии и оптической микроскопии. Выполнена количественная оценка влияния термомеханического воздействия в процессе прессования мембранно-электродного блока и различных условий его эксплуатации на толщину мембраны, ее обменную емкость, влагосодержание, характеристики пористой структуры, удельную электропроводность и параметры вольтамперной кривой. Выявлены основные факторы, оказывающие наибольшее влияние на деградацию перфторированной мембраны.

**Ключевые слова:** перфторированная мембрана, удельная электропроводность, обменная емкость, порометрическая кривая, вольтамперная характеристика, мембранно-электродный блок, водородный топливный элемент

DOI: 10.1134/S2218117222010059

#### введение

Одними из наиболее перспективных альтернативных источников электрической энергии являются низкотемпературные водородные топливные элементы [1]. Их несомненным преимуществом является высокий КПД, отсутствие вредных и опасных выбросов в атмосферу. Однако их широкое внедрение осложняется как стоимостью вырабатываемой электроэнергии, так и отсутствием стабильных и высоко эффективных материалов [2, 3]. Одним из ключевых компонентов водородного топливного элемента является протонообменная мембрана. в качестве которой традиционно используют перфторированные сульфокатионитовые полимеры типа Nafion (Du-Pont, США) или российский аналог мембрана МФ-4СК. В настоящее время исследования в области низкотемпературных топливных элементов направлены на усовершенствование всех компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ) – протонообменной мембраны и каталитического слоя, непосредственно контактирующего с ней.

Основными причинами снижения характеристик водородных топливных элементов являются изменение свойств катализатора [1, 4–7], в первую очередь на катоде [2]. Причиной деградации катализатора является снижение его активности вследствие уменьшения его поверхности из-за укрупнения наночастиц, необратимого окисления части активных центров, а также разрушения углеродного носителя [4, 5, 8]. Изучение механизмов этих процессов в настоящее время является актуальным научным направлением.

Помимо негативных процессов, протекающих с катализатором, может происходить ухудшение свойств полимерного электролита [7, 9–13], что также необходимо учитывать при разработке топливного элемента. Протекающие в мембране деградационные процессы можно разделить на две группы: разрушение самого полимера и появление примесей, снижающих транспортные характеристики мембраны. В настоящее время в литературе рассматривается несколько причин деградации мембраны. С одной стороны, возможно загрязнение протонообменной мембраны посторонними катионами, которые попадают в МЭБ с потоком воздуха или топлива [14, 15] или образуются за счет частичного окисления его конструктивных элементов [16-18]. В качестве источника посторонних катионов также могут выступать катализаторы на основе сплавов платины с d-элементами, легирование которыми интенсивно проводится в последнее время с целью повышения их удельной активности в токообразующих реакциях и снижения стоимости электрокатализаторов [19-21]. Авторы [18] отмечают возможность загрязнения мембран наночастицами таких элементов как Pt, Ir, Ti, Fe, Ni, катионы которых образуются в процессе окисления частей МЭБ, мигрируют внутрь мембраны и восстанавливаются водородом, который попадает в мембрану по механизму кроссовера. Так, в процессе коррозии платины в составе катодного катализатора катионы  $Pt^{2+}$  и  $Pt^{4+}$  могут мигрировать в мембрану, и. восстанавливаясь водородом, формировать платиновую полосу в мембране со стороны катода [6, 9]. Другая причина – разрушение полимерных цепей пероксо-соединениями, образующимися в реакции электровосстановления кислорода [9, 22-24], вследствие чего происходит уменьшение толщины мембраны [25] и ее обменной емкости [2]. Однако вклад каждого из механизмов деградации МЭБ и в частности протонообменной мембраны, до сих пор до конца не выявлены. Целью данной работы являлось изучение деградации протонообменной мембраны МФ-4СК на основании исследования ряда ее физико-химических характеристик на разных этапах работы мембранно-электродного блока водородного топливного элемента. В задачу работы входило комплексное изучение электротранспортных и структурных свойств протонообменной мембраны методами мембранной кондуктометрии и вольтамперометрии, контактной эталонной порометрии (КЭП), оптической микроскопии.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Объекты исследования

Объектом исследования являлась перфторированная мембрана МФ-4СК (ООО "Пластполимер", Санкт-Петербург), которая выступала в качестве полимерного электролита МЭБ. Для исследования были взяты исходная мембрана (МФ-4СК), мембрана после прессования при изготовлении МЭБ (образец МФ-4СК-П), а также мембраны после ресурсных испытаний в двух режимах: потенциостатическом в течение 100 ч (далее режим 1, образец МФ-4СК-Р1) и потенциодинамическом (режим 2, образец МФ-4СК-Р2). Изучение транспортных и структурных характеристик мембран проводилось на каждом этапе формирования и эксплуатации МЭБ: непосредственно после его прессования, а также после ресурсных испытаний в режимах 1 и 2. Перед изготовлением МЭБ мембраны кипятили в дистиллированной воде в течение 3 ч, затем погружали в 1 М раствор серной кислоты для перевода в протонную форму и отмывали дистиллированной водой с контролем сопротивления воды над мембраной.

#### Изготовление и испытание мембранноэлектродного блока топливного элемента

Для приготовления каталитических чернил во всех случаях использовали коммерческий катализатор E-TEK-C1-40 (40% Pt на саже Vulkan XC-72). Каталитическая смесь для нанесения на электроды состояла из навески катализатора, 10% дисперсии Nafion в изопропаноле (содержание Nafion coставляло 12.5% от массы катализатора), дистиллированной воды и изопропанола в соотношении 8:1. Полученную смесь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 60 минут. Далее углеродную бумагу "Тогау ЕС-ТР1-090Т" толщиной 280 мкм помещали на предварительно обезжиренную плитку, поверхность которой нагрета до 60°С, и равномерно наносили каталитические чернила на одну из ее поверхностей. Площадь каждого электрода составляла 5 см<sup>2</sup>. Мембранно-электродные блоки получали путем горячего прессования газодиффузионных слоев, с предварительно нанесенными на них каталитическим слоем. и воздушно-сухой протонообменной мембраны МФ-4СК при температуре 117-120°С. Прессование осуществлялось в течение 3 мин при давлении 80 атм. Загрузка обоих электродов платиной составляла 0.3 мг/см<sup>2</sup>.

Ресурсные испытания МЭБ проводились при 25°С без дополнительного увлажнения газов в двух режимах: режим 1 – 100 ч при нагрузочном напряжении 0.5 В и режим 2 – ускоренное стресстестирование треугольными импульсами в интервале напряжений 0.6-1.2 В со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с в течение 10000 циклов. Режим 1 обеспечивал мягкие условия тестирования, позволяющие частично регенерировать мембрану после стадии прессования. Режим 2 предполагал стресс-тестирование в жестких условиях, позволяющих подвергнуть все компоненты МЭБ ощутимому негативному воздействию. Наложение 2500 циклов в выбранном режиме стресс-тестирования эквивалентно проведению ресурсных испытаний в течение 1010 ч [2]. Измерение спектров электрохимического импеданса проводили в диапазоне частот 0.1 Гц-500 кГц до начала тестирования и каждые 2000 циклов. На основании спектров импеданса определяли омическое сопротивление МЭБ. Скорость подачи водорода и воздуха в ячейку при исследовании всех электрохимических характеристик МЭБ поддерживалась постоянной и составляла 20 и 180 л/ч соответственно. Электрохимические характеристики МЭБ изучали с помощью Potentiostat-galvanostat P-45X с модулем частотного анализатора "FRA-24M" (Electrochemical Instruments, Черноголовка, Россия).

После проведения ресурсных испытаний МЭБ разбирали, мембрану помещали в дистиллированную воду, удаляли катализатор с ее поверхно-

сти и далее проводили исследование свойств полимерного электролита.

#### Физико-химические характеристики мембраны

Определение обменной емкости образцов мембран (Q, ммоль/г) проводили по стандартной методике методом смещения равновесия с избытком титранта. Экспериментально полученное значение Q пересчитывалось на 1 г сухой мембраны. Толщина мембраны (l, мм) измерялась микрометром MK-25 0.01.

Для оценки проводящих свойств перфторированных мембран использован ртутно-контактный метод, описанный в работе [26]. Для измерения концентрационных зависимостей удельной электропроводности проводили подготовку образцов, которая заключалась в их приведении в равновесие с растворами серной кислоты различных концентраций. Сопротивление мембран определяли по активной части импеданса в диапазоне частот 0.1 Гц-500 кГц. Погрешность определения сопротивления образцов не превышала 5%.

Измерение вольтамперных характеристик мембран проводили в проточной четырехкамерной электродиализной ячейке. При проведении эксперимента исследуемая мембрана была отделена от электродных камер вспомогательной катионообменной (МК-40) и анионобменной (МА-41) мембранами. Раствор серной кислоты с концентрацией 0.05 моль-экв/л прокачивался через все камеры электродиализной ячейки со скоростью 10 мл/мин. Межмембранное расстояние составляло 0.73 см, поляризуемая площадь мембран составляла 2.38 см<sup>2</sup>. На платиновые поляризующие электроды подавался постоянный ток. Мембранный потенциал измерялся при помощи капилляров Луггина, соединенных с хлоридсеребряными электродами, подведенными к геометрическим центрам поляризуемых участков исследуемой мембраны и находившимися на расстоянии около 0.8 мм от ее поверхности. Вольтамперные характеристики были получены из хронопотенциограмм, как зависимости среднего во времени скачка потенциала в стационарном состоянии от плотности тока. Методика получения вольтамперных характеристик и хронопотенциограмм подробно описана в работе [27].

Для изучения распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах использован метод контактной-эталонной порометрии [28, 29]. С помощью данного метода можно исследовать пористую структуру материалов в более широком диапазоне радиусов пор от 1 нм до 300 мкм по сравнению с другими структурно-чувствительными методами. Сущность метода заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания для образца, находящегося в контакте с эталоном, для которого порометрическая кривая предварительно получена независимым методом. Методика проведения эксперимента подробно описана в работах [30, 31].

Из полученных порометрических кривых в интегральном и дифференциальном виде определялся ряд характеристик пористой структуры. Величина максимального влагосодержания ( $V_0$ , см<sup>3</sup>/г) характеризует общий объем порового пространства в мембране. С использованием найденного значения  $V_0$  и величины обменной емкости мембраны рассчитывалось удельное влагосодержание как количество молей воды, приходящееся на 1 моль сульфогрупп мембраны (n, моль<sub>H,0</sub>/моль<sub>SOT</sub>):

$$n = \frac{V_0}{QV_m},\tag{1}$$

где  $V_m$  — мольный объем воды, равный 18 см<sup>3</sup>/моль.

Площадь внутренней удельной поверхности макро- и мезопор с эффективным радиусом более 1 нм ( $S_1$ ) рассчитывалась по формуле [31]:

$$S_{1} = 2 \int_{r=1}^{r_{\text{max}}} \frac{1}{r^{2}} \left( \frac{dV}{d \ln r} \right) dr = 2 \int_{r=1}^{r_{\text{max}}} \frac{dV}{r}.$$
 (2)

Вклад микропор с  $r \le 1$  нм в площадь внутренней удельной поверхности ( $S_2$ ) приблизительно оценивался по формуле [31]:

$$S_2 = \frac{2V_{\min}}{r_{\min}},\tag{3}$$

где  $r_{\min} = 1$  нм;  $V_{\min}$  – соответствующий объем пор.

Общая площадь внутренней удельной поверхности (S) складывалась из этих двух слагаемых:  $S = S_1 + S_2$ .

С привлечением данных по обменной емкости мембраны рассчитывалось также среднее расстояние между фиксированными группами (L) и величина плотности заряда на внутренней межфазной поверхности раздела (q):

$$L = \sqrt{\frac{S}{QN_A}},\tag{4}$$

$$q = \frac{QF}{S},\tag{5}$$

где N<sub>A</sub> – число Авогадро.

Для получения изображений поверхностей мембран в набухшем состоянии использован оптический микроскоп Альтами БИО 2 с 10-кратным увеличением, снабженный цифровой окулярной USB-камерой.



**Рис. 1.** Изменение плотности тока в процессе тестирования МЭБ в режимах 1 (*a*) и 2 (*б*).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Характеристики МЭБ

Результаты ресурсных испытаний МЭБ в мягких условиях тестирования (режим 1), позволяющих частично регенерировать мембрану после стадии прессования, и более жестких (режим 2), эквивалентным длительным ресурсным испытаниям, представлены на рис. 1a, 16. Для режима 2 представлена плотность тока при наложенной разности потенциалов 0.6 В. Как видно из рис. 1a, в режиме тестирования 1 наблюдается увеличение плотности тока в процессе работы МЭБ до величины 70 мА/см<sup>2</sup>. В то же время при работе МЭБ в режиме 2 плотность тока существенно снижается уже после 1000 циклов и при дальнейшей работе остается практически постоянной.



Рис. 2. Зависимость сопротивления мембраны от времени испытаний в режимах 1 и 2.

Результаты измерения сопротивления МЭБ в процессе тестирования в различных условиях представлены на рис. 2 с учетом реального времени проведения эксперимента в режиме стресс-тестирования. Как видно из рисунка, сопротивление МЭБ существенно выше при его работе в потенциодинамическом режиме по сравнению с потенциостатическим режимом.

#### Физико-химические и структурные характеристики полимерного электролита

Физико-химические характеристики мембраны определялись на каждом этапе формирования и эксплуатации МЭБ. В табл. 1 представлены значения толщины четырех образцов исходной мембраны МФ-4СК в набухшем состоянии ( $l_0$ ). Несмотря на то, что образцы были вырезаны из одного листа, их толщина варьируется от 0.20 до 0.23 мм. Толщина мембраны после ее использования в МЭБ  $(l_1)$  в набухшем состоянии также представлена в табл. 1. Как видно из таблицы. термическое и механическое воздействие на мембрану в процессе прессования при изготовлении МЭБ приводит к уменьшению толщины мембраны примерно на 10%. При дальнейшей эксплуатации мембраны в составе МЭБ ее толщина практически не изменяется. В то же время на обменную емкость мембраны стадия прессования МЭБ влияния не оказывает (табл. 1). Снижение обменной емкости на 8% отмечено для мембраны МФ-4СК-Р2 после эксплуатации ее в жестких условиях стресстестирования. Причиной этого может быть отщепление части функциональных SO<sub>3</sub>-групп пероксо-соединениями, образующимися в реакции электровосстановления кислорода.

На рис. 3 для всех исследованных образцов мембраны представлены кривые распределения

N⁰	Мембрана	<i>l</i> <sub>0</sub> , мм	<i>l</i> <sub>1</sub> , мм	<i>Q</i> , ммоль/г <sub>сух</sub>	<i>V</i> <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> /г	<i>n</i> , моль H <sub>2</sub> O/моль SO <sub>3</sub>	<i>S</i> , м <sup>2</sup> /г	<i>L</i> , нм	<i>q</i> , Кл/м <sup>2</sup>
1	МФ-4СК	$0.235\pm0.003$	$0.235\pm0.003$	0.87	0.36	23.0	236	0.65	0.38
2	МФ-4СК-П	$0.204\pm0.007$	$0.183\pm0.006$	0.86	0.26	16.8	195	0.61	0.43
3	ΜΦ-4СК-Р1	$0.211\pm0.007$	$0.202\pm0.004$	0.87	0.24	15.3	198	0.61	0.42
4	МФ-4СК-Р2	$0.207\pm0.006$	$0.182\pm0.004$	0.80	0.24	16.7	188	0.63	0.41

**Таблица 1.** Физико-химические и структурные характеристики мембраны МФ-4СК на различных этапах ее работы в топливном элементе

воды по эффективным радиусам пор, рассчитанные из них структурные характеристики приведены в табл. 1. Как видно из приведенных результатов, наиболее существенные изменения в структуре мембраны МФ-4СК происходят в процессе прессования при изготовлении МЭБ. Оказываемое при этом термическое и механическое воздействие на мембрану приводит к снижению общего объема пор на 28%. В результате этого удельное влагосодержание мембраны снижается также на 28%. Происходящее при этом уменьшение площади внутренней удельной поверхности сопровождается закономерным уменьшением расстояния между функциональными группами и увеличением плотности заряда на внутренней межфазной поверхности раздела. Дальнейшего изменения структурных характеристик мембраны в процессе ее работы в топливном элементе практически уже не происходит.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворе серной кислоты. Анализ полученных зависимостей показал, что электропроводность всех образцов снижается примерно в 2 раза во всем диапазоне концентраций по сравнению с электропроводностью исходной мембраны, что связано со снижением как максимального, так и удельного влагосодержания мембран.

На основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности рассчитаны транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели ионообменной мембраны. Согласно указанной модели [26], структура ионообменной мембраны рассматривается как двухфазная проводящая система, содержащая гелевую фазу и фазу межгелевого раствора. В гелевой фазе, в состав которой условно включены все компоненты ионообменной мембраны за исключением равновесного раствора, перенос тока осуществляется только противоионами. В межгелевых промежутках, заполненных электронейтральным раствором, ток переносят как катионы, так и анионы. Электро-



**Рис. 3.** Интегральные (*a*) и дифференциальные (*б*) кривые распределения воды по радиусам пор. *1* – МФ-4СК, *2* – МФ-4СК-П, *3* – МФ-4СК-Р1, *4* – МФ-4СК-Р2.

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ том 12 № 1 2022



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости удельной электропроводности образцов мембран в растворе серной кислоты.  $1 - M\Phi$ -4CK,  $2 - M\Phi$ -4CK-P1,  $3 - M\Phi$ -4CK-П,  $4 - M\Phi$ -4CK-P2,  $5 - \text{раствор H}_2\text{SO}_4$ .

проводность такой системы описывается уравнением [32]:

$$k_m = k_{\rm iso}^{f_1} k_{\rm sol}^{1-f_1}, \tag{6}$$

где  $f_1$  — объемная доля геля, содержащего полимерные цепи, гидратированные фиксированные ионы и противоионы;  $f_2$  — объемная доля свободного раствора,  $f_1 + f_2 = 1$ ;  $k_{iso}$  и  $k_{sol}$  — электропроводность гелевой фазы и межгелевого раствора, соответственно. Обработка концентрационных зависимостей в координатах  $lgk_m = f(lgk_{sol})$  позволяет оценить значения указанных параметров. Рассчитанные значения транспортно-структурных параметров представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, электропроводность гелевой фазы мембраны уменьшается примерно в 2 раза уже после прессования. Указанное снижение к<sub>ізо</sub> обусловлено снижением влагосодержания образцов, в том числе гидратной емкости гелевой фазы, и, как следствие, уменьшением подвижности противоионов в геле. Наиболее

Таблица 2. Транспортно-структурные параметры, рассчитанные в рамках микрогетерогенной модели проводимости

N⁰	Мембрана	$f_1$	$f_2$	<i>к</i> <sub>iso</sub> , См∕м
1	МФ-4СК	0.87	0.13	4.08
2	МФ-4СК-П	0.86	0.14	2.00
3	МФ-4CK-P1	0.88	0.12	2.29
4	МФ-4СК-Р2	0.87	0.13	1.83



**Рис. 5.** Вольтамперные характеристики образцов мембран. *1* – МФ-4СК, *2* – МФ-4СК-П, *3* – МФ-4СК-РІ, *4*, *4*′ – МФ-4СК-Р2 (к потоку противоионов обращена поверхность, контактировавшая в МЭБ с катодом (*4*) и анодом (*4*′)).

существенное уменьшение проводимости геля наблюдается для образца МФ-4СК-Р2, и может быть обусловлено его более низкой обменной емкостью по сравнению с другими образцами. Несмотря на это, объемные доли проводящих фаз изменяются пропорционально и соотношение между ними остается постоянным. Это позволяет сделать вывод о равномерном сжатии мембраны в процессе прессования. Ранее авторами [33] при исследовании широкого круга мембран различных структурных типов отмечался аналогичный эффект неизменности значений параметров  $f_1$  и  $f_2$ с увеличением концентрации раствора несмотря на уменьшение влагосодержания мембран.

На рис. 5 представлены вольтамперные характеристики мембран в 0.05 моль-экв/л растворе серной кислоты. Как видно из рисунка, кривые имеют классический вид и содержат три области: омический участок, плато предельного тока и сверхпредельную область. На рисунке представлены приведенные вольтамперные характеристики за вычетом омического участка.

Отмечено, что наиболее существенные эффекты наблюдаются в изменении величины  $(i_{\text{lim}})$  и протяженности плато ( $\Delta$ ) предельного тока, значения которых представлены в табл. 3. Можно видеть, что для мембран, которые подвергались термическому и механическому воздействию в процессе прессования, наблюдается увеличение протяженности плато предельного тока примерно на 50%. Аналогичный эффект отмечался рядом авторов при изучении влияние масштабов геометрической неоднородности поверхности на параметры вольтамперной характеристики ионообменной мембраны [34].

Анализ оптических изображений поверхности исследованных образцов, представленных на рис. 6, показывает возникновение геометрических неоднородностей на поверхности мембраны после прессования, рисунок которых повторяет плетение волокон углеродной бумаги. Это является причиной задержки в наступлении сверхпредельного состояния в электромембранной системе. Однако необходимо отметить, что появление неоднородностей такого масштаба не оказывает влияние на величину предельного тока (табл. 3).

Для образца МФ-4СК-Р2 после стресс-тестирования обнаружена асимметрия вольтамперной характеристики, которая не наблюдалась для остальных образцов. В случае, когда поверхность, контактировавшая в МЭБ с катодом, встречает поток противоионов, плотность предельного тока ниже, а плато предельного тока более протяженное по сравнению с обратной ориентацией

Таблица 3. Параметры вольтамперных кривых

N⁰	Мембрана	$i_{\rm lim}, {\rm A/m^2}$	$\Delta, \mathbf{B}$
1	MΦ-4CK	179	0.60
2	МФ-4СК-П	174	0.92
3	$M\Phi-4CK-P_1$	170	0.93
4 ориентация к катоду	<b>МΦ-4СК-Р</b> <sub>2</sub>	164	1.21
4 ориентация к аноду		177	0.90

образца. Причиной наблюдаемого эффекта более позднего перехода электромембранной системы в сверхпредельное состояние может являться частичное разрушение структуры поверхности за счет появления перекисных соединений на катоде и снижение обменной емкости в приповерхностном слое, которое в случае кластерных перфторированных мембран приводит к усилению электрической неоднородности их поверхности [35].



**Рис. 6.** Оптические изображения поверхности исследованных мембран. *1* – МФ-4СК, *2* – МФ-4СК-П, *3* – МФ-4СК-Р1, *4* – МФ-4СК-Р2.

