

СОДЕРЖАНИЕ

Том 12, номер 6, 2022

Оценка эффективности полидецилметилсилоксана при разделении смеси 1-гексен/гептаналь <i>Е. А. Грушевенко, Т. Н. Рохманка, Г. А. Дибров, В. В. Волков, А. В. Волков</i>	409
Структура и транспортные свойства композитов ацетат целлюлозы/монтмориллонит <i>Г. А. Полоцкая, И. С. Курындин, Н. Н. Сапрыкина, С. В. Бронников</i>	420
Композиционная мембрана из полидецилметилсилоксана для разделения смесей углеводов при пониженных температурах <i>С. Е. Соколов, Е. А. Грушевенко, В. В. Волков, И. Л. Борисов, С. Ю. Маркова, М. Г. Шалыгин, А. В. Волков</i>	430
Влияние параметров пульсирующих электрических полей на среднюю плотность тока при электродиализном обессоливании фосфатсодержащего раствора <i>О. А. Рыбалкина, К. В. Солонченко, Д. Ю. Бутыльский, В. В. Никоненко, Н. Д. Письменская</i>	438
Ионпроводящие материалы, полученные заполнением пор трековых мембран сульфированным полистиролом <i>Д. В. Голубенко, П. А. Юрова, А. В. Десятов, И. А. Стенина, С. А. Косарев, А. Б. Ярославцев</i>	452
Мембраны на основе ПТМСП и сверхсшитого полистирола для газоразделения и термопервапорационного выделения летучих органических соединений из водных сред <i>Г. С. Голубев, С. Е. Соколов, Т. Н. Рохманка, Д. С. Бахтин, И. Л. Борисов, А. В. Волков</i>	459
Химическая стабильность гибридных материалов на основе мембраны Nafion® и гидратированных оксидов <i>Е. Ю. Сафронова, О. В. Корчагин, В. А. Богдановская, А. Б. Ярославцев</i>	470
Математическое моделирование селективного переноса однозарядных ионов через многослойную композитную ионообменную мембрану в процессе электродиализа <i>А. Д. Горобченко, В. В. Гиль, В. В. Никоненко, М. В. Шарафан</i>	480

Contents

Vol. 12, No. 6, 2022

Evaluation of the Polydecylmethylsiloxane Efficiency in 1-Hexene/Heptanal Mixture Separation <i>E. A. Grushevenko, T. N. Rohmanka, G. A. Dibrov, V. V. Volkov, and A. V. Volkov</i>	409
Structure and Transport Properties of Cellulose Acetate/Montmorillonite Composites <i>G. A. Polotskaya, I. S. Kuryndin, N. N. Saprykina, and S. V. Bronnikov</i>	420
A Thin-Film Composite Membrane Based on Polydecylmethylsiloxane for Hydrocarbon Mixtures Separation at Reduced Temperatures <i>S. E. Sokolov, E. A. Grushevenko, V. V. Volkov, I. L. Borisov, S. Yu. Markova, M. G. Shalygin, and A. V. Volkov</i>	430
Influence of Pulsed Electric Fields Parameters on the Average Current Density in the Electrodialysis Desalination of a Phosphate-Containing Solution <i>O. A. Rybalkina, K. V. Solonchenko, D. Yu. Butylskii, V. V. Nikonenko, and N. D. Pismenskaya</i>	438
Pore-Filled Ion Conducting Membranes Based on Track-Etched Membranes and Sulfonated Polystyrene <i>D. V. Golubenko, P. A. Yurova, A. V. Desyatov, I. A. Stenina, S. A. Kosarev, and A. B. Yaroslavtsev</i>	452
Membranes Based on PTMSP and Hiper-Crosslinked Polystyrene for Gas Separation and Thermopervaporation Removal of Volatile Organic Compounds from Aqueous Media <i>G. S. Golubev, S. E. Sokolov, T. N. Rokhmanka, D. S. Bakhtin, I. L. Borisov, and A. V. Volkov</i>	459
Chemical Stability of Hybrid Materials Based on Nafion® Membrane and Hydrated Oxides <i>E. Yu. Safronova, O. V. Korchagin, V. A. Bogdanovskaya, and A. B. Yaroslavtsev</i>	470
Mathematical Modeling of Selective Transport of Monovalent Ions Through Multilayer Composite Ion-Exchange Membrane During Electrodialysis <i>A. D. Gorobchenko, V. V. Gil, V. V. Nikonenko, and M. V. Sharafan</i>	480

УДК 66.081.6-278

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ 1-ГЕКСЕН/ГЕПТАНАЛЬ

© 2022 г. Е. А. Грушевенко^{а, *}, Т. Н. Рохманка^{а, b}, Г. А. Дибров^b,
В. В. Волков^а, А. В. Волков^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