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ том 12 № 1 2022

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование транспортных и структурных свойств полимерного электролита на разных этапах его работы в составе мембранно-электродного блока водородного топливного элемента. Показано, что после термического и механического воздействия на мембрану в процессе прессования МЭБ происходит существенное уменьшение ее толщины, суммарного объема пор и удельного влагосодержания на 28%. При этом удельная электропроводность мембраны в целом и ее гелевой фазы снижается в 2 раза, однако соотношение объемных долей проводящих фаз сохраняется постоянным. Дальнейшего ухудшения физико-химических характеристик мембран после работы в составе МЭБ водородного топливного элемента в мягких условиях потенциостатического режима не происходит. Однако при работе в режиме стресс-тестирования снижается обменная емкость мембраны на 8% и появляется асимметрия вольтамперной характеристики.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-38-90099).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Okonkwo P.C., Ige O.O., Barhoumi E.M., Uzoma P.C., Emori W., Benamor A., Abdullah A.M. // International J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 29. P. 15850.
- Аваков В.Б., Алиев А.Д., Бекетаева Л.А., Богдановская В.А., и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 8. С. 858.
- Gatto I., Carbone A., Sacca A., Passalacqua E., Oldani C., Merlo L., Sebastian D., Arico A.S., Baglio V. // J. Electroanalytical Chemistry. 2019. V. 842. P. 59.
- 4. *Pivac I., Bezmalinovic D., Barbir F. //* International J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 13512.
- Meyer Q., Zeng Y., Zhao C. // J. Power Sources. 2019. V. 437. P. 226922.
- Ferreira P.J., la O' G.J., Shao-Horn Y., Morgan D., Makharia R., Kocha S., Gasteiger H. A. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 11. P. A2256.
- 7. Xiao-Zi Y., Hui L., Shengsheng Z., Jonathan M., Haijiang W. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 9107.
- Martínez-Huerta M.V., Lázaro M.J. // Catalysis Today. 2017. V. 285. P. 3.
- El-kharouf A., Chandan A., Hattenberger M., Pollet B.G. // J. Energy Institute. 2012. V. 85. № 4. P. 188.
- Wu J., Yuan X.Z., Martin J.J., Wang H., Zhang J., Shen J., Shaohong W., Merida W. // J. Power Sources. 2008. V. 184. № 1. P. 104.
- 11. Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S. et al. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 3904.
- 12. *Haolin T., Shen P., San P.J., Fang W., Mu P.* // J. Power Sources. 2007. V. 170. № 1. P. 85.
- 13. Sorrentino A., Sundmacher K., Vidakovic-Koch T. // Energies. 2020. V. 13. P. 5825.

- Park J., Uddin M.A., Pasaogullari U., Bonville L. // International J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 33. P. 21146.
- 15. Uddin M.A., Qi J., Wang X., Pasaogullari U., Bonville L. // International J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 13099.
- Sulek M., Adams J., Kaberline S., Ricketts M., Waldecker J. R. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 21. P. 8967.
- 17. Pozio A., Silva R.F., Francesco M.D., Giorgi L. // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. № 11. P. 1543.
- 18. Григорьев С. А., Бессарабов Д.Г., Фатеев В.Н. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 3. С. 359.
- 19. *Min M., Kim H.* // International J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. №. 39. P. 17557.
- Alekseenko A.A., Guterman V.E., Belenov S.V., Menshikov V.S., Tabachkova N.Yu., Safronenko O.I., Moguchikh E.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 3676.
- Zhang S., Yuan X., Wang H., Me'rida W., Zhu H., Shen J., Wu S., Zhang J. // International J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 1. P. 388.
- Chandesris M., Vincent R., Guetaz L., Roch J.-S., Thoby D., Quinaud M. // International J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 12. P. 8139.
- Hongsirikarn K., Mo X., Goodwin J.G., Creager S. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 6. P. 3060.
- 24. Teranishi K., Kawata K., Tsushima S., Hirai S. // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. V. 9. № 10. P. A475.
- Григорьев С.А., Джусь К.А., Бессарабов Д.Г., Маркелов В.В., Фатеев В.Н. // Электрохимическая энергетика. 2014. Т. 14. № 4. С. 187.
- Berezina N.P., Kononenko N.A., Gnusin N.P., Dyomina O.A. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
- Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A., Nebavsky A.V., Lebedev K.A., Nikonenko V.V. // Electrochim. Acta. 2012. V. 59. P. 412.
- Volfkovich Y.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. Springer-Verlag London. 2014. 328 p.
- Volfkovich Y.M., Bagotzky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. V. 187–188. P. 349.
- Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu. // Advances in Colloid and Interface Science. 2017. V. 246 P. 196.
- Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volfkovich Yu. M. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2015. V. 222. P. 425.
- Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181.
- 33. Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 641.
- 34. Balster J., Yildirim M. H., Stamatialis D. F., Ibanez R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 9. P. 2152.
- Pis'menskayaa N.D., Nikonenko V.V., Mel'nik N.A., Pourcelli G., Larchet G. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. № 6. P. 610.
# Study of Perfluorinated Membrane Degradation During Operation in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

D. S. Kudashova<sup>1</sup>, N. A. Kononenko<sup>1</sup>, M. A. Brovkina<sup>1</sup>, and I. V. Falina<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, Stavropolskaya str., 149, Krasnodar, 350040 Russia \*e-mail: irina\_falina@mail.ru

The paper presents the results of a study of the transport and structural characteristics of the MF-4SK membrane at different stages of its operation as part of the proton exchange membrane fuel cell. Methods of membrane conductometry and voltammetry, standard contact porosimetry and optical microscopy were used to estimate the membrane degradation. A quantitative assessment of the effect of thermomechanical action during the pressing of membrane-electrode assembly and its operation under the various conditions on the membrane thickness, its exchange capacity, water content, porous structure, conductivity and current-voltage characteristics has been carried out. The main factors, which have the greatest impact on the degradation of the perfluorinated membrane, have been identified.

**Keywords:** perfluorinated membrane, specific conductivity, ion-exchange capacity, porosimetric curve, current-voltage curve, membrane electrode assembly, proton exchange membrane fuel cell

УДК 544.62

# РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ У ВОЛНИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА И ГИДРОТАРТРАТА НАТРИЯ

# © 2022 г. О. А. Рыбалкина<sup>*a*, \*</sup>, И. А. Мороз<sup>*a*</sup>, А. Д. Горобченко<sup>*a*</sup>, Н. Д. Письменская<sup>*a*</sup>, В. В. Никоненко<sup>*a*</sup>

а Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, д. 149, Краснодар, Россия

\*e-mail: olesia93rus@mail.ru Поступила в редакцию 04.08.2021 г. После доработки 20.09.2021 г. Принята к публикации 08.10.2021 г.

Проведено сравнение электроконвективных (ЭК) вихревых структур, формирующихся у поверхности анионообменной мембраны AMX в 0.02 M растворах NaCl и NaHT. Поверхность AMX волнистая и представляет собой чередующиеся в шахматном порядке выпуклости и впадины. Зоны ЭК перемешивания визуализированы с использованием флуоресцирующего агента родамина. В случае NaCl вихревые ЭК структуры и распределение концентраций рассчитаны с использованием "базовой" модели, основанной на уравнениях Нернста–Планка–Пуассона–Навье–Стокса. Согласно расчету, зона низкой концентрации примерно совпадает в своих границах с крупным вихрем, локализованным вблизи дна впадины. Визуализация показывает, что в случае NaCl ЭК вихри более крупные, а концентрация электролита в них более высокая, чем в случае NaHT при одном и том же отношении тока к своему предельному значению. Причиной является более интенсивная генерация ионов H<sup>+</sup> на границах обедненный раствор/мембрана в результате потери протона частью тартрат-анионов при их входе в мембрану. Генерированные ионы H<sup>+</sup> являются дополнительными переносчиками тока; их поток от обедненной поверхности мембраны снижает (по абсолютной величине) плотность объемного электрического заряда у поверхности мембраны, а, следовательно, и интенсивность электроконвекции.

**Ключевые слова:** электроконвекция, анионообменная мембрана, амфолит, вихревые структуры **DOI:** 10.1134/S2218117222010060

### введение

Истощение ресурсов и все возрастающая урбанизация населения Земли требуют извлечения ценных нутриентов из сточных вод, пищевых или производственных жидких сред для их коммерческого или повторного использования [1]. Такие вещества, например, катионы аммония и анионы ортофосфорной кислоты, могут быть добыты из коммунальных и животноводческих стоков [2-5]. Еще одним источником ценных веществ (аминокислот, многоосновных карбоновых кислот и протеинов) являются молочная сыворотка [6], сыворотка крови животных [7–9], продукты микробиологической ферментации различных пишевых отходов [10, 11], а также отходы виноделия и производства соков [12]. Эти вещества очищают от органических и минеральных примесей, а также выделяют и концентрируют с помощью "зеленых" экологически целесообразных и ресурсосберегающие технологий, которые, зачастую, являются комбинацией биохимических и мембранных технологий. Электромембранные технологии, и в частности электродиализ (ЭД), все шире применяются для извлечения, разделения и концентрирования перечисленных выше вешеств [2–12]. Причиной все возрастающему интересу к применению ЭД в этой сфере является возможность безреагентно управлять рН перерабатываемого раствора благодаря интенсификации или, напротив, подавлению генерации Н<sup>+</sup>, ОН<sup>-</sup> ионов на границах ионообменных мембран (ИОМ), образующих камеры обессоливания мембранных пакетов [9, 13, 14]. Дело в том, что катионы аммония, анионы многоосновных неорганических кислот (угольная, фосфорная и др.) и органических карбоновых кислот (винная, лимонная и др.), а также аминокислоты и протеины являются амфолитами: они вступают в реакции протонирования-депротонирования с водой и друг с другом [15]. Благодаря этим реакциям электрический заряд (а в случае аминокислот и протеинов – даже знак заряда) амфолитов определяется константами их диссоциации и pH среды. В результате можно создать условия, когда в процессе электродиализа одни амфолиты приобретают положительный заряд и переносятся через катионообменную мембрану, другие — отрицательный заряд и переносятся через анионообменную мембрану, а третьи, находящиеся в молекулярной форме, остаются в тракте камеры обессоливания.

Следует, однако, заметить, что реакции протонирования-депротонирования, которые сопровождают перенос амфолитов в электрическом поле, во многом усложняют их поведение по сравнению с сильными электролитами, например, NaCl. Так, при ЭД растворов сильных электролитов генерация H<sup>+</sup>, (OH<sup>-</sup>) ионов на границе ИОМ/обедненный раствор осуществляется с участием фиксированных групп и становится заметной только при токах, близких к предельному значению (*i*<sub>lim</sub>) и в сверхпредельных токовых режимах [16]. В случае амфолитов генерация протонов и ионов гидроксила анионообменной (АОМ) и катионообменной (КОМ) мембраной соответственно имеет место при любых плотностях тока [17]. Причина этого явления заключается в доннановском исключении из ИОМ Н<sup>+</sup> или ОН<sup>-</sup> ионов, образовавшихся в результате реакций протонирования-депротонирования амфолита, если эти продукты являются коионами. Этот процесс усиливается с увеличением плотности тока благодаря интенсификации доннановского исключения из ИОМ по мере уменьшения приповерхностной концентрации амфолита в обедненном растворе [18]. При  $i > i_{\text{lim}}$  он зачастую протекает параллельно с генерацией Н<sup>+</sup>, (OH<sup>-</sup>) ионов с участием фиксированных групп ИОМ [19, 20].

При описании сверхпредельного переноса амфолитов в мембранных пакетах ЭД многие исследователи (по аналогии с сильными электролитами) обязательно упоминают электроконвекцию (ЭК) как явление, которое не только интенсифицирует сверхпредельный массоперенос [21], но и препятствует осадкообразованию [12]. Вместе с тем, систематические исследования закономерностей развития ЭК в амфолит содержащих растворах, по-видимому, пока не проводились, в то время как применительно к сильным электролитам это явление изучено достаточно всесторонне [22, 23].

Термином "электроконвекция", как правило, обозначают перенос жидкости, вызванный действием электрической силы на пространственный заряд (в том числе в двойном электрическом слое) [24]. Для рассматриваемых нами систем с ИОМ наиболее характерной является гидродинамически неустойчивая ЭК, которая обусловлена электроосмотическим скольжением области пространственного заряда, формирующейся на границе ион-селективная поверхность/обедненный раствор [25]. Непременным условием возникновения такой ЭК является наличие тангенциальной составляющей электрической силы, росту которой, в частности, способствует увеличение геометрической неоднородности (криволинейности) поверхности ИОМ [26]. По теоретическим оценкам, сделанным И. Рубинштейном [25], 10%-ное искривление ион селективной поверхности может вызвать 30%-ное увеличение массопереноса благодаря развитию ЭК. Экспериментальные исследования, выполненные в растворах NaCl, подтверждают рост массопереноса после увеличения криволинейности благодаря профилированию поверхности ИОМ [27].

Целью данной работы является сравнительный анализ закономерностей развития электроконвекции у волнистой поверхности анионообменной мембраны в растворе, который содержит амфолит (гидротатртат натрия) или сильный электролит (хлорид натрия). Представлены результаты прямой визуализации электроконвективных течений при разных плотностях тока; эти результаты сопоставлены с данными теоретического расчета. Рассмотрено влияние ЭК на динамику формирования зон обедненного раствора у поверхности мембраны.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### Мембраны и растворы

Гомогенная анионообменная мембрана Neosepta AMX (Astom, Japan) изготовлена пастовым методом [28] и содержит четвертичные аммониевые группы, а также небольшое количество вторичных и третичных аминов в качестве фиксированных групп. Ее свойства представлены во многих исследованиях, например, в [29]. Важным для данного исследования является тот факт, что АМХ имеет волнистую поверхность. Впадины и выпуклости поверхности располагаются в шахматном порядке. Расстояние между верхними точками выпуклостей и нижними точками впадин для набухшей в 0.02 М растворе NaCl мембраны составляет около  $30 \pm 5$  мкм [30], Расстояние между соседними "вершинами" равняется  $300 \pm 20$  мкм [31], т.е. сопоставимо с толщиной обедненного диффузионного слоя, которая по нашим оценкам достигает 207 мкм. Угол смачивания поверхности набухшей мембраны AMX равен 51 ± 2 град. Вся поверхность АМХ проводит электрический ток.

Вспомогательной являлась гетерогенная катионообменная мембрана МК-40 (Shchekinoazot, Russia) с сульфонатными фиксированными группами. Обе мембраны предварительно прошли солевую предподготовку в растворах NaCl, а затем уравновешивались с 0.02 М растворами хлорида натрия (pH 5.7  $\pm$  0.1) или гидротартрата натрия (pH 3.7  $\pm$  0.1). Эти же растворы использовались в



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для параллельного измерения хронопотенциограмм исследуемой мембраны и визуализации вихревых структур у ее поверхностей. Пунктирными линиями обозначены концентрационные профили электролита в камерах обессоливания и концентрирования. Пояснения в тексте.

дальнейших экспериментах. Они были приготовлены из кристаллических солей квалификации ч. д. а. (производитель Вектон, Россия) и дистиллированной воды (электрическое сопротивление  $1.0 \pm 0.1$  мкСм см<sup>-1</sup>, pH 5.6).

#### Визуализация электроконвективных вихревых структур и обедненного раствора у поверхности исследуемой мембраны

Для визуализации явлений, вызванных концентрационной поляризацией мембранной системы, использовали экспериментальную установку (рис. 1) и методику, сходную с описанной в работе Kwak и соавт. [32]. Исследуемая анионообменная мембрана АМХ (1) образует со вспомогательными катионообменными мембранами МК-40 (2) камеры концентрирования, КК (3) и обессоливания, КО (4). Длина этих камер составляет 5.3 мм, межмембранное расстояние равно 3.2 мм. Капилляры Луггина (7), соединенные с микроемкостями, в которые помещены измерительные Ag/AgCl электроды (8), находятся на расстоянии около 1.5 мм от каждой из поверхностей АМХ. Поляризующие электроды (б) ограничивают электродные камеры, КЭ (5). Из емкостей (9) и (10) с помощью шприцевого насоса Dixion Instilar 1428 (12) через все камеры электрохимической ячейки прокачивается раствор исследуемого электролита. Растворы, прокачиваемые через КО и КК, содержат 10 µМ Родамина 6G (RG6), диаметр частиц которого равен 16 Å. Линейная скорость прокачиваемых растворов равна 0.07 см с<sup>-1</sup> (КО, КК) и 19 см с<sup>-1</sup> (КЭ). Буферные емкости (*11*) предотвращают пульсации раствора, которые могут быть вызваны использованием насоса. Емкость (*13*) служит для сбора растворов, прошедших через электрохимическую ячейку.

Плотность тока в мембранной системе задается источником тока Keithley source meter 2400 (14). Скачок потенциала между капиллярами Луггина измеряется вольтметром Keithley multimeter 2010 (15). Для визуализации вихревых структур используется оптический микроскоп с флуоресцентной приставкой (16), соединенный с компьютером (17). При рН, характерных для исследуемых растворов, R6G диссоциирует, образуя анион  $Cl^-$  и катион R6G<sup>+</sup> [33], который флуоресцирует в диапазоне длин волн 540-630 нм. Видеорегистрация концентрации этого иона у отдающей и принимаюшей поверхностей исследуемой мембраны осуществляется CMOS камерой оптического микроскопа (16) с увеличительным объективом 180X. Обогашенный катионом R6G<sup>+</sup> (и катионами Na<sup>+</sup>) раствор на видеокадрах имеет светло-серый цвет. Обедненный этими катионами раствор имеет черный цвет. Соответственно, зоны обедненного раствора, возмущенные вихревыми структурами, которые формируются у принимающей (анионы) поверхности анионообменной мембраны, окрашены в темные тона. Разрешение



Рис. 2. Визуализация зоны обессоливания, возмущенной электроконвективными структурами, у поверхности анионообменной мембраны AMX, обращенной в канал обессоливания электродиализной ячейки. Кадр видео получен в 0.02 М растворе NaCl

при  $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$  = 4.3 через 40 с после включения тока. Окуляр видеокамеры расположен под углом 85 град. к поверхности мембраны.

цифровой оптической системы позволяет регистрировать объекты диаметром 20 мкм и более.

Перед экспериментами 0.02 М раствор исследуемого электролита прокачивался в течение 20 мин без наложения электрического тока. Затем включался постоянный ток и, параллельно с измерением скачка потенциала между капиллярами Луггина, осуществлялась цифровая видеозапись визуализируемых вихревых структур. Задаваемые токи изменялись от меньшего значения к большему значению. Длительность каждого импульса тока составляла 60 с, чтобы (а) обеспечить достижение системой стационарного состояния и (б) минимизировать возможную адсорбцию RG6 поверхностью AMX. Интервал между измерениями (i = 0) составлял 15 мин.

Теоретическую оценку предельного тока,  $i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ , и толщины диффузионного слоя,  $\delta^{\text{theor}}$ , осуществляли по уравнениям Левека, полученным в рамках конвективно-диффузионной модели [34] для отно-

сительно коротких каналов ( $L \leq 0.02h^2V_0/D$ ), 1 : 1 электролита и ламинарного гидродинамического режима:

$$i_{\rm lim}^{\rm theor} = \frac{FDC}{h(T_1 - t_1)} \left[ 1.47 \left( \frac{h^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} \right],$$
 (1)

$$\delta^{\text{theor}} = 0.68h \left(\frac{LD}{h^2 V_0}\right)^{1/3}.$$
 (2)

Здесь *F* – постоянная Фарадея, *D* и *t*<sub>1</sub> – коэффициент диффузии электролита и электромиграци-

онное число переноса противоиона в растворе при бесконечном разбавлении, С – концентрация электролита в растворе, V<sub>0</sub> – средняя линейная скорость течения раствора в КО, *h* – межмембранное расстояние, L – длина КО. Число переноса противоионов в мембране, Т<sub>1</sub>, считалось равным единице. В расчетах были использованы следующие коэффициенты диффузии электролитов и числа переноса противоионов в растворе:  $D = 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}, t_1 = 0.604 \text{ (NaCl) } \text{ M} D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ×  $10^{-5}$ см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>,  $t_1 = 0.388$  (NaHT) [35, 36]. Заметим, что согласно расчетам [35], выполненным с привлечением значений констант диссоциации частиц винной кислоты, при рН 3.7 в растворе содержится около 15% H<sub>2</sub>T, 15% T<sup>2-</sup> и 70% HT<sup>-</sup>. Поэтому сделанный расчет имеет приближенный характер. Обозначение раствора (NaHT), которое используется в дальнейшем, присвоено по доминирующему компоненту электролита.

Рассчитанные значения  $i_{lim}^{theor}$  и  $\delta^{theor}$  равны соответственно: 3.39 мА см<sup>-2</sup>, 231 мкм (NaCl) и 2.21 мА см<sup>-2</sup>, 207 мкм (NaHT).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Локализация зон обедненного раствора и электроконвективных вихрей

На рис. 2 представлено сечение части канала обессоливания, ограниченного исследуемой анионообменной мембраной AMX. Этот кадр из видео получен в 0.02 М растворе NaCl при  $i/i_{\rm lim}^{\rm theor}$  = 4.3 через 40 с после включения тока, когда регистрируемый скачок потенциала достигает стационарных значений. Объектив видеокамеры расположен не строго перпендикулярно поверхности AMX (как на рис. 1), а под некоторым углом к ней. Это позволяет увидеть, что затемненные зоны, которые характеризуются более низкой концентрацией катионов Na<sup>+</sup>, RG6<sup>+</sup> и анионов Cl<sup>-</sup> локализуются во впадинах поверхности. Более светлые зоны, цвет которых лишь незначительно отличается от цвета ядра потока, граничат с вершинами выпуклостей поверхности AMX.

Чтобы более детально рассмотреть это явление и соотнести форму и размеры обедненных электролитом зон с электроконвективными структурами, рассмотрим результаты математического моделирования исследуемой мембранной системы (рис. 4). Расчеты выполнены с использованием так называемой "базовой модели", которая базируется на двумерных уравнениях Нернста– Планка–Пуассона–Навье–Стокса и учитывает ЭК перенос ионов и объема жидкости [37]. Данная модель успешно применяется для описания сверхпредельного массопереноса в протяженных каналах обессоливания ЭД аппаратов. В нашем случае, мембрана имеет геометрически неодно-



Рис. 3. Схематическое изображение моделируемой системы.

родную (волнистую) поверхность, характеризующуюся удвоенной амплитудой, А, и длиной волны, В (рис. 3). Рассматривается область раствора между анионообменной мембраной (предполага-

емой непроницаемой для катионов) и серединой канала обессоливания. Данная версия модели приближена к реальной системе, и мы полагаем. что она дает возможность качественно адекватно охарактеризовать структуру вихревого движения жидкости у поверхности мембраны, а также оценить вклад ее геометрической неоднородности в сверхпредельный массоперенос. Расчет выполнен для раствора NaCl с входной концентрацией 0.01 моль м<sup>-3</sup>. Такая низкая концентрация взята для снижения времени счета до приемлемого [38]. Остальные входные параметры расчета брались равными параметрам экспериментальной системы. Численное решение ланной залачи было найдено методом конечных элементов с использованием коммерчески доступного программного пакета COMSOL Multiphysics 5.5.

Из проведенных расчетов следует, что толщина обедненного диффузионного слоя (ДС) над впадинами достигает максимума, но является минимальной над вершинами выпуклостей поверхности АМХ. Такое распределение толщины ДС обусловливает более быстрое снижение концентрации раствора во впадинах при заданной сверхпредельной плотности тока. В этой зоне формируется область пространственного заряда, на который воздействует тангенциальная составляющая электрического поля. В результате у поверхности АМХ образуется достаточно сложная система парных вихрей, которые вращаются в противоположные стороны. В каждой паре вихрей имеется более крупный вихрь; скорость течения жидкости внутри него равна нулю, однако она нарастает по мере удаления от его центра и в конце концов становится равной скорости вынужденной конвекции раствора. Меньший из вихрей вращается в проти-



**Рис. 4.** Результат математического моделирования распределения концентрации ионов Cl<sup>-</sup> волнистой поверхности анионообменной мембраны AMX в канале обессоливания электродиализной ячейки. Линии красного цвета соответствуют линиям конвективного потока, направление которого показано черными стрелками. Использованные для расчета параметры мембранной системы представлены в тексте.

воположную сторону. Раствор внутри этих вихрей перемешивается достаточно интенсивно, так что концентрацию электролита внутри него приближенно можно считать постоянной [23, 32]. Образовавшиеся кластеры вихрей, которые определяют округлую форму затемненных обессоленных участков раствора, локализуются во впадинах поверхности и образуют периодическую структуру. Огибающее их вынужденное течение жидкости периодически приближается к поверхности АМХ над выпуклостями и отдаляется от нее над кластерами вихрей, то есть над впадинами. Соответственно, знак нормальной составляющей вынужденной конвекции меняется по продольной координате. Когда эта составляющая направлена из объема раствора к ИОМ, раствор из ядра потока поступает к поверхности мембраны, где формируются области со сравнительно высокой концентрацией электролита. Напротив, если нормальная составляющая вынужденной конвекции направлена от поверхности к ядру потока, обедненный раствор отводится от ИОМ. Вихревые кластеры почти неподвижны, однако имеются также одиночные вихри, которые движутся под действием вынужденного течения. Такие вихри локализованы на той стороне "склона", где нормальная составляющая вынужденного течения направлена в сторону поверхности мембраны. Вынужденное течение сносит их по направлению ко дну впадины.

В случае, когда поверхность мембраны плоская и электрически однородная, кластеры ЭК вихрей под воздействием вынужденной конвекции раствора скользят вдоль поверхности мембраны [21, 22, 37]. В частности, именно этим скольжением (чередованием "проплывающих" между измерительными зондами обессоленных и достаточно концентрированных участков приповерхностного раствора) могут быть обусловлены осцилляции скачка потенциала, регистрируемые на вольтамперных характеристиках или хронопотенциограммах исследуемых ионообменных мембран [21, 22]. Кадры из видео (рис. 5), полученные через заданные интервалы времени (0.25 с), позволяют заключить, что в случае волнистой поверхности ИОМ сценарий эволюции вихревых структур в стационарном состоянии мембранной системы отличается от описанного выше, характерного для мембран с гладкой поверхностью. В обоих исследованных электролитах зоны наиболее обессоленного раствора (и, соответственно, области пространственного заряда) формируются вблизи дна впадин рельефа поверхности АМХ. ЭК вихри, формирующиеся в этих зонах, выбрасывают обедненный раствор из впадин в ядро потока. Результатом этого в случае NaCl является практически полное периодическое "размывание" зоны обессоленного раствора, на месте которой примерно через 0.7 с образуется новая обедненная зона. Причем форма

обессоленного участка приповерхностного раствора полностью повторяет форму предыдущего (не размытого) участка.

#### Влияние типа электролита на параметры электроконвективных структур

Судя по размеру и более темному цвету визуализированных структур, возникающие в случае NaHT вихри менее крупные, а скорость их вращения меньше по сравнению с вихрями, наблюдаемыми в растворе NaCl. Толщина возмущенного электроконвекцией слоя приповерхностного раствора NaHT оказывается меньше, чем в растворе NaCl несмотря на то, что отношение  $i/i_{\rm lim}^{\rm theor}$  в случае NaHT (рис. 56) почти в 1.5 раза превышает соответствующую величину в случае NaCl (рис. 5*a*).

Рис. 6, на котором приведены результаты визуализации вихревых структур при одинаковых для обоих мембранных систем отношениях  $i/i_{\rm lim}^{\rm theor}$ , дает более полное представление о различиях, наблюдаемых в растворах NaCl и NaHT.

Развитие ЭК в растворе NaCl и других сильных электролитов хорошо изучены [23, 39, 40]. Размеры кластеров ЭК вихрей возрастают с ростом плотности тока (скачка потенциала). Как видно из рис. 7, при одном и том отношении  $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$  тол-щина зоны ЭК перемешивания значительно больше в случае раствора NaCl по сравнению с раствором NaHT. Причиной является более интенсивная генерация ионов H<sup>+</sup> на границе AMX с обедненным раствором. Ионы Н<sup>+</sup>, движущиеся от поверхности АМХ в объем раствора, переносят значительную часть заряда, поэтому для достижения сопоставимых потоков хлоридов и тартратов в случае NaHT величина отношения  $i/i_{
m lim}^{
m theor}$  должна быть гораздо больше. Кроме того, протоны, движущиеся от поверхности в объем раствора, снижают плотность объемного электрического заряда у поверхности мембраны. Вклад продуктов H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> в перенос электрического заряда в системе AMX/раствор NaCl относительно невелик, поэтому генерация протонов не оказывает существенного влияния на интенсивность ЭК. Толщина зоны ЭК вихрей,  $d_{ec}$ , становится соизмеримой с толщиной диффузионного слоя для каждого электролита примерно при скачке потенциала 1.5 В. В случае NaCl такой скачок потенциала достигается при  $i = 3i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ , тогда как в случае NaHT плотность тока должна быть гораздо выше:  $i = 8.5i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ . Значительная скорость генерации ионов Н<sup>+</sup> при диссо-

тельная скорость генерации ионов H<sup>+</sup> при диссоциации HT<sup>-</sup> вызывает снижение сопротивления обедненного диффузионного слоя, которое может быть весьма существенным с учетом высокой подвижности ионов H<sup>+</sup>.



**Рис. 5.** Эволюция вихревых структур и концентраций электролита у поверхности анионообменной мембраны AMX, визуализированная в 0.02 M растворах NaCl (*a*) и NaHT (*б*) в стационарном состоянии мембранной системы при  $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ , равном 5 (NaCl) и 7 (NaHT). Окуляр видеокамеры расположен перпендикулярно поверхности мембраны. Темной пунктирной линией указана граница зоны возмущенного электроконвекцией приповерхностного раствора. Величина  $d_{ec}$  характеризует протяженность этой зоны. Она определена как расстояние от поверхности мембраны до

внешней границы возмущенной зоны в геометрическом центре пути обессоливания раствора.



**Рис. 6.** Визуализация зон обессоливания, возмущенных электроконвективными структурами, у поверхности анионообменной мембраны AMX. Кадры видео получены в 0.02 M растворах NaCl (*a*) и NaHT (*б*) при значениях  $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ , равных 3 и 6; в обоих случаях снимки получены через 40 с после включения тока. Окуляр видеокамеры расположен перпендикулярно поверхности мембраны.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Визуализация вихревых структур в мембранной системе проведена с использованием родамина, окраска которого темнеет при уменьшении его концентрации в растворе. Для теоретической интерпретации результатов визуализации и лучшего понимания структуры вихревых кластеров проведены расчеты распределения концентраций и скоростей течения раствора в канале обессоливания ЭД ячейки с использованием уравнений Нернста–Планка–Пуассона–Навье–Стокса и учетом электроконвекции вблизи волнистой поверхности мембраны. Согласно расчету, зона



**Рис.** 7. Зависимость толщины зоны ЭК перемешивания от отношения  $i/i_{\rm lim}^{\rm theor}$ . Пунктирные линии обозначают толщину диффузионного слоя, рассчитанную по уравнению (2). Значения  $d_{\rm ec}$  определены через 40 с после включения электрического тока в геометрическом центре длины обессоливания раствора, как это показано на рис. 5.

низкой концентрации, которая идентифицируется на фото как более темная область, примерно совпадает в своих границах с крупным вихрем, локализованным вблизи дна впадины. Визуализация показывает, что при одном и том отношении  $i/i_{\rm lim}^{\rm theor}$  ЭК вихри более крупные, а концен-

трация электролита в них более высокая при использовании раствора NaCl по сравнению с раствором NaHT. Причиной является более интенсивная генерация ионов H<sup>+</sup>, которая имеет место в результате потери протона частью тартрат-анионов при их входе в мембрану. Ионы Н<sup>+</sup>, движущиеся от поверхности АМХ в объем раствора, переносят значительную часть тока, снижая тем самым выход по току при обессоливании раствора NaHT. Кроме того, протоны снижают (по абсолютной величине) плотность объемного электрического заряда в растворе, знак которого отрицательный. Это вызывает снижение интенсивности электроконвекции по сравнению со случаем раствора NaCl при прочих равных условиях. Вклад ионов H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> в перенос электрического заряда в системе AMX/раствор NaCl относительно невелик, поэтому генерация протонов не оказывает существенного влияния на интенсивность ЭК. Размеры кластеров ЭК вихрей возрастают с ростом скачка потенциала, причем толщина зоны ЭК вихрей становится соизмеримой с толщиной диффузионного слоя уже при 1.5 В.

Однако при этом в случае NaCl необходимо про-

пускать плотность тока  $i = 3i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ , тогда как в случае NaHT плотность тока должна быть гораздо выше:  $i = 8.5i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90054.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Przybylski R., Bazinet L., Firdaous L., Kouach M., Goossens J.-F., Dhulster P., Nedjar N. // Food Chem. 2020. V. 304. № 125448.
- 2. *Shashvatt U., Amurrio F., Portner C., Blaney L. //* Chem. Engineer. J. 2021. V. 419. № 129626.
- 3. *Meesschaert B., Ghyselbrecht K., Monballiu A., Pinoy L. //* Environmental Technology and Innovation. 2021. V. 2. № 101449.
- 4. *Lee G., Kim K., Chung J., Han J.-I.* // Chemosphere. 2021. V. 270. № 128631.
- Deng Z., van Linden N., Guillen E., Spanjers H., van Lier J.B. // J. Envir. Manag. 2021. V. 295. № 113096.
- Merkel A., Fárová H., Voropaeva D., Yaroslavtsev A., Ahrné L., Yazdi S.R. // Inter. Dairy J. 2021. V. 114. № 104921.
- Abou-Diab M., Thibodeau J., Fliss I., Dhulster P., Nedjar N., Bazinet L. Sep. Purif. Technol. 2021. V. 269. № 118650.
- Abou-Diab M., Thibodeau J., Deracinois B., Flahaut C., Fliss I., Dhulster P., Nedjar N., Bazinet L. // Membranes. 2020. V. 10(10). № 257. P. 1–22.
- Castro-Muñoz R., García-Depraect O., León-Becerril E., Cassano A., Conidi C., Fíla V. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2021.
- Din N.A.S., Lim S.J., Maskat M.Y., Mutalib S.A., Zaini N.A.M. // Bioresour. Bioprocess. 2021. V. 8(1). № 31.
- Mores S., Vandenberghe L.P.D.S., Magalhães Júnior A.I., de Carvalho J.C., de Mello A.F.M., Pandey A., Soccol C.R. // Bioresour. Technol. 2021. V. 320. № 124426.
- Bazinet L., Geoffroy T.R. Membranes. 2020. V. 10(9). № 221. P. 1–72.
- Kattan Readi O.M., Rolevink E., Nijmeijer K. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2014. V. 89(3). P. 425–435.
- Салем Р., Гаффар А., Мунавар А., Али Н., Хуссейни Т., Квайзер А. А. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 7. С. 639–648.
- 15. *Березин Б.Д., Березин Д.Б.* Органическая химия в 2 ч. Часть 1. 2016.
- Заболоцкий В.И., Бугаков В.В., Шарафан М.В., Чермит Р.Х. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 721– 721.
- Rybalkina O., Tsygurina K., Melnikova E., Mareev S., Moroz I., Nikonenko V., Pismenskaya N. // Inter. J. Molec. Sci. 2019. V. 20(14). № 3593.

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ том 12 № 1 2022

- Гельферих Ф. Иониты. М.: Иностр. литература, 1962. 490 с.
- Martí-Calatayud M.C., Evdochenko E., Bär J., García-Gabaldón M., Wessling M., Pérez-Herranz V. // J. Membr. Sci. 2020. V. 595. № 117592.
- Pismenskaya N.D., Rybalkina O.A., Kozmai A.E., Tsygurina K.A., Melnikova E.D., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 2020. V. 601. № 117920.
- Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Scarazzato T., Bernardes A.M., Espinosa D.C.R., Pérez-Herranz V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2020.V. 293. № 102439.
- Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенов М.Х., Пурсели Ж. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 10. С. 1266–1289.
- Mani A., Wang K.M. // Annu. Rev. Fluid Mech. 2020. V. 52. P. 509–529.
- 24. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699с.
- Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62(2). P. 2238.
- Andersen M., Wang K., Schiffbauer J., Mani A. // Electrophoresis. 2017. V. 38(5). P. 702–711.
- 27. Kotoka F, Merino-Garcia I., Velizarov S. // Membranes. 2020. V. 10. № 8. C. 160.
- Hori Y., Nakatani T., Mizutane Y. // J. Electron. Microsc. 1986. V. 35. P. 220.
- Güler E., van Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. // J. Membr. Sci. 2014. V. 455. P. 254–270.

- Mareev S.A., Butylskii D.Yu., Pismenskaya N.D., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 768–776.
- Pismenskaya N.D., Pokhidnia E.V., Pourcelly G., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 2018. V. 566. P. 54–68.
- 32. *Kwak R., Guan G., Peng W.K., Han J.* // Desalination. 2013. V. 308. P. 138–146.
- Magut P.K.S., Das S., Fernandv V.E., Losso J., Mc-Donough K., Naylor B.M., Aggarwal S., Warner I.M. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 15873–15879.
- 34. *Newman J.S.* Electrochemical Systems; Prentice Hall: Englewood Cli s, N.Y., USA, 1973.
- Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V. // J. Membr. Sci. 2015. V. 479. P. 28–38.
- 36. *Lide D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, N.Y., 1995.
- Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'Eva V.I., Sistat P., Pourcelly G. // J. Memb. Sci. 2013. V. 447. P. 190–202.
- Druzgalski C.L., Andersen M.B., Mani A. // Phys. Fluids. 2013. V. 25. P. 4818995.
- Bazinet L., Geoffroy T.R. Membranes. 2020. V. 10(9). № 221. P. 1–72.
- Kovalenko A.V., Wessling M., Nikonenko V.V., Mareev S.A., Moroz I.A., Evdochenko E., Urtenov M.K. // J. Membr. Sci. 2021. V. 636. P. 119583.

# Development of Electroconvection at the Wavy Surface of an Anion-Exchange Membrane in Sodium Chloride and Hydrotartrate Solutions

O. A. Rybalkina<sup>1, \*</sup>, I. A. Moroz<sup>1</sup>, A. D. Gorobchenko<sup>1</sup>, N. D. Pismenskaya<sup>1</sup>, and V. V. Nikonenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, Stavropolskaya st., 149, Krasnodar, Russia

\*e-mail: olesia93rus@mail.ru

Comparison electroconvective (EC) vortical structures formed at the surface of an anion exchange AMX membrane in 0.02 M NaCl and 0.02 M NaHT solutions. The surface of the AMX membrane is wavy; it contains alternating staggered hills and valleys. EC mixing zones were visualized using rhodamine fluorescent agent. In the case of NaCl, the vortex EC structures and concentration distributions were calculated using a "basic" model involving the Nernst–Planck–Poisson–Navier–Stokes equations. According to the calculation, the zone of low concentration approximately coincides in its boundaries with a large vortex localized near the bottom of the valley. The visualization shows that in the case of NaCl, the EC vortices are larger, and the electrolyte concentration in them is higher than in the case of NaHT at the same current to limiting current ratio. The reason is in the more intense generation of H<sup>+</sup> ions at the depleted solution/membrane boundaries, which occurs as a result of the loss of a proton by a part of the tartrate anions when they enter the membrane. The generated H<sup>+</sup> ions are additional current carriers; their flux from the depleted membrane surface decreases (in absolute value) the density of the space electric charge at the membrane surface, and, consequently, the intensity of electroconvection.

Keywords: electroconvection, anion exchange membrane, ampholyte, vortex structures

УДК 544.6.018.47-036.5:544.6.018.462.42

# О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА МЕМБРАН NAFION®, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОТЛИВКИ

© 2022 г. Е. Ю. Сафронова<sup>а, \*</sup>, Д. Ю. Воропаева<sup>а</sup>, С. А. Новикова<sup>а</sup>, А. Б. Ярославцев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия \*e-mail: safronova@igic.ras.ru Поступила в редакцию 03.09.2021 г. После доработки 28.09.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

В статье описано влияние природы растворителя на примере полярных протонных (вода) и апротонных (N,N-диметилформамид (ДМФА) и N,N-диметилацетамид (ДМА)) жидкостей на свойства мембран Nafion, полученных из них методом отливки. Влагосодержание и протонная проводимость мембран Nafion, полученных из водной дисперсии, существенно выше, чем из дисперсий в ДМФА и ДМА, однако их механические свойства и стабильность обычно оказываются невысокими. Непродолжительная ультразвуковая (УЗ) обработка дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА позволяет повысить проводимость мембран и снизить энергию ее активации. Это происходит из-за улучшения микроструктуры мембран за счет деагломерации макромолекул. Присутствие воды при УЗ обработке дисперсий Nafion приводит к увеличению их вязкости и потере большого количества функциональных сульфогрупп. В результате этого снижается проводимость мембран. Для нивелирования этих процессов целесообразно использовать апротонные жидкости или смеси с небольшим содержанием воды. Предложено объяснение влияния природы диспергирующей жидкости и УЗ обработки на свойства мембран Nafion с точки зрения морфологии полимера в дисперсии и в пленке.

Ключевые слова: Нафион, дисперсия, ультразвук, полимерный электролит, протонный проводник, ионная проводимость

DOI: 10.1134/S2218117222010072

### введение

Перфторированные сульфокислотные мембраны, самой широко известной из которых является Nafion® (DuPont, США), находят применение в альтернативной энергетике в качестве электролита в водородно-воздушных и метанольных топливных элементах [1-4] и в металл-ионных аккумуляторах [5-8]. Кроме того, Nafion® является одним из компонентов каталитических чернил для мембранно-электродных блоков топливных элементов и обеспечивает перенос протонов от наночастиц катализатора к электролиту [9]. Высокая проводимость и селективность переноса катионов, низкие газопроницаемость и электронная проводимость наряду с хорошими механическими свойствами и химической стабильностью обеспечили интерес исследователей к данному материалу.

Свойства перфторированных сульфосодержащих мембран определяются их микроструктурой. Представления о ней основаны на результатах исследований методами малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, а также транспортных свойств мембран [10, 11]. Различие в природе основной и боковых цепочек, входящих в состав полимера, приводит к группировке гидрофильных – SO<sub>3</sub>H групп в кластеры, в результате гидратации которых в мембране формируется система пор и каналов, по которой осушествляется ионный перенос [12]. Важно отметить, что визуализация морфологии таких мембран напрямую с помощью методов электронной микроскопии затруднена, поскольку исследования проводятся в вакууме, и в результате дегидратации поры исчезают. Низкий контраст между гидрофобной матрицей и ионными кластерами не позволяет получать изображения хорошего качества [13]. О микроструктуре перфторированных сульфосодержащих мембран можно судить по косвенным признакам, например, значениям влагосодержания, ионной подвижности, измеренной различными способами, селективности ионного переноса, а также способности сорбировать объемные молекулы и ионы [11, 14].

Известно, что мембраны типа Nafion® обладают эффектом памяти – их микроструктура, сорбционные и транспортные свойства меняются после обработки при различных температуре, влажности, нагрузке и химическом составе реагентов и зависят от способа формирования пленки [14-19]. В связи с расширением областей применения перфторсульфополимеров, тенденциями к использованию пленок меньшей толщины, а также гибридных мембран, наиболее технологичным способом получения таких материалов является отливка из растворов или дисперсий [20, 21]. Большое количество работ в последние годы посвящено изучению взаимосвязи между морфологией перфторсульфополимеров Nafion® в дисперсиях и тонких пленках (толщиной несколько десятков нанометров, перспективных для использования в электродах топливных элементов, в сенсорах и др.) и свойствами этих пленок [19, 22-24]. Подобные исследования особенно важны при формировании каталитических чернил для топливных элементов, поскольку тонкий слой перфторсульфополимера на поверхности наночастиц катализатора обеспечивает быстрый перенос протона и вносит существенный вклад в эффективность работы каталитического слоя в топливном элементе [25, 26].

Известно, что микроструктура и свойства мембран Nafion® зависят от условий получения пленок (диспергирующая жидкость, скорость и температура удаления растворителя) [17, 27-29]. Недостатком мембран, полученных методом отливки, часто является низкая механическая прочность. Повысить ее можно выбором температурного режима формирования пленок и переходом к более высококипящим растворителям [30]. Авторами [31] показано, что в процессе удаления жидкости из дисперсий Nafion® гелеобразование происходит при различной концентрации полимера и по разному механизму в зависимости от природы жидкости. В результате этого механические свойства мембран могут отличаться вплоть до 4 порядков. Наиболее прочными являются пленки, полученные из дисперсий в апротонных растворителях. Выдвинуто предположение о том, что механическая прочность мембран тем выше, чем сильнее переплетаются полимерные цепи при удалении диспергирующей жидкости [32]. Ионная проводимость перфторированных сульфосодержащих мембран, полученных методом отливки, также сильно меняется в зависимости от природы диспергирующей жидкости [33, 34].

Установлено [35–37], что предварительная ультразвуковая (УЗ) обработка водно-спиртовых

растворов Nafion® влияет на механические и транспортные свойства мембран, полученных из них методом отливки. Под действием УЗ происхолит vменьшение вязкости спиртовых растворов Nafion за счет деагломерации и уменьшения длины макромолекул. Протонная проводимость мембран, полученных из раствора после УЗ обработки, увеличивается вплоть до 40% по сравнению с мембраной, полученной из необработанного раствора [35, 36]. УЗ обработка раствора Nafion в присутствии катализатора Pt/C может приводить к нежелательным реакциям и ухулшению электрохимических характеристик электродов в топливных элементах [37]. Сведений о влиянии природы диспергирующей жидкости на эффект УЗ обработки дисперсий Nafion в литературе найти не удалось.

Данная статья посвящена исследованию влияния природы диспергирующей жидкости (вода, N,N-диметилформамид (ДМФА) и N,N-диметилацетамид (ДМА)) и УЗ обработки дисперсий на свойства мембран Nafion®, получаемых из них методом отливки.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали водную дисперсию Nafion® (10 мас. %, DuPont, эквивалентный вес – 1100) в H<sup>+</sup>-форме. Дисперсии в ДМФА и ДМА получали растворением экструзионной мембраны Nafion®212 (Sigma Aldrich, эквивалентный вес – 1100) в Na<sup>+</sup>-форме. Для этого предварительно кондиционированную и переведенную в Na<sup>+</sup>форму мембрану Nafion®212 сушили при комнатной температуре в вакууме в течение суток, измельчали и помещали в соответствующую жидкость из расчета того, что концентрация полимера в полученной дисперсии составит 5 мас. %. После этого смесь выдерживали при постоянном перемешивании на водяной бане при 80°С в течение 6 ч. В результате были получены прозрачные, визуально однородные дисперсии.

УЗ обработку дисперсий полимера проводили с помощью диспергатора Sonics Vibra cell VSX130 (частота 20 кГц) с использованием погружного зонда диаметром 3 мм (амплитуда 50%; мощность УЗ воздействия, определенная с помощью калориметрического метода, составила  $P_{y3} = 5.2 \pm 0.2$  Вт) в течение 10 и 60 мин. Объем обрабатываемой жидкости составлял 8 мл. Дисперсию полимера помещали в стеклянную емкость диаметром 1.5 см и погружали зонд так, чтобы он находился на расстоянии 2–3 мм от ее дна и равноудален от стенок. В процессе УЗ обработки дисперсии охлаждали с помощью ледяной рубашки, чтобы увеличить интенсивность воздействия (температура жидкости во время обработки составляла  $18 \pm 1$ °C). Для доказательства того, что в процессе УЗ обработки происходит кавитация, кусок алюминиевой фольги погружали в воду и подвергали воздействию в течение 30 с в тех же условиях, что и дисперсии полимера. В результате этого на фольге образовывалось множество сквозных отверстий.

В случае, если в жидкости, которую подвергают УЗ обработке, присутствуют молекулы воды, они могут подвергаться сонолизу. С помощью дозиметрии количественно показано формирование ОН • радикалов при УЗ воздействии. Эксперимент проводили по методу Вэйслера, описанному в [38]. 0.1 М водный раствор иодида калия обрабатывали ультразвуком в тех же условиях, что и дисперсии полимера в течение 0, 10 и 60 мин. В результате разложения молекул воды под действием ультразвука образуются радикалы водорода (H•), гидроксильные радикалы (OH•) и перекись водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Взаимодействие иодид ионов с OH • радикалами или молекулами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> приводит к образованию молекул йода (I<sub>2</sub>). Избыток ионов I<sup>-</sup> реагирует с I<sub>2</sub> с образованием тридиодид ионов  $(I_3)$ . Концентрацию  $I_3$  в растворах до и после УЗ обработки определяли с помощью УФ-спектроскопии при длине волны 355 нм (коэффициент мо-

лярной экстинкции  $\varepsilon_{1_{3}} = 26303$  л/(моль см)) на спектрофотометре PE-5300VI ("Экрос", Россия). Использовали кварцевые кюветы длиной 1 см. Величину УЗ эффективности (*SE*, мкмоль/кДж) рассчитывали по формуле:

$$SE = \frac{C_{I_3}V}{P_{V3}t \times 10^{-3}},$$
 (1)

где  $C_{I_3^-}$  – концентрация ионов  $I_3^-$  (мкмоль/л), V – объем раствора, подвергавшегося УЗ обработке (0.025 л),  $P_{Y3}$  – мощность УЗ воздействия (5.2 Вт), t – время (с). Для всех времен обработки проводили как минимум три эксперимента и определяли среднюю концентрацию ионов  $I_3^-$ , которая после 10 и 60 мин УЗ воздействия составила 3.65 и 18.36 мкмоль/л. УЗ эффективность после 10 и 60 мин *SE* = 0.029 и 0.025 мкмоль/кДж.

Полученные дисперсии полимера выливали на поверхность чашек Петри (пластиковых в случае водной дисперсии и стеклянных в случае дисперсии в ДМФА и ДМА) и удаляли жидкость. При получении мембран из водных дисперсий Nafion сушку проводили в следующем режиме: на воздухе при 45°C 12 ч, затем последовательно при 60, 70, 80, 85°C по 1 ч и в вакуумном шкафу при 80°C 4 ч. При получении мембран из дисперсий в ДМФА и ДМА сушку проводили на воздухе при  $60^{\circ}$ С 2 ч, при  $80^{\circ}$ С – 12 ч, затем в вакуумном шкафу при 110°С 4 ч. После этого пленки аккуратно снимали с поверхности чашек Петри и подвергали горячему прессованию под давлением 5 МПа при температуре 110°С в течение 3 мин для обеспечения лучшей прочности. Все полученные образцы мембран кондиционировали для приведения к стандартным условиям и перевода в протонную форму. Для этого их последовательно обрабатывали при комнатной температуре сначала дважды 5% раствором HCl в течение 1.5 ч, затем промывали деионизованной водой до исчезновения реакции на Cl-ионы. Ионообменную емкость (ИОЕ), влагосодержание, проводимость и проницаемость водорода определяли для мембран в Н<sup>+</sup>-форме; селективность ионного переноса – в Na<sup>+</sup>-форме.

Плотность дисперсий определяли до и после УЗ обработки с помощью портативного плотномера Densito (Mettler tolledo) при  $25 \pm 0.1^{\circ}$ С. Вязкость дисперсий определяли непосредственно после обработки, а также через несколько дней с помощью вибрационного вискозиметра SV-1A (A&D) при  $25 \pm 0.2^{\circ}$ С. Значение динамической вязкости ( $\eta$ , мПа с) рассчитывали из отношения экспериментально полученной вязкости к плотности раствора. Калибровку вискозиметра проводили по двум точкам с помощью стандартов вязкости 5 и 10 сП (Brookfield, США). Для всех условий обработки было проведено не менее трех экспериментов. Вязкость определяли по среднеарифметическому значению.

Для определения ИОЕ (мг-экв/г) мембрану в H<sup>+</sup>-форме предварительно выдерживали при 150°С в течение 30 мин. Затем навеску образца в сухом состоянии массой ~0.3 г выдерживали в 50 мл 0.1 М раствора NaCl в течение 12 ч при постоянном перемешивании. После этого раствор соли с мембраной титровали 0.05 М раствором NaOH.

Термический анализ образцов проводили с использованием термовесов Netzsch-TG 209 F1 в платиновых тиглях в атмосфере аргона в диапазоне температур от 25 до 150°С. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Влагосодержание мембран в H<sup>+</sup>-форме после их длительного контакта с водой определяли по разнице массы до термообработки и после выдерживания при 150°С.

Протонную проводимость мембран изучали в интервале температур 20—85°С при 100%-ной относительной влажности в контакте с деионизованной водой и на воздухе в диапазоне температур 25—60°С и влажности RH = 30%. Для задания необходимой влажности и температуры исполь-

**Таблица 1.** Значения динамической вязкости ( $\eta$ , мПа с, при 25°С) дисперсий Nafion в H<sup>+</sup>-форме в воде (10 мас. %) и Na<sup>+</sup>-форме в ДМФА и ДМА (5 мас. %) до и после УЗ обработки

Диспергирующая жидкость	Время УЗ обработки				
	0 мин	10 мин	60 мин		
Вода	4.82	5.31	7.57		
ДФМА	9.25	4.50	3.67		
ДМА	9.19	5.48	4.64		

зовали климатическую камеру постоянных условий Binder MKF115 (точность задания влажности  $\pm 2.5\%$ ). Измерения проводили с помощью моста переменного тока Elins E-1500 (в диапазоне частот 10 Гц–3 МГц) на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод с активной площадью поверхности 1 см<sup>2</sup>. Величину проводимости (Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>) рассчитывали из сопротивления, найденного из годографа импеданса по отсечке на оси активных сопротивлений. Погрешность в определении величины удельной проводимости составляла менее 10%.

Проницаемость водорода через мембраны в Н<sup>+</sup>-форме определяли методом газовой хроматографии с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности (ток 30 мА) и набивной колонкой (сорбент Mole Seive 5 Å, 2 м, 30°С, 20 см<sup>3</sup>/мин, Ar). Для получения волорола использовали генератор волорола ООО "НПП Химэлектроника". Эксперимент проводили в термостатированной ячейке, в одну часть которой подавался чистый водород, а в другую – аргон со скоростью 20 мл/мин. Для создания необходимого уровня влажности в потоке водорода и аргона каждый газ пропускали через два барботера с водой (100% влажность), которые были термостатированы при той же температуре, что и ячейка. Коэффициент проницаемости водорода  $P(cm^2/c)$  рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{jL}{C_{\rm H} - C_{\rm Ar}},\tag{2}$$

где L — толщина мембраны (см),  $C_{\rm H}$  — средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали водород (моль/см<sup>3</sup>),  $C_{\rm Ar}$  — средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали аргон (моль/см<sup>3</sup>)). Поток газа через мембрану *j* (моль/(с см<sup>2</sup>)) рассчитывали из соотношения:

$$j = \frac{C_{\rm Ar} V_t}{S},\tag{3}$$

где  $C_{\rm Ar}$  — средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали аргон, приведенная к нормальным условиям (моль/см<sup>3</sup>),  $V_t$  — объемная скорость потока газа-носителя (см<sup>3</sup>/с), S — активная площадь мембраны (см<sup>2</sup>).

Числа переноса ионов через мембраны в Na<sup>+</sup>форме определяли при температуре  $23 \pm 1^{\circ}$ С по методике, описанной в [35]. Для перевода мембран в Na<sup>+</sup>-форму их выдерживали в течение 24 ч в 2 M NaCl и многократно промывали деионизованной водой. Перед экспериментом образцы мембран выдерживали в течение 12 ч в 0.1 М растворе NaCl. После этого образец помещали в двухкамерную ячейку, разделенную мембраной (объем каждой камеры составлял 32 см<sup>3</sup>). Концентрации растворов NaCl составляли 0.1 М в одной камере и 0.5 М в другой. Два капилляра Луггина и Ag-AgCl электроды помещали в каждую камеру. Мембранный потенциал *Е*<sub>mes</sub> между электродами измеряли с помощью потенциостатагальваностата P-8 nano (ООО "Элинс", Россия). Мембранный потенциал рассчитывали по уравнению  $E_{mem} = E_{mes} - E_{corr}$ , где  $E_{mes} -$ измеренное значение,  $E_{corr}$  - величина, учитывающая неидеальность электродов сравнения, которую определяли с использованием в качестве внутреннего стандарта мембраны Neosepta CMX© (число переноса в исследуемых условиях - 99.0% [39]). Числа переноса катионов были рассчитаны как отношение найденного потенциала к потенциалу идеально селективной мембраны по уравнению:

$$t_{+app} = \frac{E_{mem}}{E_{\max} \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_{\max}},$$
(4)

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, K; F — постоянная Фарадея,  $a_1$  и  $a_2$  — активности электролита (значения находили интерполяцией непрерывной функцией табличных значений ( $a_1$  (0.5 M NaCl) = 0.339,  $a_2$  (0.1 M NaCl) = 0.0773). Погрешность определения  $t_+$  равнялась  $\pm 0.2\%$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

### Свойства дисперсий

Значения динамической вязкости исследуемых дисперсий Nafion® представлены в табл. 1. Вязкость дисперсий полимера увеличивается в ряду вода ≪ ДМА ~ ДМФА. В результате УЗ обработки вязкость дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА уменьшается на 40–50% после 10 мин и на 50– 60% после 60 мин (табл. 1). УЗ обработка дисперсий Nafion в ДМФА приводит к более существенному отличию от вязкости исходной дисперсии, по сравнению с ДМА. Следует отметить, что изменения свойств дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА после УЗ обработки являются необратимыми и значения вязкости остаются неизменными во времени по крайней мере в течение 200 ч. Аналогичное влияние УЗ обработки спиртовых растворов Nafion® описано в [35, 36].

УЗ обработка водной дисперсии Nafion в течение 10 и 60 минут, напротив, приводит к увеличению вязкости на 10 и 65% (табл. 1). Однако после этого она постепенно снижается и через 1 нед. вязкость водной дисперсии, обработанной УЗ в течение 60 мин, уменьшается до 5.37 мПа с. При УЗ обработке коммерческих водно-спиртовых растворов Nafion® увеличения вязкости не наблюдалось [35, 36].

#### Свойства мембран

Природа диспергирующей жидкости существенно влияет на особенности самоорганизации перфторсульфополимеров, сольватированных различным образом, и возможность формирования пленок. Из водных дисперсий полимера Nafion сложно сформировать пленки большого размера. Напротив, отливка мембран из дисперсий в ДМФА и ДМА приводит к формированию пленок, плотность которых в сухом состоянии составляет  $\rho \sim$ ~ 1.5 г/см<sup>3</sup>. При формировании пленок из тех же дисперсий в ДМФА и ДМА после УЗ обработки плотность образцов увеличивается с ростом продолжительности воздействия до 1.6–1.7 г/см<sup>3</sup> после 10 мин и до 1.8–2.0 г/см<sup>3</sup> после 60 мин.

ИК спектры мембран, полученных из дисперсий Nafion во всех жидкостях до и после УЗ обработки, качественно похожи. Вместе с тем наблюдаются некоторые отличия в площади пиков: в результате УЗ обработки площадь пиков в области валентных колебаний сульфогрупп ( $v_s \sim 1056 \text{ сm}^{-1}$ ) уменьшается. Изменение ИК спектров мембран, полученных из дисперсий в ДМФА и ДМА, одинаково, и площадь пика при 1056 см<sup>-1</sup> уменьшается на 5–7% после УЗ обработки. Наиболее существенные изменения наблюдаются для водной дисперсии Nafion. Площадь пика при 1056 см<sup>-1</sup> уменьшается на 10 и 25% после УЗ обработки водной дисперсии в течение 10 и 60 мин соответственно (рис. 1).

Об отрыве части боковых цепочек свидетельствует и уменьшение ИОЕ мембран, полученных из дисперсий после УЗ обработки. ИОЕ мембран, полученных из дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА, после 60 мин УЗ обработки уменьшается с 1.0 до 0.94–0.95 мг-экв/г. Более существенное



**Рис. 1.** Фрагменты ИК спектров мембран Nafion в сухом состоянии, полученных из водных дисперсий полимера до и после УЗ обработки, нормированные на колебания  $CF_2$  групп основной цепочки  $v_s = 1148$  см<sup>-1</sup>.

снижение ИОЕ наблюдается для мембран, полученных из водной дисперсии Nafion (с 1.1 мг-экв/г для исходной до 1.0 мг-экв/г для мембраны после 60 мин УЗ обработки).

Влагосодержание мембран уменьшается в ряду вода > ДМФА > ДМА (табл. 2). УЗ обработка водной дисперсии Nafion приводит к небольшому росту влагосодержания мембран (до 30.5–30.8% по сравнению с 29.2% для мембраны, полученной из водной дисперсии без УЗ обработки). Напротив, влагосодержание мембран, полученных из дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА после УЗ обработки, понижается. Например, количество воды в мембранах, полученных из дисперсий в ДМФА, уменьшается с 25.3% (без УЗ обработки) до 24.9% (60 мин УЗ обработки).

Протонная проводимость мембран Nafion в контакте с водой при 30°С, полученных из дисперсий в воде, ДМА и ДМФА, составляет 0.049,  $0.030 \text{ и} 0.023 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^{-1}$  соответственно (рис. 2). УЗ

**Таблица 2.** Влагосодержание (W, %) исследуемых мембран в  $H^+$ -форме в контакте с водой

Диспергирующая жидкость	Время УЗ обработки				
	0 мин	10 мин	60 мин		
Вода	$29.2\pm0.2$	$30.8\pm0.1$	$30.5\pm0.1$		
ДФМА	$25.3\pm0.1$	$25.1\pm0.2$	$24.9\pm0.1$		
ДМА	$23.3\pm0.1$	$22.5\pm0.1$	$18.6\pm0.1$		



Рис. 2. Зависимость протонной проводимости от температуры, измеренной в контакте с водой, для мембран Nafion, полученных из водных дисперсий (*a*), дисперсий в ДМФА (*b*) и ДМА (*b*).

обработка водной дисперсии приводит к понижению проводимости. После 60 мин проводимость мембран понижается более чем на 20% (рис. 2*a*). УЗ обработка дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА приводит к немонотонному изменению протонной проводимости полученных мембран. Так после 10 мин УЗ обработки таких дисперсий проводимость полученных мембран возрастает на ~10% (рис. 2*6*, 2*в*). Затем для раствора в ДМФА проводимость меняется сравнительно слабо, а для ДМА понижается практически до исходного значения.

Для ионной проводимости чаще всего наблюдается закономерность — чем выше энергия активации, тем ниже величина проводимости. В соответствии с этим изменяется и энергия активации протонной проводимости мембран. В случае образцов, полученных из водной дисперсии, энергия активации проводимости увеличивается от  $4.7 \pm 0.1$  до  $6.5 \pm 0.2$  кДж/моль после 60 мин УЗ обработки. УЗ обработка дисперсий в ДМФА и ДМА, напротив, приводит к снижению энергии активации проводимости мембран. Так после 60 мин УЗ обработки дисперсии в ДМФА ее значение понижается от 15.1  $\pm$  0.6 до 10.2  $\pm$  0.3 кДж/моль.

Другой естественной закономерностью является снижение протонной проводимости мембран при уменьшении влажности. Так, значения проводимости мембран, полученных из дисперсий в воде и ДМФА без УЗ обработки, при 30°С и относительной влажности RH = 30% составляют  $3.5 \times 10^{-3}$  и  $1.3 \times 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> (рис. 3). В то же время УЗ обработка во всех случаях приводит к уменьшению негативного воздействия при снижении влажности. Так, проводимость мембран Nafion, полученных из дисперсий в воде и ДМФА после 60 минут УЗ обработки, увеличивается в 1.85 и 2 раза по сравнению с аналогичными мембранами, полученными из исходных дисперсий.

Числа переноса катионов через мембраны в Na<sup>+</sup>-форме уменьшаются с ростом времени УЗ обработки от  $t^+$ (Na<sup>+</sup>) = 94.5 ± 0.4% для исходной Nafion, полученной из дисперсии в ДМФА, до 92.9 ± 0.3% и 91.7 ± 0.4% для мембран после 10 и

60 мин УЗ обработки. При этом проницаемость водорода (при 30°С и 100% RH) увеличивается на 60% от  $(1.40 \pm 0.06) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для исходной Nafion, полученной из дисперсии в ДМФА, до  $(2.23 \pm 0.03) \times 10^{-7}$  и  $(2.28 \pm 0.04) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для мембран, после 10 и 60 мин УЗ обработки дисперсий соответственно.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение вязкости дисперсий, влагосодержания и ионной проводимости мембран Nafion в зависимости от природы диспергирующей жидкости и продолжительности УЗ обработки связано с особенностями морфологии полимеров в присутствии растворителей и в формируемых из них пленках. Основные перфторированные цепочки являются гидрофобными, в то время как боковые цепочки с сульфогруппами на концах – гидрофильными (рис. 4). При формировании мембран ионообменные группы объединяются в кластеры, вокруг которых находится гидрофобная матрица. Высокая склонность сульфогрупп к гидратации приводит к расширению кластеров в присутствии воды и формированию системы пор и каналов по которой осуществляется ионный перенос [12]. Сульфогруппы при этом располагаются по внутренней границе кластеров. Скорость ионного переноса тем выше, чем больше размер пор и чем более разветвленной является система пор и каналов.

Используемые в работе диспергирующие жидкости отличаются друг от друга полярностью и сродством к группам перфторсульфополимеров. В полярных растворителях, таких как вода (диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 81$ ), макромолекулы перфторсульфополимера Nafion стремятся локализоваться так, чтобы площадь контакта гидрофобных участков макромолекул с растворителем была минимальной. При этом по данным [11, 40], полимер самоорганизуется в структуры типа стержней, образованных гидрофобными основными цепочками, на поверхности которых располагаются гидрофильные функциональные группы. Такая морфология препятствует агломерации макромолекул и вязкость водной дисперсии Nafion гораздо ниже, чем вязкость дисперсий в ДМФА, ДМА (табл. 1) или водно-спиртовой смеси [35].

В связи с этим процесс формирования пленок из водной дисперсии, который сопровождается потерей большого количества воды, осложняется необходимостью обращения кластеров. Как известно, именно гидрофобная матрица обеспечивает высокую механическую прочность мембран Nafion. В частности, для пленок, полученных ме-



**Рис. 3.** Протонная проводимость (при  $30^{\circ}$ С и относительной влажности RH = 30%) мембран Nafion, полученных из дисперсий в воде и ДМФА.

$$-(CF_2 + CF_2)_m(CF_2 - CF) - CF_2 - SO_3H$$

**Рис. 4.** Строение полимера Nafion® и возможные места разрыва связей при УЗ обработке.

тодом отливки, важное значение имеет переплетение макромолекул [32]. Отталкивание сульфогрупп друг от друга препятствует сцеплению перфторированных цепочек. В результате этого влагосодержание и проводимость мембран Nafion, полученных из водной дисперсии, гораздо выше, чем из дисперсий в ДМФА и ДМА (табл. 2, рис. 2, 3) и других растворителях [35]. По совокупности этих факторов мембраны Nafion, полученные отливкой из водной дисперсии, обладают низкой механической прочностью и стабильностью.

В присутствии полярных апротонных органических растворителей с существенно меньшей по сравнению с водой диэлектрической проницаемостью, таких как ДМФА ( $\varepsilon = 36.7$ ) и ДМА ( $\varepsilon = 37.8$ ), макромолекулы Nafion могут сворачиваться в клубки, а боковые цепочки могут располагаться вблизи от основной перфторированной цепи. Сродство гидрофобной перфторированной цепочки к ДМФА и ДМА способствует более плотному контакту растворителя и полимера. Это обуславливает более высокую вязкость дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА по сравнению с водной дисперсией, даже несмотря на двухкратную раз-

ницу в содержании полимера (табл. 1). При отливке мембран из дисперсий в ДМФА и ДМА макромолекулы полимера эффективно переплетаются и формируют более связанную полимерную матрицу. Это способствует получению материалов с хорошими механическими свойствами. Кроме того, важна и температура удаления растворителя. Более высокая температура кипения ДМФА и ДМА по сравнению с водой, а также использование Na<sup>+</sup> в качестве противоиона при получении дисперсии полимера позволяет формировать пленки при высокой температуре. Это дополнительно способствует увеличению подвижности макромолекул и их запутыванию. Дополнительный небольшой вклад в разницу влагосодержания и проводимости мембран, полученных из дисперсий в воде, ДМФА и ДМА, вносит отличие в составе полимера: ИОЕ мембран Nafion, полученных из водной дисперсии, почти на 10% больше, чем мембран, полученных из дисперсий в ДМФА и ДМА.

Свойства дисперсий Nafion и формируемых из них мембран меняются в результате УЗ обработки. Основными процессами, протекающими при этом с полимером, являются потеря сульфогрупп и разрыв полимерных цепочек. Безусловно, как в случае водной дисперсии, так и для органических растворителей одновременно протекают оба процесса. Высокая доступность сульфогрупп приводит к безусловному доминированию их отщепления при УЗ обработке водной дисперсии Nafion. Возможно, в сушественной мере этому способствует и присутствие продуктов сонолиза. Поэтому в данном случае происходит понижение протонной проводимости мембран при высоком влагосодержании. Вместе с тем, при уменьшении влажности до RH = 30% исчезает сетка непрерывных водородных связей и механизм протонного переноса в мембранах частично меняется на прыжковый. Различные кислородсодержащие группы, включая сульфо- и карбоксильные группы могут участвовать в процессе переноса. В этом случае протонная проводимость мембран, полученных из дисперсий после УЗ обработке оказывается значительно выше, чем из исходной водной дисперсии. Изменение вязкости после воздействия ультразвуком может быть следствием разрушения агломератов и изменения молекулярно-массового распределения. Взаимодействие фрагментов макромолекул, возникающих в результате атаки продуктами сонолиза, может приводить к сшивке и увеличению их длины, что выражается в повышении вязкости водной дисперсии Nafion после УЗ обработки. Необратимое уменьшение вязкости дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА свидетельствует об уменьшении длины

макромолекул. Сильное различие в скорости движения растворителя и клубков макромолекул приводит к тому, что при попеременном сжатии и разряжении в процессе УЗ возлействия происходит разрыв С-С связей основной цепочки (рис. 4). Причем, по данным [40], разрыв происходит не случайным образом, а вблизи от центра макромолекул. Это способствует более эффективной самоорганизации полимерной матрицы и большей связанности системы пор и каналов, в результате чего при небольших временах обработки протонная проводимость мембран повышается. Однако в дальнейшем потеря функциональных групп неизбежно приводит к понижению протонной проводимости и росту неселективного переноса анионов и газопроницаемости через мембраны, которые проявляются в различной степени в зависимости от природы растворителя.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние природы диспергирующей жидкости на примере полярных протонных и апротонных растворителей, а также предварительной УЗ обработки на свойства дисперсий и формируемых из них методом отливки мембран Nafion. Морфология полимера в дисперсиях и мембранах меняется в зависимости от растворителя. Влагосодержание и проводимость мембран Nafion, полученных из водной дисперсии, существенно выше, чем из дисперсий в ДМФА и ДМА. Однако из-за формирования в водных дисперсиях обращенных мицелл процесс формирования обращенной матрицы мембраны при удалении растворителя затрудняется, что приводит к получению пленок с низкими механическими свойствами.

УЗ обработка дисперсий полимера приводит к изменению вязкости и химического состава. Наиболее существенные изменения химического состава полимера наблюдаются для водной дисперсии Nafion из-за взаимодействия с продуктами сонолиза воды, что приводит к уменьшению ИОЕ полученных мембран на 10% и снижению их протонной проводимости. При непродолжительной УЗ обработке дисперсий Nafion в ДФМА и ДМА возможно увеличение влагосодержания и протонной проводимости мембран за счет деагломерации макромолекул полимера, что при формировании пленок приводит к улучшению связанности пор и увеличению подвижности носителей заряда.

Выбор состава дисперсий перфторсульфополимеров и условий УЗ обработки и формирования пленок существенно влияет на свойства формируемых методом отливки мембран. Присутствие большого количества воды в дисперсиях негативно сказывается на стабильности мембран и приводит к значительным изменениям состава полимера при УЗ обработке, что нужно принимать во внимание при получении материалов для дальнейшего использования в различных устройствах, в частности, в топливных элементах.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guerrero Moreno N., Cisneros Molina M., Gervasio D., Pérez Robles J.F. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 52. P. 897.
- 2. Mekhilef S., Saidur R., Safari A. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V. 16. P. 981.
- Park J.-S., Shin M.-S., Kim C.-S. // Curr. Opin. Electrochem. 2107. V. 5. P. 43.
- 4. *Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 1. С. 3.
- Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. P. 1185.
- Cao C., Wang H., Liu W., Liao X., Li L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 16110.
- 7. Sanginov E.A., Borisevich S.S., Kayumov R.R., Istomina A.S., Evshchik E. Yu, Reznitskikh O.G., Yaroslavtseva T.V., Melnikova T.I., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V. // Electrochim. Acta. 2021. V. 373. Art. № 137914.
- Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. // Успехи Химии. 2020. Т. 89. № 10. С. 1132.
- Majlan E.H., Rohendi D., Daud W.R.W., Husaini T., Haque M.A. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 89. P. 117.
- Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 50.
- 11. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2917. V. 117. P. 987.
- 12. Haubold H.-G., Vad T., Jungbluth H., Hiller P. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 1559.
- Yakovlev S., Downing K.H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2913. V. 15. P. 1052.
- Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. // Sensors Actuators B Chem. 2017. V. 240. P. 1016.
- 15. *Kuwertz R., Kirstein C., Turek T., Kunz U. //* J. Memb. Sci. 2016. V. 500 P. 225.
- Alberti G., Narducci R., Sganappa M. // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 575.
- Collette F.M., Thominette F., Mendil-Jakani H., Gebel G. // J. Memb. Sci. 2013. V. 435. P. 242.

- DeBonis D., Mayer M., Omosebi A., Besser R.S. // Renew. Energy. 2016. V. 89. P. 200.
- Gao X., Yamamoto K., Hirai T., Uchiyama T., Ohta N., Takao N., Matsumoto M., Imai H., Sugawara S., Shinohara K., Uchimoto Y. // Langmuir. 2020. V. 36. P. 3871.
- 20. Примаченко О.Н., Кульвелис Ю.В., Лебедев В.Т., Одиноков А.С., Байрамуков В.Ю., Мариненко Е.А., Гофман И.В., Швидченко А.В., Вуль А.Я., Иванчев С.С. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 1. С. 3.
- Wong C.Y., Wong W.Y., Ramya K., Khalid M., Loh K.S., Daud W.R.W., Lim K.L., Walvekar R., Kadhum A.A.H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 6116.
- 22. Tesfaye M., Kushner D.I., Kusoglu A. // ACS Appl. Polym. Mater. 2019. V. 1. P. 631.
- Berlinger S.A., Dudenas P.J., Bird A., Chen X., Freychet G., Mccloskey B.D., Kusoglu A., Weber A.Z. // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. P. 5824.
- 24. Karan K. // Curr. Opin. Electrochem. 2017. V. 5. P. 27.
- 25. Sharma R., Grahl-Madsen L., Andersen S.M. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 226. P. 66.
- Ngo T.T., Yu T.L., Lin H.L. // J. Power Sources. 2013. V. 238. P. 1.
- Loppinet B., Gebel G., Williams C.E. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 1884.
- Welch C., Labouriau A., Hjelm R., Orler B., Johnston C., Kim Y.S. // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. P. 1403.
- 29. Tarokh A., Karan K., Ponnurangam S. // Macromolecules. 2020. V. 53. P. 288.
- Moore R.B., Martin C.R. // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 2569.
- Kim Y.S., Welch C.F., Hjelm R.P., Mack N.H., Labouriau A., Orler E.B. // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 2161.
- Kim Y.S., Welch C.F., Hjelm R.P., Mack N.H., Labouriau A., Orler E.B. // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 2161.
- 33. *Crothers A.R., Radke C.J., Weber A.Z.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 28262.
- 34. *Lin H.-L., Yu T.L., Huang C.-H., Lin T.-L.* // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 2005. V. 43. P. 3044.
- 35. Safronova E.Y., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 178. Art. № 109229.
- 36. *Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 1. С. 10.
- 37. Pollet B.G. // Electrocatalysis. 2014. V. 5. P. 330.
- Son Y., Lim M., Ashokkumar M., Khim J. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 4096.
- Güler E., Elizen R., Vermaas D.A., Saakes M., Nijmeijer K. // J. Memb. Sci. 2013. V. 446. P. 266.
- Caruso M.M., Davis D.A., Shen Q., Odom S.A., Sottos N.R., White S.R., Moore J.S. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 5755.

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ том 12 № 1 2022

### On the Influence of the Solvent and Ultrasonic Treatment on the Properties of Cast Nafion® Membranes

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

<sup>1</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemisctry RAS, Moscow, Russia \*e-mail: safronova@igic.ras.ru

The effect of the nature of the solvent on examples of polar protic (water) and aprotic (N,N-dimethylformamide acetamide (DMF) and N,N-dimethylacetamide (DMA)) liquids on the properties of Nafion membranes obtained from them by casting prosedure was discussed. The water uptake and proton conductivity of Nafion membranes obtained from an aqueous dispersion are higher than from dispersions in DMF and DMA; however, their mechanical properties and stability are usually low. Short time ultrasonic (US) treatment of Nafion dispersions in DMF and DMA results in increase in conductivity of membranes and decrease in its activation energy. This is due to the improvement of the membrane microstructure as a result of the deagglomeration of macromolecules. The presence of water in Nafion dispersions upon US treatment leads to increase in their viscosity and loss of a large number of functional sulfo groups. As a result, the conductivity of the membranes decreases. To level these processes, it is advisable to use aprotic liquids or mixtures with a low water content for Nafion polymer. An explanation of the influence of the nature of the dispersing liquid and US treatment of the properties of Nafion membranes from the point of view of the morphology of the polymer in the dispersion and in the membrane was proposed.

Keywords: Nafion, dispertion, ultrasound, polymer electrolyte, proton conductor, ionic conductivity

УДК 663.635:628.165

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БРОСОВОГО ТЕПЛА СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ ДЛЯ ОПРЕСНЕНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2022 г. М. М. Агамалиев<sup>а, \*</sup>, Д. А. Ахмедова<sup>а</sup>, О. О. Алиева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, 1000 Азербайджан

\*e-mail: agamaliyevm@mail.ru Поступила в редакцию 23.07.2021 г. После доработки 05.10.2021 г. Принята к публикации 08.10.2021 г.

В статье исследуются вопросы повышения эффективности опреснения морской воды методом мембранной дистиллящии при использовании низкопотенциального (80–85°C) бросового тепла системы охлаждения дизельной электростанции и предотвращения образования накипи сульфата кальция на мембранах путем нанофильтрационного умягчения части исходной воды. Мембранный модуль интегрированный в систему охлаждения посредством промежуточного циркуляционного контура, подпитываемого смесью умягченной и исходной морской воды, обеспечивает выработку дистиллята и охлаждение теплоносителя. Исследования выполнены методом компьютерной симуляции расчетной модели системы, преобразованной в вычислительную программу, на примере вод Каспийского и Черного морей, с использованием мембранного модуля прямого контакта плоскорамной конструкции. Установлено, что каспийская вода характеризуется высоким потенциалом сульфатного накипеобразования и при подпитке промежуточного контура смесью умягченной и исходной воды в равном соотношении солесодержание питательной воды мембранного модуля не должно превышать 30 г/дм<sup>3</sup>, а в случае черноморской воды, даже без умягчения, этот показатель может быть повышен до 95 г/дм<sup>3</sup>. В обоих случаях достигается высокая конверсия подпиточной воды: 75-80%. Конверсия питательной воды мембранного модуля составляет 5.2-6.8%. Расход энергии связан только с работой насосов. На каждый мегаватт генерируемой электрической мощности приходится выработка 4.9–5.5 т/сут дистиллята (опресненной воды). Исследования носили расчетноаналитический характер, что делает необходимым дальнейшую экспериментальную проверку полученных результатов.

**Ключевые слова:** опреснение, бросовое тепло, мембранная дистилляция, нанофильтрация, расчетная модель, компьютерная симуляция

DOI: 10.1134/S2218117222010023

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Экспоненциальный рост численности населения Земли, развитие промышленности, сельского хозяйства, а также ограниченность пресноводных источников (всего 2.5% от общих запасов, большая часть которых находится в виде недоступных ледников), а также ряд других причин привели к возрастающему дефициту пресной воды и обусловили актуальность решения этой проблемы путем опреснения практически неограниченных ресурсов (97.5%) соленых вод – морских, океанских и др. На примере многолетнего опыта таких стран, как Саудовская Аравия, Кувейт, Израиль, Испания и др. можно судить об успешности решения указанной проблемы с использованием различных методов опреснения, из которых наиболее широкое применение нашли мембранные

57

(обратный осмос — до 65%) и термические (многоступенчатое испарение — до 25%) методы [1].

Общий недостаток известных методов опреснения связан с достаточно высокой стоимостью опресненной воды, обусловленной высокими энергозатратами и капиталовложениями. Эти методы вошли в противоречие также с ужесточившимися экологическими требованиями, поскольку приводят к выбросам больших количеств парниковых газов и сточных вод. В этой связи возрастает актуальность разработки и освоение энергосберегающих, "зеленых" методов опреснения, основанных на использовании нетрадиционных источников энергии: бросового тепла различных производств, солнечной и геотермальной энергии. К числу таких методов опреснения относится метод мембранной дистилляции (МД), ставший в последние 10–15 лет предметом изучения многих исследователей [2].

МД – процесс опреснения, при котором молекулы водяного пара горячей опресняемой воды (40-90°С) переносятся через микропористую гидрофобную мембрану на ее холодную сторону из-за различия парциальных давлений паров воды на этих сторонах, обусловленного перепадом температур. В зависимости от условий конденсации паровой фазы на холодной стороне различают несколько разновидностей модулей мембранной дистилляции (ММД): с прямым контактом (МДПК) – конденсацией паров в результате контакта с холодным потоком пермеата, омывающего мембрану; с конденсацией в воздушном зазоре – в слое воздуха или пермеата, охлаждаемого специальным потоком холодной воды; с конденсацией в отдельном конденсаторе, куда отводится водяной пар путем создания вакуума на холодной стороне или отвод пара осуществляется посредством инертного газа [2].

Наряду с упомянутой возможностью использования низкопотенциального тепла отмечаются такие достоинства МД, как практически 100%-ая селективность мембран, позволяющая получать глубоко обессоленную воду, например, для питания котлов высокого давления без дополнительной обработки, в отличие от обратного осмоса; возможность опреснения вод даже с высоким солесодержанием (до 100-200 г/дм<sup>3</sup>); достоинства, характерные для мембранных технологий в целом модульность, компактность, легкость автоматизации, использование конструкционных материалов из пластмасс и др. К недостаткам, ограничивающим коммерциализацию технологии МД, относятся высокая стоимость мембран, их низкая удельная производительность, накипеобразование и риск смачивания мембран жидкой фазой, подверженность температурной и концентрационной поляризации, а в случае использования традиционных источников энергии также и очень высокие энергозатраты: от нескольких десятков до нескольких сотен кВт ч/м<sup>3</sup>, в зависимости от конкретных условий [3].

К настоящему времени выполнен ряд исследований по изучению различных аспектов МД опреснения с использованием бросового низкопотенциального тепла систем охлаждения (СО) энергоустановок. В работах [4–6] исследована возможность МД опреснения теплой продувочной воды СО с испарительными градирнями. В [4] предлагается опресненную воду использовать для подпитки системы, что позволит на 29.4% уменьшить расход исходной пресной воды. Согласно расчетам авторов, способ экономичен при стоимости пресной воды >1.067 USD/м<sup>3</sup>. О технологической осуществимости такого процесса свидетельствуют результаты экспериментальных исследований на модуле с прямой контактной мембранной дистилляцией плоско-рамного типа с полипропиленовой мембраной [5]. По данным этих исследований продувочная вода СО характеризовалась солесодержанием 4.7 г/л и при кратности концентрирования 3.7-4 на мембране образовывалась накипь, состоящая из Са- $CO_3$ , CaSO<sub>4</sub> и CaSiO<sub>3</sub>. Селективность мембраны составила 99.95%. В пилотных исслелованиях [6] установлена возможность безнакипного концентрирования натуральной продувочной воды градирни в 4.5 раз и конверсии 78% продувочной воды, что позволяет сократить расход пресной воды на 37%. При этом расход электроэнергии в 3-4 раза меньше, чем при обратном осмосе. Из-за низкой температуры продувочной воды (35-45°С) в указанных исследованиях предусматривается дополнительный нагрев воды перед МД до 60°С.

Необходимость в предварительном нагреве отпадает при интегрировании МД в системы водяного охлаждения различного рода дизельных агрегатов, характеризующихся более высокими температурами нагретой воды: 65-85°С. В [7] предложен метод опреснения на ММД с использованием тепла из СО морского двигателя для бортовых судов. Расчетами показано, что может быть обеспечена выработка 15 м<sup>3</sup>/сут пресной воды. Оптимальный диапазон температуры горячей воды на входе в ММД – 65–70°С, охлаждающей воды на выходе – 40°С. По данным [8], на примере использования тепла охлаждающей воды дизельной электростанции (ДЭС) мощностью 5 МВт, разработана установка МД опреснения воды Средиземного моря с 12 модулями, общей производительностью 5 м<sup>3</sup>/сут. Температура опресняемой воды – 80°С, удельная электропроводность опресненной воды – 29 мкСм/см. Охлаждение ММД – прямоточное, с использованием морской воды. В аналогичных исследованиях [9], путем численного анализа системы МДПК, показана предпочтительность использования коротких мембран, поскольку при этом повышается массовый поток пермеата, а авторами [10], на примере одноступенчатых модулей МДПК, обоснована целесообразность рекуперации теплоты дистиллята путем использования специального теплообменника для предварительного нагрева исходной воды и даны рекомендации по использованию многоступенчатых установок.

Настоящая статья посвящена дальнейшим исследованиям технологии МД с использованием тепла охлаждающей воды ДЭС модульного типа на примере опреснения вод Каспийского и Черного морей. Часто такие ДЭС используются в приморских регионах как для децентрализованного электро- и теплоснабжения отдельных объектов, так и в составе компонента энергосистемы, поскольку характеризуются высокой маневренностью в плане обеспечения пиковых нагрузок. В частности, одна из таких ДЭС (18 модулей по 16 МВт) в

течении нескольких лет эксплуатируется на Апшеронском полуострове (Азербайджанская Республика). Охлаждение двигателя осуществляется дистиллятом, который циркулирует по замкнутому контуру: "рубашка" охлаждения двигателярадиаторная градирня. Каспийская вода характеризуется высоким потенциалом сульфатного накипеобразования. Поэтому, в отличие от ранее выполненных работ, исследуется возможность и условия решения сульфатной проблемы путем предварительного умягчения морской воды методом нанофильтрации, который успешно решает эту проблему в обычных системах опреснения океанской и некоторых других соленых вод [11]. В задачи исследований входили также вопросы сравнительного анализа и выбора мембраны, изучения влияния условий организации процесса на тепловую эффективность, удельную площадь поверхности мембраны и др.

Для осуществления процесса МД предусматривается использование модификации МД с прямой контактной конденсацией, как наиболее изученной и близкой к коммерческому применению.

### 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В типичных системах ДЭС тепло продуктов сгорания с температурой 400–500°С используется в котлах-утилизаторах для теплоснабжения прилегающих объектов, а отвод тепла из "рубашки" охлаждения двигателя осуществляется дистиллятом, который циркулирует в радиаторных градирнях, обдуваемых вентилятором (рис. 1*a*). Температурный график системы охлаждения двигателя (80–85°С – на выходе и 25–30°С – на входе) создает реальные предпосылки для использования этого низкопотенциального тепла СО с целью опреснения морской воды методом МД.

Согласно предлагаемой схеме (рис. 2) формируетсятрехконтурнаясистема. Впервомосуществляется отвод тепла из двигателя в теплообменник, во втором, промежуточном контуре – передача этоготепла к ММД посредством циркулирующей горячей питательной воды —  $G_{r}$ . В процессе термической дистилляции и теплопередачи в этом модуле достигается охлаждение питательной воды, часть которой отводится в виде продувки системы ( $G_{\rm np}$ ). Для восполнения потерь в питательном контуре используется подпиточная вода (G<sub>пол</sub>), состоящая из смеси исходной морской воды с долей "у" и умягченной в модуле НФ морской воды с долей (1 - y). На холодной стороне мембраны циркулирует дистиллят ( $G_x$ ), охлаждаемый в охладителе дистиллята (рис. 2*a*), либо в воздушных радиаторах (рис. 2б) и, частично, отводимый в виде целевого продукта-дистиллята (G<sub>n</sub>). Первая схема предпочтительна для проектирования новых систем, а вторая – для реконструкции действующих.



Рис. 1. Принципиальная схема ДЭС с радиаторными градирнями для охлаждения двигателя: Т – топливо; В – воздух; ДД – дизельный двигатель; ЭГ – электрический генератор; КУ – котел-утилизатор; ПС – продукты сгорания топлива; СОГВ – система отопления и горячего водоснабжения; В-Р – вентилятор; Р – радиатор.

Вобе системы подается морская вода ( $G_{\rm MB}$ ), отводится концентрат модуля НФ –  $G_k$ , а в случае охлаждения дистиллята морской водой – также и сбросная вода –  $G_{\rm c6.}$ 

Исследования были проведены путем компьютерной симуляции расчетной модели предложенной системы. На первом этапе была выбрана расчетная модель, состоящая из трех частей: модели нанофильтрационного умягчения морской воды, модели модуля МД и модели, отражающей условия предотвращения образования накипи CaSO<sub>4</sub> на поверхности мембраны. При моделировании процесса нанофильтрационного умягчения предусматривалось использование мембраны марки NF-90, характеризующейся высокой селективностью как по двухвалентным так и по одновалентным ионам. Эта стадия была исследована по компьютерной программе ROSA (Reverse Osmosis System Analysis) [12].

Исследование ММД выполнялось по модели, основанной на критериальном уравнении Нуссельта и соответствующей методике, приведенной в [13, 14]. Предусматривалось использование плоско-рамного модуля и четырех марок мембран (табл. 1), которые характеризуются высокой удельной производительностью.

Оценка условий выпадения накипи сульфата кальция проводилась на основании индекса Скилмана, по методике приведенной в [15].

Исследования были выполнены на примере каспийской и черноморской вод, ионные составы которых приведены в табл. 2.



**Рис. 2.** Схема интегрирования модуля МД в систему охлаждения ДЭС: *a*) охлаждение дистиллята морской водой, *δ*) охлаждение дистиллята воздухом. ТО – теплообменник; МД – модуль мембранной дистилляции; НΦ – модуль нанофильтрационного умягчения; ОД – охладитель дистиллята.

#### 3. РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ

Расход питательной воды ММД (концентрата), циркулирующего в горячем контуре –  $G_{r}$ , кг/с:

$$G_{\rm r} = \alpha \left(1 - \eta_{\rm ext}\right) W_{\rm ext} \times 10^3 / \left(\eta_{\rm ext} \left(t_{\rm TO}^{"} - t_{\rm TO}^{'}\right) C_{\rm p}\right), \quad (1)$$

где  $\alpha$  — доля бросового тепла на систему охлаждения;  $\eta_{\scriptscriptstyle 3Л}$  — электрический КПД;  $W_{\scriptscriptstyle 3Л}$  — электрическая мощность ДЭС, МВт;  $t'_{\rm TO}$  и  $t''_{\rm TO}$  — температура воды в входе и выходе ТО соответственно, °С;  $C_{\rm p}$  — удельная теплоемкость воды, кДж/(кг °С).

Расход дистиллята —  $G_{\rm d}$  и продувочной воды —  $G_{\rm np}$ , кг/с:

$$G_{\rm g} = \beta_{\rm пит} G_{\rm r} / 100, \qquad (2)$$

$$G_{\rm np} = G_{\rm g}(1/\beta_{\rm nog} - 1), \qquad (3)$$

где  $\beta_{nит}$  и  $\beta_{nog}$  — коэффициенты конверсии горячей питательной воды модуля МД в циркуляционном контуре и подпиточной воды контура, в %-ах и долях соответственно:

$$\beta_{\text{под}} = G_{\text{д}}/G_{\text{под}} = G_{\text{g}}/(G_{\text{пр}} + G_{\text{g}}), \qquad (4)$$

где  $G_{\text{пол}}$  — расход подпиточной воды, кг/с.

Кратность упаривания воды в циркуляционном контуре по отношению к подпиточной воде  $(K_y)$  и солесодержание питательной воды ММД –  $S_{пит}$ , мг/дм<sup>3</sup>:

$$K_{\rm y} = 1/(1 - \beta_{\rm nog}),$$
 (5)

$$S_{\text{пит}} = S_{\text{под}} K_{\text{y}}.$$
 (6)

Расход пермеата стадии НФ ( $G_{\rm H\phi}$ ), составляющий (1 — y)-ую часть расхода подпиточной воды, кг/с:

$$G_{\rm H} = (1 - y)G_{\rm nog}/\beta_{\rm H}, \qquad (7)$$

где  $\beta_{h\phi}$  — коэффициент конверсии питательной воды НФ, в долях.

Концентрация каждого иона (i) в подпиточной воде –  $S_i$ , мг/дм<sup>3</sup>:

$$S_{i} = yS_{i,MB} + (1 - y)S_{i,\Pi},$$
(8)

Фирма- производитель	Марка	Материал	Толщина δ, мкм	Радиус пор г, мкм	Пористость ε, %
Gelman	TF-450	PTFE/PP	60	0.225	80
Millipore	Durapore	PVDV	125	0.1	75
Gore	—	PTFE	77	0.225	89
Vladipor	ΜΦΦΚ-4	PTFE/PP	130	0.325	80

Таблица 1. Технические показатели мембран

Примечание: PTFE – Политетрафлорэтилен; PP – Полипропилен; PVDV – Поливинилденефлорид.

Моря	Ca <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	Na <sup>+</sup>	Cl-	$SO_4^{2-}$	HCO <sub>3</sub>	Солесодержание
Каспийское	320.9	729.9	3174.9	5034.3	3264.0	244.0	12768
Черное	254.6	623.7	5748.6	10022.6	1440.0	79.3	18 169

**Таблица 2.** Ионные составы вод, мг/дм<sup>3</sup>

где  $S_{i, MB}$  и  $S_{i, n}$  – концентрации ионов в морской воде и пермеате НФ соответственно. При этом последние рассчитываются по программе "ROSA", как функции от  $\beta_{h\phi}$ .

Температура смеси в точке подвода подпиточной воды в циркуляционный контур, равная температуре на входе в ТО –  $t_{cM}$ , °С:

$$t_{\rm cM} = \left( \left( G_{\rm r} - G_{\rm d} - G_{\rm np} \right) t_{\rm n}'' + G_{\rm nod} t_{\rm nod} \right) / G_{\rm r} , \qquad (9)$$

где  $t''_{n}$  — температуры питательной воды стадии МД на выходе из модуля;  $t_{nod}$  — температура подпиточной воды контура, °C.

Степень пересыщенности воды в циркуляционном контуре по сульфату кальция может быть оценена по индексу Скилмана (SI), допустимым значением, которого является — SI  $\leq$  1 [15]:

SI = 
$$K_y S_{\text{Ca, nog}} / ((X^2 + 4K_{\text{sp}})^{0.5} - X) \times 1000 E_{\text{Ca}}),$$
 (10)

где  $S_{\text{Са, под}}$  — концентрация ионов кальция в подпиточной воде, в мг/дм<sup>3</sup>;  $E_{\text{Са}}$  — эквивалентная масса атома Са, мг/экв; X — избыточная концентрация превалирующего иона, мг/дм<sup>3</sup>;  $K_{\text{sp}}$  — произведение растворимости сульфата кальция.

$$X = |1.04S_{SO_4} - 2.5S_{Ca}|.$$
(11)

В температурном диапазоне  $t = 20-90^{\circ}$ С и ионной силы раствора  $\mu = 0.2-2.8$  величина  $K_{\rm sp}$  может быть рассчитана по формуле, (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>:

$$K_{\rm sp} = (16.895\mu^{0.6785} + 0.033t - 5 \times 10^{-4}t^2) \times 10^{-4}.$$
 (12)

Удельный расход дистиллята (*J*) стадии МД, кг/(м<sup>2</sup> с), [14]:

$$J = B_{\rm M} \left( P_{\rm 1}(t_{\rm MT}) X_{\rm B} a_{\rm B} - P_{\rm 2}(t_{\rm MX}) \right) = B_{\rm M} \Delta P_{\rm A}, \qquad (13)$$

где  $B_{\rm M}$  — коэффициент проницаемости мембраны, кг/(м<sup>2</sup> с Па);  $P_1(t_{\rm MF})$  и  $P_2(t_{\rm MX})$  — давление водяного пара над чистой водой при температуре горячей и холодной поверхности мембраны, Па;  $\Delta P_{\rm g}$  — движущая сила процесса МД, Па;  $X_{\rm B}$  — молярная доля воды в питающем концентрате;  $a_{\rm B}$  коэффициент активности воды.

Величина  $B_{\rm M}$  может быть определена по аналитическим зависимостям, учитывающим технологические показатели используемой мембраны и механизм диффузии паров воды через мембрану. Исходя из соотношения длины свободного пробега молекул воды и диаметра пор мембраны можно показать, что в рассматриваемом случае диффузия паров подчиняется смешанному кнудсено-молекулярному механизму и  $B_{\rm M}$  может быть рассчитано по формуле [14]:

$$B_{\rm M} = \left[\frac{3\tau\delta}{2\varepsilon r} \left(\frac{\pi RT}{8M}\right)^{1/2} + \frac{\tau\delta}{\varepsilon} \frac{Pa}{PD} \frac{RT}{M}\right]^{-1},\qquad(14)$$

где є, r,  $\delta$  – технологические показатели мембраны, приведенные в табл. 1;  $\tau$  – извилистость пор мембраны, в долях; M – молярная масса воды, г/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль K); T – средняя температура мембраны, K; Pa – давление воздуха в порах, равное атмосферному давлению, Па; PD – произведение общего давления в порах мембраны на коэффициент диффузии, Па м<sup>2/с</sup>:

$$\tau = 1/\epsilon, \tag{15}$$

$$PD = 1.895 \times 10^{-5} T^{2.072}.$$
 (16)

Давление пара на линии насыщения при известной температуре может быть рассчитано по формуле Антуана, Па [3]:

$$P = \exp(23.1964 - 3816.44/(T_{\pi} - 46.13)), \quad (17)$$

где  $T_{\rm n}$  – температура пара на горячей и холодной поверхностях мембраны, К.

С учетом температурной поляризации температуры горячей и холодной поверхностей ( $T_{\rm MF}$ ,  $T_{\rm MX}$ ) могут быть рассчитаны по формулам, К [16]:

$$T_{\rm M\Gamma} = \frac{\kappa_{\rm M} \left( T_{\rm g, \pi} + \frac{h_{\rm K}}{h_{\rm m}} T_{\rm g, \kappa} \right) + \delta \left( h_{\rm K} T_{\rm g, \kappa} - J \Delta H \right)}{\left( \kappa_{\rm M} \right) + h_{\rm K} \left( \delta + \frac{\kappa_{\rm M}}{h_{\rm m}} \right)}, \quad (18)$$

$$T_{\rm MX} = \frac{\kappa_{\rm M} \left( T_{\rm s,\kappa} + \frac{h_{\rm m}}{h_{\rm K}} T_{\rm s,\pi} \right) + \delta \left( h_{\rm m} T_{\rm s,\pi} + J \Delta H \right)}{\left( \kappa_{\rm M} \right) + h_{\rm m} \left( \delta + \frac{\kappa_{\rm M}}{h_{\rm K}} \right)}, \quad (19)$$

где к<sub>м</sub> — коэффициент теплопроводности мембраны, Вт/(м C);  $T_{\text{я.д.}}, T_{\text{я.к.}}$  — средние температуры в ядрах потоков дистиллята на холодной и концентрата на горячей сторонах мембраны, К;  $h_{\text{д.}}, h_{\text{к.}}$  — коэффициенты теплопроводности дистиллята и концентрата соответственно, Вт/(м<sup>2</sup> K);  $\Delta H$  скрытая теплота парообразования при средней температуре горячей стороны мембраны, кДж/кг.

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ том 12 № 1 2022

Расчет к<sub>м</sub>,  $h_{\rm d}$ ,  $h_{\rm k}$ ,  $\Delta H$  может быть выполнен по формулам, приведенным в [14, 16]:

$$\kappa_{\rm M} = (1 - \varepsilon)\kappa_{\rm MM} + \varepsilon \kappa_{\rm r}, \qquad (20)$$

$$h_{\rm m} = {\rm N} u_{\rm m} \kappa_{\rm m} / D_{\rm sk}, \qquad (21)$$

$$\Delta H = 2489.7 - 2.412 \left( T_{\rm MF} - 273.15 \right), \tag{22}$$

$$h_{\rm K} = {\rm Nu}_{\rm K} \kappa_{\rm K} / D_{\rm SK}, \tag{23}$$

где  $\kappa_{MM}$  и  $\kappa_{\Gamma}$  – коэффициенты теплопроводности материала мембраны и газов (воздуха, паров воды) в порах мембраны;  $D_{3K}$  – эквивалентный диаметр канала, м;  $Nu_{A}$ ,  $Nu_{K}$  – соответствующие числа Нуссельта, зависящие от режима течения:

Ламинарный – 
$$Nu = 0.097 Re^{0.73} Pr^{0.13}$$
, (24)

где Re и Pr – числа Рейнольдса и Прандтля, соответственно.

Капитальные затраты модуля МД зависят, в основном, от площади поверхности мембраны (F,  $M^2$ ) или ее удельного значения (f,  $M^2/(\kappa r/c)$ ), а тепловой эффективности - от коэффициента температурной поляризации (КТП), расхода электроэнергии на работу насосов (g<sub>н</sub>, кВт ч/м<sup>3</sup> полученного дистиллята), а также теплового КПД процесса. Причем последний может быть выражен в двух вариантах: как количество энергии, перешедшей от горячего к холодному потоку посредством массопередачи ( $q_{\rm MII}$ ), поделенное в одном случае к суммарному количеству энергии, включая также теплопроводность мембраны ( $q_{\text{тп}}$ ) –  $\eta_{1. \text{мл}}$ , %), а в другом — к снижению энергии горячего потока на мембранном модуле ( $\Delta q_{MM}$ ) – ( $\eta_{2,MR}$ , %). Исходя из использования бросового тепла ДЭС для опреснения морской волы в число выходных технологических показателей предлагается ввести также такое понятие, как энергетический выход дистиллята, характеризующий количество дистиллята на каждый МВт вырабатываемой электроэнергии  $- d_{w}$ , т/(сут MBт):

$$F = G_{\rm \tiny MII}/J, \qquad (26)$$

$$f_{\rm M} = 1/J, \tag{27}$$

$$KT\Pi = (T_{g.K} - T_{M\Gamma}) / (T_{g.\Pi} - T_{MX}), \qquad (28)$$

$$\eta_{1.M,\Pi} = \frac{q_{M\Pi} \times 100}{q_{M\Pi} + q_{\Pi\Pi}} = \frac{J\Delta H \times 100}{J\Delta H + 0.001\kappa_{M}(T_{M\Gamma} - T_{MX})/\delta}, (29)$$

$$\eta_{2.MI} = \frac{q_{MII} \times 100}{\Delta q_{MM}} = \frac{J\Delta HF \times 100}{G_{\mu r}C_{p} (t'_{n}(1 - K_{\mu r})t''_{n}}, \qquad (30)$$

$$g_{\rm H} = V \Delta P_{\rm c} / (3600 G_{\rm g} \eta_{\rm H}), \qquad (31)$$

$$d_{\rm w} = 86.4G_{\rm g}/W_{_{\rm \Im J}},$$
 (32)

где  $t'_{\rm n}$  и  $t''_{\rm n}$  – температуры горячего питательного потока на входе и выходе мембранного модуля соответственно, °C; *V* – суммарный объемный расход потока питательной воды и дистиллята, м<sup>3</sup>/c;  $\Delta P_{\rm c}$  – суммарные потери давления, Па;  $\eta_{\rm H}$  – КПД насосов.

Следует отметить, что при выполнении компьютерной симуляции данной модели значения некоторых показателей, входящих в приведенные выражения или расчетных формул для их определения, принимались из литературных источников:  $\kappa_{\text{мм}}$ ,  $X_{\text{в}}$ ,  $a_{\text{в}}$ , а также кинематические вязкости и плотности горячего и холодного потоков для расчета чисел Рейнольдса и Прандтля.

Исследования проводились на примере ММД плоско-рамного типа с шириной мембраны *a* = = 0.5 м, шириной мембранного канала b = 0.002 м и высотой рабочей поверхности h = 1 м. В исследованиях варьировались: коэффициент конверсии питательной воды стадии НФ ( $\beta_{\mu\phi} = 0.4 - 0.8$ ); доли исходной морской воды в подпиточной воде (y = 0.2 - 1), температура дистиллята МД на выходе из модуля ( $t_{\pi}^{"} = 40-70^{\circ}$ C), а также скорости движения питательной воды и дистиллята в камерах модуля МД (v = 0.1-0.3 м/с) и солесодержания питательной воды ( $S_{\text{пит}} = 20 - 100 \text{ г/дм}^3$ ). Принимались фиксированными: доля бросового тепла на систему охлаждения ( $\alpha = 0.3$ ), температура морской воды ( $t_{\rm MB} = 20^{\circ}$ C), температура горячего концентрата на входе и выходе модуля МД – на 5°С меньше нормативных значений температуры дистиллята в "рубашке" охлаждения дизельного двигателя (80 и 25°С соответственно). Путем вычислительного эксперимента изучалось влияние варьируемых факторов на совокупность указанных выше выходных факторов.

Расчеты выполнялись итеративным методом. В первом приближении задавались температурами горячей и холодной поверхностей мембраны отличными от средних температур в ядрах потоков на 3°С, а также величиной конверсии питательной воды ( $\beta_{пит}$ ) модуля МД – 6%. За критерий завершения расчетов принималось выполнение трех условий: расхождение между полученными и предыдущими значениями температуры поверхности мембраны – <0.1°С, величины  $\beta_{пит} < 0.05\%$ , а также  $|\eta_{1.м.\pi} - \eta_{2.м.\pi}| < 0.1\%$ .

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Одна из главных особенностей настоящих исследований связана с анализом условий предотвращения сульфатного накипеобразования в модуле МД при нанофильтрационном умягчении части подпиточной воды питательного (горячего) контура МД. Как показали результаты расчетов, остаточные концентрации накипеобразующих ионов в пермеате стадии НФ зависят, в основном, от величины конверсии морской воды (выхода пермеата) –  $\beta_{h\phi}$  (рис. 3).

Полученные данные хорошо согласуются с известными результатами исследований по НФ обработке океанской воды и подтверждают эффективность достаточно глубокого умягчения также и вод Каспийского и Черного морей. Так, содержание ионов Ca<sup>2+</sup> снижается до: 10–22 и 8–18 мг/дм<sup>3</sup> в пермеатах каспийской и черноморской вод соответственно. В этом же соответствии для наиболее типичных значений  $\beta_{h\phi} = 0.7$  концентрации сульфат-ионов составляют 125 и 50 мг/дм<sup>3</sup>, а солесодержания пермеатов – 1.9 и 3.1 г/дм<sup>3</sup>.

Повышение остаточных концентраций ионов с увеличением  $\beta_{\rm H\varphi}$  объясняется повышением содержания ионов в остаточном концентрате, часть которых и проникает через мембрану в камеру пермеата. Заметное ухудшение показателей наблюдается при  $\beta_{\rm H\varphi} > 0.7$ . Поэтому в дальнейших исследованиях эта величина была принята постоянной — 0.7.

Важно отметить, что по программе ROSA были определены не только прогнозируемые концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в пермеате, но и всех остальных ионов, а также солесодержания пермеата –  $S_{\rm n}$ . Статистическая обработка полученных данных показала, что с учетом использования мембраны NF-90 все кривые зависимости концентрации компонентов от  $\beta_{\rm hp}$ , за исключением ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0.99-1$  могут быть аппроксимированы уравнением степенного вида, мг/дм<sup>3</sup>:

$$S_{\rm i} = a(1 - \beta_{\rm Hb})^b, \tag{33}$$

где *а* и *b* – коэффициенты, зависящие от природы иона и источника воды (табл. 3). Содержание ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> оценивалось с учетом подкисления исходной воды. Поэтому его концентрация в пермеате слабо коррелируется с величиной  $\beta_{h\phi}$  и согласно расчетам может быть принята: 8 и 5 мг/дм<sup>3</sup> для каспийской и черноморской вод соответственно.

Эти данные представляют большой интерес и с точки зрения компьютерных исследований различных гибридных систем опреснения с нанофильтрационной предварительной очисткой обратный осмос, термическая дистилляция др.

Высокая эффективность нанофильтрационного умягчения морской и океанской воды в плане предотвращения накипи сульфата кальция и стремление снизить затраты на опреснение в целом, делают оправданным подпитку горячего контура МД смесью исходной воды и пермеата



**Рис. 3.** Графики зависимости солесодержания пермеата –  $S_{\Pi}(1-I')$ , остаточных концентраций Са – (2–2), SO<sub>4</sub> – (3–3) от величины конверсии: 1, 2, 3 – каспийская вода, I', 2, 3 – черноморская вода.

НФ, как показано на рис. 2. В этой связи на рис. 4 представлен график зависимости индекса Скилмана (SI) питательной воды МД в горячем контуре и величины конверсии подпиточной воды ( $β_{под}$ ) от доли морской воды (*y*) и солесодержания питательной воды МД ( $S_{пит}$ ).

Анализ графиков показывает, что более высоким потенциалом сульфатного накипеобразования характеризуется каспийская вода: значения SI < 1 достигаются лишь для небольшого диапазона изменения входных —  $S_{\text{пит}} < 30$  г/дм<sup>3</sup> и y < 0.4 (рис. 4*a*). Вместе с тем, даже при этих значениях входных факторов прогнозируются достаточно высокие значения конверсии подпиточной воды: 60—85% (прямая 5 при  $S_{\text{пит}} = 20$  г/дм<sup>3</sup> и 6 – при  $S_{\text{пит}} = 50$  г/дм<sup>3</sup>). Согласно данным рис. 46, для черноморской воды вплоть до  $S_{\text{пит}} = 100$  г/дм<sup>3</sup> и y < 0.85отсутствует опасность сульфатного накипеобразования с достижением высоких значений конверсии: 82-94% (прямые 5' и 6'). Поэтому для области значений  $S_{\text{пит}} \le 95 \text{ г/дм}^3$  нет необходимости в нанофильтрационном умягчении черноморской воды.

Таблица 3. Значения коэффициентов уравнения

Показатели	Каспийс	кое море	Черное море		
показатели	а	b	а	b	
S <sub>Ca</sub>	7.1	-0.719	5.6	-0.718	
$S_{ m Mg}$	17.6	-0.725	13.0	-0.716	
$S_{ m Na}$	354.2	-0.568	579.6	-0.586	
S <sub>Cl</sub>	551.6	-0.568	940.4	-0.593	
$S_{SO_4}$	49.2	-0.792	19.3	-0.813	
$S_{\pi}$	0.985	-0.584	1.561	-0.6	

Примечание: При использовании мембраны марки NF-90.



**Puc. 4.** График зависимости индекса Скилмана питательной воды МД и конверсии подпиточной воды от доли морской воды и солесодержания питательной воды МД: *a*) каспийская вода, *b*) черноморская вода:  $S_{\text{пит}} = 20$  (*I*), 30 (*2*), 40 (*3*), 50 (*4*), 40 (*I*'), 60 (*2*'), 80 (*3*'), 100 г/дм<sup>3</sup> (*4*);  $\beta_{\text{под}}$  при  $S_{\text{пит}} = 20$  (*5*), 40 (*5*), 50 (6), 100 г/дм<sup>3</sup> (*b*).

Первый этап исследований по мембранной дистилляции был посвящен сравнительному анализу четырех типов мембран по таким техническим параметрам, как толщина, радиус пор и пористость (табл. 1). Сравнение проводилось по коэффициенту проницаемости мембраны – В<sub>м</sub>, кг/(м<sup>2</sup> с Па), который является универсальным технологическим показателем, поскольку характеризует удельный расход дистиллята через мембрану при разности давлений в один паскаль. В этих исследованиях при постоянных температурах питательной воды  $t'_{\Pi} = 80^{\circ}$ С,  $t''_{\Pi} = 30^{\circ}$ С и температуре дистиллята t<sub>д</sub> = 25°С в интервале 40-70°С варьировалась температура дистиллята на выходе модуля МД  $(t_{\pi})$  и по формуле (14) рассчитывались значения  $B_{\rm M}$ . Согласно полученным результатам, наибольшие значения  $B_{\rm M}$  характерны для мембраны марки TF-450 фирмы Gelman: 1.638 × 10<sup>-6</sup> кг/(м<sup>2</sup> с Па) при  $t'_{\pi}$  = 40°С и 1.663 × ×  $10^{-6}$  кг/(м<sup>2</sup> с Па) при  $t'_{\mu} = 70^{\circ}$ С. Поэтому в дальнейших исследованиях предусматривалось использование именно этой мембраны. Следует отметить, что более корректный выбор марки мембраны должен учитывать и стоимостные показатели, что не рассматривалось в настоящих исследованиях. Не исключено, что учет этого фактора может повлиять на выбор предпочтительной марки мембраны.

О влиянии  $t_{\pi}''$  на основные технологические показатели процесса МД можно судить по данным, полученным на каспийской воде (рис. 5). Как видно из рис. 5*a*, с увеличением температуры удельный расход дистиллята (*J*) уменьшается с 33

до 15 кг/(м<sup>2</sup> с), что объясняется уменьшением разности давлений паров воды на горячей и холодной поверхностях мембраны. Этот же фактор является причиной почти двукратного роста удельной поверхности мембраны (*f*) и повышения КПД (η) на 10% – до 66.4%. При этом величина конверсии питательной воды МД ( $\beta_{пит}$ ) повышается с 5.5 до 6.2%, а выход дистиллята на каждый МВт вырабатываемой электроэнергии ( $d_w$ ) – с 5 до 5.5 т/(сут МВт) – рис. 5*б*.

При исследовании влияния солесодержания питательной воды МД на технологические показатели исходили из ограничений по индексу Скилмана. Как следует из рис. 7*a*, в случае использования воды Каспийского моря повышение солесодержания питательной воды от 10 до 30 г/дм<sup>3</sup> слабо влияет на выходные показатели: удельный расход дистиллята снижается примерно на 7%, на столько же увеличивается удельная поверхность мембраны при практически неизменном КПД – 67%.

Возможность варьирования солесодержания питательной воды в более широком диапазоне, в случае использования воды Черного моря, делает рассматриваемые зависимости более выраженными (рис.  $7\delta$ ): удельный расход дистиллята снижается примерно на 50%, удельная поверхность мембраны увеличивается на 43%.

Такое влияние солесодержания питательной воды на удельный расход дистиллята и связанные с ним прочие показатели объясняется некоторым уменьшением молярной доли воды и, соответственно, парциального давления паров воды на горячей стороне мембраны. Так, с увеличением солесодержания питательной воды МД с 20 до



**Рис. 5.** График влияния температуры дистиллята на выходе модуля на: *a*) удельный расход дистиллята (*1*), удельную поверхность мембраны (*2*) и КПД процесса (*3*); *б*) конверсию питательной воды (*4*) и энергетический выход дистиллята (*5*); *S*<sub>пит</sub> = 20 г/дм<sup>3</sup>, *v* = 0.15 м/с.



**Рис. 6.** Влияние солесодержания питательной воды МД на удельный расход дистиллята (1, 1'), удельную поверхность мембраны (2, 2') и КПД процесса (3, 3') при опреснении каспийской (*a*) и черноморской воды (*б*).



**Рис.** 7. Влияние солесодержания питательной воды МД на ее конверсию (1, 1') и удельный расход энергии (2, 2') при опреснении каспийской (a) и черноморской воды  $(\delta)$ .

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ том 12 № 1 2022

v, м/с	J, кг/(м <sup>2</sup> с)	<i>f</i> , м²/(кг/с)	$\Delta P_{\rm д}$ , Πα	$g_{\rm h}$ , кВт ч/м <sup>3</sup>	КТП	$\Delta T_{\rm mg}, ^{\circ}{\rm C}$	$\Delta T_{\rm MX}$ , °C	Re	
0.1	$\frac{12.7}{8.9}$	$\frac{284}{403}$	<u>2122</u> 1435	$\frac{0.27}{0.17}$	$\frac{0.48}{047}$	$\frac{1.94}{2.05}$	$\frac{1.97}{1.91}$	$\frac{707}{644}$	
0.2	$\frac{16.3}{12.2}$	$\frac{220}{295}$	<u>2722</u> 1974	$\frac{0.70}{0.72}$	$\frac{0.6}{0.59}$	$\frac{1.48}{1.61}$	$\frac{1.50}{1.50}$	$\frac{1414}{1207}$	
0.3	$\frac{18.6}{14.5}$	$\frac{193}{249}$	$\frac{3111}{2355}$	$\frac{1.86}{2.19}$	$\frac{0.68}{0.67}$	$\frac{1.19}{1.30}$	$\frac{1.20}{1.21}$	$\frac{2263}{1930}$	

Таблица 4. Влияние скорости движения воды на технологические показатели

Примечание: числитель – Каспийское море, при y = 0.5,  $S_{пит} = 30 \text{ г/дм}^3$ ,  $t_{d} = 70^{\circ}\text{C}$ ,  $\beta_{пит}$ , % = 6.09 - 6.15; знаменатель – Черное море, без НФ (y = 1),  $S_{пит} = 95 \text{ г/дм}^3$ ,  $t_{d} = 70^{\circ}\text{C}$ ;  $\beta_{пит} = 5.34 - 5.75$ .

100 г/дм<sup>3</sup> молярная доля молекул воды снижается на 2.7%, а коэффициент активности воды — на 2.1%.

Как следует из данных рис. 7, в случае опреснения каспийской воды повышение солесодержания питательной воды в циркуляционном контуре от 10 до 30 г/дм<sup>3</sup>, при y = 0.5 чему соответствует солесодержание подпиточной воды – 7.4 г/дм<sup>3</sup>, способствует трехкратному росту конверсии подпиточной воды – до 75%. При этом расход энергии, обусловленный работой насосов снижается до 0.42 кВт ч/м<sup>3</sup>. Еще более высокая конверсия (около 80%) характерна для черноморской воды, при использовании которой даже без предварительного умягчения (y = 1), в безнакипном режиме солесодержание питательной воды может быть повышено до 95 г/дм<sup>3</sup> (рис. 7б). При этом отпадает необходимость стадии нанофильтрации, что упрощает технологию и снижает затраты на процесс опреснения. Для этой воды характерны также более низкие значения расхода энергии на работу насосов (0.23-0.36 кВт ч/м<sup>3</sup>) по причине отсутствия необходимости умягчения с соответствующим дополнительным расходом электроэнергии на стадию НФ.

Повышение скорости движения питательной воды и дистиллята в камерах модуля МД интенсифицирует процесс массо-теплопередачи из-за трехкратного повышения числа Рейнольдса – Re, (табл. 4). В результате снижаются разности температур в ядре потоков и на поверхности мембраны ( $\Delta T_{\rm MF}, \Delta T_{\rm MX}$ ), что приводит к таким положительным результатам, как повышение коэффициента поляризации (КТП) до 0.67-0.68, а также движущей силы процесса ( $\Delta P_{II}$ ) — на 50—60%, с соответствующим повышением дельного расхода дистиллята (J) и снижением удельной поверхности мембраны (f). Вместе с тем, повышение скорости в рассматриваемых пределах обуславливает резкое повышение расхода электроэнергии на работу насосов (g<sub>н</sub>): до 1.86-2.19 кВт ч/м<sup>3</sup>, что объясняется повышением гидравлического сопротивления.

Из обобщения результатов исследования влияния температуры дистиллята на выходе из моду-

ля МД  $(t_n^{"})$ , солесодержания питательной воды модуля МД  $(S_{пит})$  и скорости движения питательной воды и дистиллята в камерах (v) следует, что повышение этих факторов оказывает противоположное действие на выходные показатели процесса опреснения, от которых зависят капитальные затраты (J, f) и энергетические затраты  $(\eta_{\text{мд}}, g_{\text{н}})$ . Это делает важным проведение в дальнейшем исследований оптимизационного характера.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышения эффективности процесса опреснения морской воды методом мембранной дистилляции может быть достигнуто путем использования бросового тепла систем охлаждения дизельных электростанций модульного типа, а также предотвращением сульфатной накипи на мембранах за счет умягчения части морской воды методом нанофильтрации. Предложены технологические схемы, основанные на отмеченных положениях и на примере ДЭС с электрической мощностью 16.6 МВт, КПД равным 45%, на модуле с прямой контактной мембранной дистилляцией, оснащенной мембраной марки TF-450 фирмы Gelman, аналитическим методом исследованы некоторые количественные закономерности процессов опреснения вод Каспийского и Черного морей. Установлено, что при подпитке горячего контура МД смесью исходной и умягченной каспийской воды с равной долей, обеспечивается безнакипный режим работы модуля МД при солесодержании питательной воды до 30 г/дм<sup>3</sup>, а величина конверсии подпиточной воды достигает 75%. Вода Черного моря характеризуется низким потенциалом образования сульфатной накипи. Поэтому необходимость в умягчении возникает лишь при солесодержании питательной воды ≤95 г/дм<sup>3</sup>. Однако и при таком солесодержании достигается достаточно высокая величина конверсии – до 80%. Поэтому считаем нецелесообразным умягчение черноморской воды.

Можно прогнозировать величину конверсии питательной воды МД (выхода дистиллята), в среднем, 6.2 и 5.8% — для каспийской и черноморской воды соответственно. Удельный расход электроэнергии связан только с работой насосов и в этом же соответствии составляет 0.42 и 0.36 кВт ч/м<sup>3</sup>. При этом на каждый мегаватт вырабатываемой на ДЭС электрической мощности приходится в среднем 5.2 т/сут дистиллята (опресненной воды).

По данной технологии для опреснения морской воды и используется бросовое тепло системы охлаждения дизельного двигателя, удельный расход которого составляет 3.43 МДж/кг и 3.69 МДж/кг для каспийской и черноморской вод соответственно.

Считаем, что дальнейшие исследования должны быть направлены на экспериментальную проверку полученных результатов, выявление оптимальных условий организации процесса и оценку технико-экономических показателей при этих условиях.

### 6. ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

МД – мембранная дистилляция

СО – система охлаждения

ДЭС – дизельная электрическая станция

ММД – модуль мембранной дистилляции

МДПК – мембранная дистилляция с прямым контактом

НФ – нанофильтрация

SI – индекс Скилмана

- КТП коэффициент температурной поляризации β<sub>пит</sub> – коэффициент конверсии горячей питательной воды
- β<sub>пол</sub> коэффициент конверсии подпиточной воды

 $\beta_{{\scriptscriptstyle H}\varphi}-$ коэффициент конверсии питательной воды НФ

К<sub>sp</sub> — коэффициент растворимости сульфата кальция

X — избыточная концентрация превалирующего иона, мг/дм<sup>3</sup>

 $S_{Ca}, S_{Mg}$  — концентрации ионов кальция и магния в пермеате НФ, мг/дм<sup>3</sup>

 $S_{\rm п}$  – солесодержание пермеата НФ, г/дм<sup>3</sup>

 $B_{\rm M}$  — коэффициент проницаемости мембраны, кг/(м<sup>2</sup> с Па)

J – удельный расход дистиллята, кг/(м<sup>2</sup> с)

 $\Delta P_{\rm q}$  – движущая сила процесса МД, Па

 $\Delta P_{\rm c}$  — суммарные потери давления в камерах ММД, Па

Re – число Рейнольдса

 $T_{\rm MF}$  – температура горячей поверхности мембраны, °C

 $T_{\rm MX}-$  температура холодной поверхности мембраны, °C

 $\Delta T_{\rm MF}$  – разность температур в ядре потока концентрата и горячей стороне мембраны, °C

 $\Delta T_{\rm _{MX}}$  –разность температур на холодной стороне мембраны и ядре потока дистиллята, °C

*F* – площадь поверхности мембраны, м<sup>2</sup>

f – удельная поверхность мембраны, м<sup>2</sup>/(кг/с)

 $\eta_{\mbox{\tiny MD}}$  — коэффициент полезного действия процесса МД, %

*d*<sub>w</sub> – энергетический выход дистиллята, т/(сут МВт)

 $g_{\rm H}$  — расход электроэнергии на работу насосов, кВт ч/м<sup>3</sup>

v — скорость движения воды в камерах ММД, м/с y — доля исходной морской воды в подпиточной воде ММД

δ – толщина мембраны, мкм

- r радиус пор мембраны, мкм
- $\epsilon$  пористость мембраны, %

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Peter G. Youssef, Saad M. Mahmoud, Raya K. AL-Dadah // International J. Innovation Sciences and Research. 2015. V. 4. № 8. P. 402–422.
- González D. et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews 80. 2017. P. 238–259.
- Jantaporn Waritha et al. // Chemical Engineering Research and Design 128. 2017. P. 15–26. ISSN 0263-8762.
- 4. Jiaze Ma et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 31.
- 5. Xianguo Yu et al. // Desalination 323. 2013. P. 134–141.
- Koeman-Stein N.E. et al. // Water Resources and Industry 14. 2016. P. 11–17.
- 7. *Rubina Bahar et al.* // Sustainable Energy Technologies and Assessments. 2020. V. 42.
- 8. Schwantes R. et al. // Desalination. 2013. https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.011
- 9. *Elnaz Norouzi, Chanwoo Park* // Desalination and Water Treatment. 2018. № 106. P. 40–50.
- 10. *Kofi S.S. et al.* // Environmental International. № 138. 2020.
- 11. Bassel A. Abdelkader, Mohammed A. Antar, Zafarulla Khan // Arabian. J. for Science Engineering. 2018. № 43.
- 12. www.rosa9.software.informer.com
- 13. *Рудобашта С.П., Махмуд С.Ю. //* Химия и химическая промышленность. 2012. Т. 55. С. 100–103.
- 14. *Khayt M.* // Adv.ColloidInterface Sci. 2011. № 164. P. 56–88.
- 15. *Al-Rawajfeh A.E.* // THERMAL SCIENCE. 2011. № 15. P. 55–65.
- 16. *Khalifa A. et al.* // Desalination. 2017. № 404. P. 22–34.

### Using Waste Heat of Diesel Power Plant Cooling System for Seawater Desalination by Membrane Distillation

M. M. Agamaliyev<sup>1, \*</sup>, D. A. Ahmadova<sup>1</sup>, and O. O. Aliyeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Azerbaijan State Oil and Industry University, Baky, 1000 Azerbaijan \*e-mail: agamalivevm@mail.ru

The article investigates the possibility of increasing the efficiency of seawater desalination by membrane distillation by using low-potential  $(80-85^{\circ}C)$  waste heat of the diesel power plant cooling system and preventing the formation of calcium sulfate scale on membranes by nanofiltration softening of a part of the source water. The membrane module is integrated into the cooling system by means of an intermediate circulation loop fed with a mixture of softened and original seawater, provides distillate production and coolant cooling. The study was carried out by the method of computer modeling of a calculated model of a system transformed into a computational program, using the example of the water of the Caspian and Black Seas, using a membrane module of direct contact of a flat frame structure. It was found that the Caspian water is characterized by a high potential for sulfate scale formation and when the intermediate circuit is fed with a mixture of softened and initial water in an equal ratio, the salt content of the membrane module feed water should not exceed  $30 \text{ g/dm}^3$ , and in the case of Black Sea water, even without softening, this indicator can be increased to  $95 \text{ g/dm}^3$ . In both cases, a high conversion of make-up water is achieved: 75-80%. The conversion of the feed water of the membrane module is 5.2–6.8%. The energy consumption is associated only with the operation of the pumps. For each megawatt of generated electric power, 4.9-5.5 t/day of distillate (desalinated water) is generated. The studies were computational and analytical in nature, which makes it necessary to further experimental verification of the results obtained.

**Keywords:** desalination, waste heat, membrane distillation, nanofiltration, calculated model, computer simulation

УДК 541.183.12:541.135

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИЭТИЛАМИНА ИЗ ЕГО СОЛИ МЕТОДОМ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© 2022 г. Т. В. Карпенко<sup>а, \*</sup>, Н. В. Ковалев<sup>а</sup>, Н. В. Шельдешов<sup>а</sup>, В. И. Заболоцкий<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия \*e-mail: tanv 1328@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2021 г. После доработки 06.10.2021 г. Принята к публикации 08.10.2021 г.

Исследовано влияние концентраций растворов, расположенных по обе стороны от биполярной мембраны аМБ-2м в процессе получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония, на частотный спектр электрохимического импеданса биполярной мембраны аМБ-2м и на вольт-амперную характеристику мембраны Ralex AMH. Концентрации растворов практически не влияют на импеданс мембраны аМБ-2м и заметно влияют на вольт-амперную характеристику мембраны Ralex AMH. Концентрации растворов практически не влияют на импеданс мембраны аМБ-2м и заметно влияют на вольт-амперную характеристику мембраны Ralex AMH. Определены технико-экономические характеристики электромембранного процесса получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония. Использование модифицированной биполярной мембраны аМБ-2м в сочетании с анионообменной гетерогенной мембраной Ralex AMH в электродиализном аппарате позволяет получать растворы диэтиламина с концентрацией около 0.5 моль-экв/л и серной кислоты с концентрацией около 0.9 моль-экв/л из 0.5 моль-экв/л из 0.5

Ключевые слова: биполярная мембрана, анионообменная мембрана, электрохимический импеданс, биполярный электродиализ, диэтиламин, сульфат диэтиламмония

DOI: 10.1134/S2218117222010047

#### введение

Необходимость получения аминов из их хлоридных солей для возврата в технологический цикл возникает при получении из хлоридов калия, аммония и натрия, калиевых и аммонийных солей фосфорной кислоты в качестве удобрений, гидрокарбоната натрия и карбонатных солей калия [1-3]. На стадии регенерации аминов при подщелачивании их солей используется гидроксид кальция, при этом в качестве побочного продукта образуется хлорид кальция. Регенерация аминов может проводиться и электрохимическим методом в электролизере с катионообменной мембраной. В этом случае образующиеся на катоде ионы гидроксила реагируют с протонированной формой амина, в результате чего образуется амин [1]. В этом методе дополнительные химические реагенты кроме хлорида шелочного металла не используются, а побочными продуктами являются газообразные водород и хлор, образующиеся на электродах.

С появлением биполярных ионообменных мембран [2–5], в которых диссоциация молекул воды в отличие от электрохимических систем не сопровождается выделением газообразных продуктов, появилась возможность проводить регенерацию неорганических и органических кислот, щелочей [6-10] и аминов. Круг задач, которые позволило решить применение электродиализа с биполярными мембранам для регенерации аминов из их солей существенно расширился. Было исследовано получение в электродиализных аппаратах с биполярным и мембранами пиридина и триэтаноламина [11], этилендиамина [12], этиленовых аминов [13]. Был разработан процесс улавливания из воздуха диметилизопропиламина, который используется для отверждения эпоксидных смол, и возврата его в технологический процесс [9, с. 28]. В [14] был предложен процесс выделения этаноламина из его соли, получаемой с помощью генномодифицированных организмов в ферментативном процессе. В [15] и [16] исследовались процессы выделения диоксида углерода и диоксида серы из топливных газов сорбцией их растворами этаноламина и пиперазина с последующей их регенерацией в электродиализном аппарате с биполярными мембранами и повторным использованием. В таких аппаратах на одну пару электродов приходится на порядки больше элементарных ячеек, чем при использовании электролизеров, вследствие чего расход дорогостоящих анодных материалов резко снижается.



Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для измерения частотных спектров электрохимического импеданса биполярной мембраны. К — катионообменная мембрана Ralex CMH; А — анионообменная мембрана Ralex AMH; КА — исследуемая биполярная мембрана aMБ-2м; 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.



Рис. 2. Частотный спектр электрохимического импеданса биполярной мембраны.

Несмотря на обилие работ по получению кислот и щелочей с помощью электродиализа с биполярными мембранами, публикаций, посвященных получению аминов из их солей, немного, и в них не исследовано влияние прилегающих к биполярной и анионообменной мембранам растворов на их электрохимические характеристики.

Целью данной работы является исследование основных электрохимических характеристик биполярной мембраны, модифицированной фосфорнокислотным катионитом, и анионообменной мембраны, в зависимости от состава прилегающих к ним растворов при получении диэтиламина из его соли, а также основные характеристики процесса получения диэтиламина из сульфата диэтиламмония с помощью лабораторного электродиализатора с биполярными мембранами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемой биполярной мембраны использовалась биполярная мембрана аМБ-2м, модифицированная фосфорнокислотным катионитом, полученная ранее авторами [17]. Биполярную мембрану получали методом горячего прессования катионообменной гетерогенной мембраны Ralex CMH и анионообменной гетерогенной мембраны Ralex AMH с предварительным нанесением на поверхность катионообменной мембраны фосфорнокислотного катализатора. Фосфорнокислотные группы, находясь в биполярной области мембраны [18], ускоряют реакцию диссоциации молекул воды и снижают напряжение на биполярной мембране.

Электрохимические характеристики биполярной мембраны аМБ-2м были исследованы методом импедансной спектроскопии в четырехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 1) по методике, описанной в [17, 19]. В качестве вспомогательных ионообменных мембран при измерении частотных спектров электрохимического импеданса использовались гетерогенные катионообменные мембраны Ralex CMH и анионообменные мембраны Ralex AMH. Измерения проводили в системе "раствор серной кислоты раствор диэтиламина и сульфата диэтиламмония" в двух режимах: с различным соотношением концентраций диэтиламина (DEA) и сульфата диэтиламмония (DEAH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при постоянной концентрации серной кислоты и при различных концентрациях серной кислоты при постоянных концентрациях диэтиламина и сульфата диэтиламмония.

Для определения значения предельного электродиффузионного тока анионообменной мембраны Ralex AMH при разных концентрациях диэтиламина и сульфата диэтиламмония были измерены динамические вольт-амперные характеристики мембраны. Исследование проводили в том же лабораторном электродиализаторе, в котором исследовался процесс получения диэтиламина (рис. 3).

Мембранный пакет электродиализного аппарата содержал пять двухкамерных элементарных ячеек. Каждая элементарная ячейка электродиализатора включала в себя основно-солевую и кислотную камеры, образованные последовательно расположенными анионообменными мембранами Ralex AMH и биполярными мембранами aMБ-2м. Выбор такой конфигурации объясняется малой степенью диссоциации органических оснований. что приводит при использовании трехкамерной элементарной ячейки к малой электропроводности раствора в основной камере и большим энергозатратам процесса [7]. Совместное присутствие хорошо диссоциирующей соли амина и получаемого амина при использовании двухкамерной ячейки повышает электропроводность и снижает



**Рис. 3.** Схема мембранного пакета электродиализного аппарата, предназначенного для получения диэтиламина и серной кислоты из раствора сульфата диэтиламмония. Сплошными стрелками показаны потоки ионов, переносимых через мембраны при пропускании через аппарат электрического тока. Пунктирными линиями показаны нежелательные процессы в мембранном пакете электродиализного аппарата.

напряжение на аппарате, что позволяет снизить энергозатраты процесса [8].

Рабочая площадь каждой мембраны и электрода равнялась 9 см<sup>2</sup>, расстояние между мембранами задавалось толщиной рамок и сетчатыми прокладками и составляло 1.2 мм. Гидравлическая схема (рис. 4) включала перистальтические насосы LOIP LS-301, обеспечивавшие независимую циркуляцию растворов через камеры электродиализатора с заданными скоростями. Линейная скорость циркуляции растворов через каждую камеру составляла 2.5 см/с.

При измерении динамических вольт-амперных характеристик и исследовании процесса получения диэтиламина в каждом гидравлическом цикле использовался стеклянный градуированный цилиндр для измерения объема раствора, циркулирующего через каждую камеру (объемы растворов в каждой камере и трубках, подводящих к электрохимической ячейке и отводящих растворы из нее, также учитывались).

При измерении динамических вольт-амперных характеристик для измерения разности потенциалов на анионообменной мембране Ralex AMH дополнительно по обе стороны от исследуемой мембраны на одинаковом расстоянии от ее поверхности располагали капилляры, соединенные через буферную емкость со стандартными хлорид-серебряными электродами. Измерения проводились в гальванодинамическом режиме в диапазоне плотностей токов от 0 до 3.3 А/дм<sup>2</sup> при скорости сканирования 3.3  $\times$  10<sup>-4</sup> А/с и температуре 25  $\pm$  2°C.

Электродиализный процесс получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония проводился в гальваностатическом режиме при плотностях тока равных 2, 2.5 и 3 А/дм<sup>2</sup>. Начальная концентрация сульфата диэтиламмония в солевом растворе была равна 0.5 моль-экв/л, концентрация серной кислоты – 0.1 моль-экв/л. Температура растворов соли с амином и кислоты в начале эксперимента равнялась 25°С, к концу эксперимента температура повышалась до 29–30°С.

Через определенные промежутки времени в течение всего эксперимента из емкостей с основно-солевым и кислотным растворами отбирались пробы для последующего анализа. Концентрации диэтиламина и сульфата диэтиламмония в основно-солевом растворе определяли по его удельной электропроводности и рН при температуре 25°С. Предварительно готовили серию калибровочных растворов с различным соотношением концентраций диэтиламина и сульфата диэтиламмония в растворах при их суммарной концентрации 0.5 моль-экв/л, измеряли электропроводность и рН этих растворов при температуре 25°С, строили калибровочные зависимости (рис. 5 и 6) и нахо-



**Рис. 4.** Гидравлическая схема электродиализной установки, предназначенной для получения амина и серной кислоты из соли амина. ЭЛ – цикл раствора электродных камер, А + С – цикл основно-солевого раствора, К – цикл раствора кислоты.

дили аппроксимирующие уравнения в виде полиномов.

Вначале рассчитывали концентрацию сульфата диэтиламмония в основно-солевом растворе по его удельной электропроводности (рис. 5), а затем рассчитывали отношение концентраций диэтиламина и сульфата диэтиламмония по pH раствора (рис. 6) и далее – концентрацию диэтиламина.

Концентрации серной кислоты и сульфата диэтиламмония в пробах растворов, циркулирующих через кислотные камеры, определяли титро-



**Рис. 5.** Калибровочная зависимость концентрации сульфата диэтиламмония в присутствии диэтиламина при их суммарной концентрации 0.5 моль-экв/л от удельной электропроводности раствора, циркулирующего в основно-солевой камере электродиализатора.



**Рис. 6.** Калибровочная зависимость логарифма отношения концентраций диэтиламина и сульфата диэтиламмония при их суммарной концентрации 0.5 мольэкв/л от рН раствора, циркулирующего в основно-солевой камере электродиализатора.
ванием с помощью автоматического титратора Titroline 6000 по методике, описанной в [20].

По полученным зависимостям от времени количеств серной кислоты и диэтиламина в растворах, циркулирующих через камеры лабораторного электродиализатора, рассчитывали его основные технико-экономические характеристики в процессе получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония.

Интегральные выходы по току серной кислоты и диэтиламина η в электродиализном аппарате рассчитывались по формуле (1):

$$\eta = \frac{F}{IN_{gg}} \left( \frac{n}{\tau} \right), \tag{1}$$

где I – ток, подаваемый на аппарат, А;  $N_{sy}$  – число элементарных ячеек в мембранном пакете электродиализного аппарата; n – количество полученной кислоты или амина, моль-экв;  $\tau$  – время, прошедшее с начала эксперимента, с; F – постоянная Фарадея, 96485 А с/моль.

Интегральные удельные энергозатраты, необходимые для получения кислоты и амина, E рассчитывались по формуле (2):

$$E = \frac{(U_{\Im \text{C}-1} - U_{\Im \text{.Kam}})F}{3600 \times 10^3 M \eta},$$
 (2)

где  $U_{\rm ЭДС-1}$  — напряжение, подаваемое на электродиализный аппарат, В;  $U_{_{ЭЛ. КАМ}}$  — напряжение, подаваемое на электродиализный аппарат, содержащий электродные камеры, разделенные анионообменной мембраной, при том же электрическом токе, при котором измерялось  $U_{ЭДС-1}$ , В; M — молярная масса серной кислоты или диэтиламина, г/моль.

Интегральные удельные производительности аппарата по серной кислоте и диэтиламину *P* рассчитывались по формуле (3):

$$P = \frac{3600\eta IM}{FS},\tag{3}$$

где *S* – активная площадь каждой мембраны, м<sup>2</sup>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа полученных частотных спектров импеданса видно, что форма спектров биполярной мембраны aMБ-2м при всех плотностях тока в исследованном диапазоне частот примерно одинакова, а сопротивление биполярной области мембраны aMБ-2м с ростом приложенной плотности постоянного тока проходит через слабо выраженный максимум при плотности тока 0.009 A/дм<sup>2</sup> и далее уменьшается с увеличением плотности тока (рис. 7).

Увеличение сопротивления биполярной области при малых (0–0.009 А/дм<sup>2</sup>) токах связано с



**Рис.** 7. Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны aMB-2m при плотностях тока  $0-2.6 \text{ А/дм}^2$  в системе "диэтиламин, сульфат диэтиламмония—серная кислота".

уменьшением концентрации подвижных ионов и увеличением толщины пространственного заряда на межфазной границе катионит[анионит [8, 21]. При плотности тока выше, чем 0–0.009 А/дм<sup>2</sup>, сопротивление уменьшается из-за повышения концентрации ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в области пространственного заряда и миграцией их из биполярной области мембраны в прилегающие к ней растворы кислоты и смеси диэтиламина и сульфата диэтиламмония.

Для оценки области концентраций серной кислоты и диэтиламина и диапазона плотностей тока, в которых можно использовать биполярную мембрану аМБ-2м в процессах получения серной кислоты и диэтиламина из сульфата диэтиламмония, были рассчитаны зависимости сопротивления биполярной области мембраны от плотности тока и парциальные по перенапряжению вольт-



Рис. 8. Зависимость сопротивления биполярной области мембраны от плотности тока (*a*) и парциальные по перенапряжению вольтамперные характеристики биполярной области ( $\delta$ ) при разных концентрациях серной кислоты в системе "серная кислота | 0.25 моль-экв/л диэтиламин, 0.25 моль-экв/л сульфат диэтиламмония", мольэкв/л: 1 - 0.25, 2 - 0.5, 3 - 0.75, 4 - 1.

амперные характеристики биполярной области от концентраций растворов, прилегающих к мембране. Концентрация серной кислоты, а также соотношение концентраций амина и его соли, практически не влияют на электрохимические характеристики биполярной мембраны аМБ-2м (рис. 8, 9), что позволяет сделать вывод о том, что ее можно использовать во всем диапазоне исследуемых концентраций раствора серной кислоты и раствора смеси диэтиламина с сульфатом диэтиламмония. Малая величина плотности тока, при котором наблюдается максимум на зависимости сопротивления биполярной области от плотности тока, свидетельствует о достаточно высокой селективности биполярной мембраны аМБ-2м в



Рис. 9. Зависимость сопротивления биполярной области мембраны от плотности тока (*a*) и парциальные по перенапряжению вольт-амперные характеристики биполярной области (*б*) при разных соотношениях концентраций диэтиламина и его соли в системе "0.5 мольэкв/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-диэтиламин, сульфат диэтиламмония". *I* – 0.5 моль-экв/л DEAH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *2* – 0.375 моль-экв/л DEAH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.125 моль-экв/л DEA, *3* – 0.25 моль-экв/л DEAH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.25 моль-экв/л DEA, *4* – 0.125 моль-экв/л DEAH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.375 моль-экв/л DEA.

растворах, в которых она находится в процессе получения диэтиламина из сульфата диэтиламмония.

Анализ вольт-амперных характеристик анионообменной мембраны Ralex AMH показывает, что в области исследованных плотностей тока электродиффузионные предельные токи на мембране отсутствуют (рис. 10). Это означает, что на анионообменной мембране не должны развиваться дополнительные процессы, характерные для токов, превышающих предельный электродиффузионный ток, некоторые из которых приводят к ухудшению электрохимических характеристик мембраны [22].



Рис. 10. Вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex AMH при разных соотношениях концентраций диэтиламина и его соли в системе "0.5 моль-экв/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-диэтиламин, сульфат диэтиламмония". *1* – 0.5 моль-экв/л DEAH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *2* – 0.25 моль-экв/л DEAH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.25 моль-экв/л DEA, *3* – 0.025 моль-экв/л DEAH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.475 моль-экв/л DEA.

Увеличение концентрации сульфата диэтиламмония снижает перенапряжение на мембране. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации соли увеличивается необменная сорбция сульфата диэтиламмония мембраной, что ведет к уменьшению сопротивления мембраны.

Под действием электрического тока в элементарной ячейке электродиализного аппарата (рис. 3) протекают процессы, приводящие к образованию диэтиламина и серной кислоты. Вследствие переноса через анионообменный слой биполярной мембраны в основно-солевую камеру иона гидроксила, возникающего в результате диссоциации молекул воды в биполярной области, образуется молекула диэтиламина (уравнение (4)):

$$(C_2H_5)_2 NH_2^+ + OH^- \rightarrow (C_2H_5)_2 NH + H_2O.$$
 (4)

Через анионообменную мембрану в кислотную камеру переносится сульфат-анион, который совместно с поступающим из катионообменного слоя биполярной мембраны катионом водорода образует серную кислоту (уравнение (5)):

$$2\mathrm{H}^{+} + \mathrm{SO}_{4}^{2-} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{SO}_{4}.$$
 (5)

Сравнение зависимостей концентраций растворов от времени работы электродиализного аппарата в процессе получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония показывает, что концентрации диэтиламина (рис. 11*a*) и серной кислоты (рис. 12) со временем растет, а концентрация сульфата диэтиламмония умень-



**Рис. 11.** Зависимость концентраций диэтиламина (1, 2, 3) и сульфата диэтиламмония (I', 2', 3') (a) и зависимость удельной электропроводности ( $\delta$ ) в растворе, циркулирующем через основно-солевые камеры электродиализатора с биполярными мембранами аМБ-2м от времени его работы при разных плотностях тока: I,  $I' - 2 A/дм^2$ , 2,  $2' - 2.5 A/дм^2$ , 3,  $3' - 3 A/дм^2$ . Сплошными линиями показаны аппроксимирующие кривые.

шается в основно-солевой камере (рис. 11*а*). Завершение процесса электродиализной конверсии сульфата диэтиламмония в диэтиламин подтверждается зависимостью удельной электропроводности в основно-солевой камере от времени работы электродиализного аппарата (рис. 11*б*). Удельная электропроводность снижается при всех плотностях тока до значения, близкого к удельной электропроводности раствора чистого амина.

При увеличении плотности тока на электродиализном аппарате процесс получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония происходит интенсивнее, что подтверждается увеличе-

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ том 12 № 1 2022



**Рис. 12.** Зависимость концентраций серной кислоты (1, 2, 3) и сульфата диэтиламмония (1', 2', 3') в растворе, циркулирующем через кислотные камеры электродиализатора с биполярными мембранами аМБ-2м от времени его работы при разных плотностях тока: I,  $I' - 2 A/дм^2$ ,  $2, 2' - 2.5 A/дм^2$ ,  $3, 3' - 3 A/дм^2$ . Сплошными линиями показаны аппроксимирующие кривые.

нием наклона зависимости концентраций соли, амина, кислоты и электропроводности основно-солевого раствора от времени работы электродиализного аппарата (рис. 11, 12).

Загрязнение получаемого раствора серной кислоты катионами диэтиламмония растет с увеличением концентрации получаемой серной кис-



**Рис. 13.** Зависимость интегральных выходов по току серной кислоты от концентрации при разных плотностях тока: *1* – 3 А/дм<sup>2</sup>, *2* – 2.5 А/дм<sup>2</sup>, *3* – 2 А/дм<sup>2</sup>. Сплошными линиями показаны аппроксимирующие кривые.

лоты (рис. 12), при этом содержание катионов диэтиламмония не превышает 5%. Присутствие солевых ионов в кислотной камере вызвано диффузией амина через анионообменный слой биполярной мембраны, а также диффузией амина и соли амина через анионообменную мембрану в раствор серной кислоты.

Интегральные выходы по току серной кислоты и диэтиламина уменьшаются с ростом их концентрации, а также с уменьшением плотности тока (рис. 13, 14). В случае серной кислоты снижение связано в большей степени с миграцией иона водорода через анионообменную мембрану и в меньшей степени с миграцией сульфат-аниона через биполярную мембрану. Снижение выхода по току диэтиламина связано не только с его переносом в камеру с кислотой, но и с его протонированием ионами водорода, мигрирующими через анионообменную мембрану из кислотной в основно-солевую камеру.

Интегральные удельные энергозатраты (табл. 1) возрастают с увеличением концентраций получаемых диэтиламина и кислоты. Это увеличение не связано со снижением концентрации соли диэтиламина, являющейся сильным электролитом, и с увеличением концентрации слабо диссоциирующего диэтиламина в основно-солевой камере, которое должно приводить к увеличению напряжения на ней, так как напряжение на электродиализном аппарате незначительно снижается в течение всего процесса. Это снижение вызвано более быстрым снижением напряжения на кислотной камере при увеличении в ней концентрации серной кис-



**Рис. 14.** Зависимость интегральных выходов по току диэтиламина от концентрации при разных плотностях тока: *1* – 3 А/дм<sup>2</sup>, *2* – 2.5 А/дм<sup>2</sup>, *3* – 2 А/дм<sup>2</sup>. Сплошными линиями показаны аппроксимирующие кривые.

	с, моль-экв/л-	E, к $B$ т ч/кг			<i>P</i> , кг/(ч м <sup>2</sup> )		
		2 A/дм <sup>2</sup>	2.5 A/дм <sup>2</sup>	3 A/дм <sup>2</sup>	2 А/дм <sup>2</sup>	2.5 A/дм <sup>2</sup>	3 A/дм <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.20	16.3	12.8	13.4	0.28	0.46	0.58
	0.60	17.5	14.1	15.7	0.23	0.37	0.47
	1.00	21.8	18.9	20.6	0.18	0.28	0.27
ДЭА	0.15	19.2	16.8	15.4	0.23	0.33	0.49
	0.30	20.5	17.4	17.0	0.19	0.3	0.43
	0.45	29.3	19.4	20.1	0.14	0.27	0.37

Таблица 1. Интегральные удельные энергозатраты и интегральные удельные производительности электродиализатора по серной кислоте и диэтиламину от концентраций получаемых веществ и плотности тока

лоты, чем увеличением напряжения на основносолевой камере. Еще одной причиной возрастания удельных энергозатрат является уменьшение выхода по току амина и кислоты (формула (2)) с возрастанием их концентраций в растворах. Снижение выхода по току (формула (3)) с увеличением концентраций амина и кислоты в растворах вызывает уменьшение интегральной удельной производительности по серной кислоте и диэтиламину (табл. 1).

Ранее исследуемая биполярная мембрана аМБ-2м изучалась в процессах получения серной [17] и азотной [23] кислот из сульфата натрия и нитрата натрия соответственно. Было показано, что модифицированная биполярная мембрана аМБ-2м имеет близкие к лучшей по перенапряжению промышленной биполярной мембране МБ-3 вольт-амперные характеристики. При этом мембрана аМБ-2м имеет явные преимущества перед мембраной МБ-3 в процессе получения кислоты и шелочи. Использование биполярной мембраны аМБ-2м в электродиализном аппарате позволяет получать кислоты и гидроксид натрия с более высокими концентрациями, выходами по току и удельной производительностью, чем в случае использования промышленных мембран МВ-3. Это связано с тем, что исследуемая биполярная мембрана аМБ-2м имеет более низкие в сравнении с промышленными российскими гетерогенными биполярными мембранами МВ-3 эффективные числа переноса коионов соли и более высокие числа переноса ионов водорода и гидроксила.

Таким образом, характеристики процесса получения диэтиламина из сульфата диэтиламмония при использовании биполярной мембраны аМБ-2м в электродиализном аппарате должны превосходить характеристики процесса при использовании промышленных мембран MB-3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние концентраций растворов, расположенных по обе стороны от биполярной мембраны аМБ-2м в процессе получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония, на электрохимические характеристики биполярной мембраны аМБ-2м. Концентрации серной кислоты и соотношение концентраций диэтиламина и сульфата диэтиламмония слабо влияют на сопротивление и перенапряжение на биполярной области мембраны аМБ-2м. Отношение концентраций амина и его соли при их суммарной концентрации 0.5 моль-экв/л влияет на вольт-амперную характеристику мембраны Ralex AMH. С увеличением концентрации амина в растворе напряжение на мембране возрастает из-за снижения концентрации сорбированных ионов в фазе мембраны и увеличения ее сопротивления.

Определены технико-экономические характеристики электромембранного процесса получения диэтиламина и серной кислоты из сульфата диэтиламмония. Использование модифицированной биполярной мембраны аМБ-2м в сочетании с анионообменной гетерогенной мембраной Ralex AMH в электродиализном аппарате позволяет получать растворы диэтиламина с концентрацией около 0.5 моль-экв/л и серной кислоты с концентрацией около 0.9 моль-экв/л из 0.5 моль-экв/л сульфата диэтиламмония.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90116.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мазунин С.А., Чечулин В.Л. //* Журн. прикл. химии. 2010. V. 87. Р. 170.

- 2. Гринь Г.И., Панасенко В.В., Бондаренко Л.Н., Федорченко Т.В., Синческул А.Л., Дейнека Д.Н., Адаменко С.Ю. // Труды БГТУ. 2016. № 3. С. 115–121.
- 3. Бобокулов А.Н., Эркаев А.У., Тоиров З.К. // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2017. № 10 (40). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5168 (дата обращения: 04.08.2021).
- Львов А.В., Фиошин М.Я., Соловьев Г.С., Крашенинников С.А., Греф Т.С., Беглова А.В., Шиллер Д., Ильин Б.А., Антипов В.Н., Боввен В.С., Юрков Л.И., Родионов А.И., Преснов А.Е., Барыбин В.Н., Реморов Б.С., Осетров Н.Ф., Касаткина И.И. А.с. СССР № 1047835. // Бюл. изобр. 1983. № 38.
- 5. Frilette V.J. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 435.
- 6. Nagasubramanian P.K., Chlanda F.P., Liu K.J. // J. Membr. Sci. 1977. V. 2. P. 109.
- Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я. Нефедова Г.З. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 2641.
- 8. Simons R. // J. Membr. Sci. 1993. V. 78. P. 13.
- 9. *Kemperman A.J.B.* Ed. Handbook on Bipolar Membrane Technology. Twente University Press, Enschede. 2000.
- 10. Пурселли Ж. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1026.
- 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.
- 12. Strathmann H., Grabowski A., Eigenberger G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52(31). P. 10364.

- 13. *Y. Tanaka*. Ion Exchange Membranes. Fundamentals and Applications, 2nd Edition. Elsevier Science. 2015. 522 p.
- 14. Брикенштейн М.А., Крыщенко К.И., Царев В.Н., Ефимов О.Н. // Хим. пром-сть. 1975. № 3. С. 178.
- 15. Chang Y. // J. Appl. Electrochem. 1979. V. 9. P. 731.
- Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Четверикова А.Т., Родзик И.Г. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. С. 574.
- 17. De Groot M.T., de Rooij R.M., Bos A.A.C.M., Bargeman G. // J. Membr. Sci. 2011. V. 378. P. 415.
- 18. Xu T., Huang C. // AIChE J. 2008. V. 54. P. 3147.
- 19. Jiang Ch., Li Sh., Zhang D., Yang Zh., Yu D., Chen X., Wang Y., Xu T. // Chem. Eng. J. 2019. V. 360. P. 654.
- Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 263.
- 21. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Письменская Н.Д., Гнусин Н.П. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 791.
- Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Беспалов А.В., Ковалев Н.В., Алпатова Н.В., Акимова А.В., Мочалова Т.В., Ковалева В.И., Боярищева А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. С. 187.
- Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Карпенко Т.В., Ковалев Н.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 3. С. 198.
- 24. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 411.
- 25. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
- Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I., Kovalev N.V., Karpenko T.V. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 241. 116648

# Investigation of the Process of Obtaining Diethylamine from Its Salt by Bipolar Electrodialysis

# T. V. Karpenko<sup>1, \*</sup>, N. V. Kovalev<sup>1</sup>, N. V. Sheldeshov<sup>1</sup>, V. I. Zabolotsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, 149 Stavropolskaya str., Krasnodar, 350040 Russia

\*e-mail: tany 1328@mail.ru

The effect of solutions concentrations located on both sides of the aMB-2m bipolar membrane during the production of diethylamine and sulfuric acid from diethylammonium sulfate on the aMB-2m bipolar membrane frequency spectra of the electrochemical impedance and on the current-voltage characteristic of the Ralex AMH membrane is investigated. The concentrations of solutions practically do not affect on the impedance of the aMB-2m membrane and significantly affect the current-voltage characteristic of the Ralex AMH membrane. The technical and economic characteristics of the electromembrane process of obtaining diethylamine and sulfuric acid from diethylammonium sulfate are determined. The use of a modified bipolar membrane aMB-2m in combination with an anion exchange heterogeneous membrane Ralex AMH in an electrodialysis apparatus allows to obtain solutions of diethylamine with a concentration of about 0.5 mol-eq/L and sulfuric acid with a concentration of about 0.9 mol-eq/L from 0.5 mol-eq/L diethylammonium sulfate.

**Keywords:** bipolar membrane, anion exchange membrane, electrochemical impedance, bipolar electrodialysis, diethylamine, diethylammonium sulfate