^бРоссийский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

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

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Гидроформилирование (или оксосинтез) один из важнейших процессов органического синтеза на сегодняшний день. Повышение степени конверсии данного процесса, а также снижение эксплуатационных затрат представляется важным направлением его развития. Мембранный реактор гидроформилирования был предложен как *in situ* способ разделения катализатора и реакционной смеси от продуктов реакции (альдегидов). В данной работе рассмотрен потенциал применения мембраны на основе полидецилметилсилоксана (ПДецМС) для мембранного реактора гидроформилирования 1-гексена в гептаналь. Для оценки взаимодействия 1-гексена и гептаналья с ПДецМС была изучена сорбция индивидуальных веществ и их смесей при температурах от 30 до 60°C. Также были получены изотермы сорбции для смеси, содержащей 1-гексен и гептаналь, которые демонстрируют селективную сорбцию гептаналья в ПДецМС. Транспорт 1-гексена и гептаналья через мембрану на основе ПДецМС был изучен в режиме вакуумной перапорации при температурах от 30 до 60°C. Исходя из полученных экспериментальных данных были построены температурные зависимости проницаемости 1-гексена и гептаналья. Показано, что энергия активации переноса через мембрану ПДецМС для гептаналья – 11.5 кДж/моль, а для 1-гексена – 16.4 кДж/моль. Экстраполяция температурной зависимости проницаемости до рабочей температуры гидроформилирования (130°C) при величине конверсии ~80% показала, что при проницаемости гептаналья 740 моль/(м² ч бар) и 1-гексена 55 моль/(м² ч бар) поток гептаналья составит 37 кг/(м² ч), а-гексена 5 кг/(м² ч). Таким образом, пермеат будет обогащен по альдегиду.

Ключевые слова: полидецилметилсилоксан, мембранный реактор, гидроформилирование, 1-гексен, гептаналь

DOI: 10.31857/S2218117222060050

Рациональное природопользование и энергоэффективность остаются важными повестками в современном развитии процессов нефтехимического и органического синтеза. В этой связи интеграция классических синтетических процессов с разделительной технологией и их оптимизация представляется важной областью развития научного интереса. Одним из важнейших синтетических процессов в современной промышленности является гидроформилирование. Его годовая производственная мощность достигает 10 млн т [1]. В ходе процесса синтез-газ (водород (H₂) и монооксид углерода (CO)) вступает в реакцию с алкеном в присутствии растворенного в реакционной смеси катализатора на основе родия или кобальта с образованием альдегида, который является сы-

рьем для получения спиртов, сложных эфиров или аминов [2]. Продукты реакции гидроформилирования обладают высокой добавленной стоимостью и активно используются в различных областях, в том числе выступают в качестве прекурсоров для производства растворителей, поверхностно-активных веществ и пластификаторов [1].

При гидроформилировании олефинов длинной C₆₊ характерна не высокая степень конверсии (65–80%) [3]. Это связано с тем, что при увеличении конверсии снижается выход целевого альдегида из-за протекания последовательных побочных реакций. Для высокоселективного синтеза нормальных альдегидов C₇₊, представляющих большой интерес для химической промышленности, используют каталитические системы на

основе родия. Данный класс катализаторов также позволяет вести разделительный процесс при относительно мягких условиях (до 3 МПа и 130°C) [3, 4].

Одним из направлений оптимизации процесса гидроформилирования является поиск альтернативного метода разделения катализатора и продуктов [5]. Традиционно используется дистилляция для удаления продуктов из реакционной смеси [3]. Катализатор, растворенный в высококипящем растворителе, остается в кубовом остатке и используется для следующего цикла. Тем не менее, необходимость в стадии разделения продуктов синтеза и раствора катализатора накладывает некоторые ограничения на разработку процессов гидроформилирования олефинов длиной C₆ и выше [5]. В настоящее время используются такие альтернативные подходы, как экстракция [6], декантация [7] и наночистота [5, 8, 9], разработка катализаторов на носителе [10]. Разработка полимерных катализаторов ГФ представляет особый интерес в последние годы. Так, был предложен гетерогенный катализатор (ацетилацетато)-дикарбонил Rh (I) на поверхности модифицированного композита на основе диоксида кремния и полиамиона, обладающий стабильностью при неоднократном использовании в процессе гидроформилирования 1-гексена при выходе альдегида более 60% [11]. Данные подходы основываются на создании системы “каталитически активный комплекс – реакционная среда”, которая зависит от того или иного способа разделения катализатора от продукта [8].

Перспективным подходом по разделению продуктов реакции и катализатора представляется проведение процесса в мембранном реакторе гидроформилирования. Разработкой мембранных реакторов активно занимаются научные группы в России и мире [12–16]. Каталитическая мембрана позволяет селективно отводить продукт реакции непосредственно из реакционной зоны, тем самым предотвращая его последующие превращения.

Использование мембранного реактора является частным случаем проведения ГФ в гетерогенной среде. Для проведения данного процесса используют мембраны, в которых непористый селективный слой обеспечивает селективный вывод продукта – альдегида – из зоны протекания реакции, а катализатор диспергирован в пористой мембране-подложке [17]. За счет удаления альдегида из реакционной зоны применение таких мембран способствует снижению протекания побочных реакций, например, альдольной конденсации, и увеличению степени конверсии по олефинам [18]. Такой подход позволяет увеличить производительность реактора по альдегиду как за счет реализации более высокой конверсии, так и за счет объединения реакции со стадией разделения [19]. Более того снижаются экономические издержки [20]. Переход к гетерогенным условиям ГФ

особо актуален для превращения 1-гексена. 1-гептаналь, полученный в процессе региоселективного гидроформилирования 1-гексена, путем окисления превращается в гептановую кислоту и жирные кислоты короткой цепи. Последние применяются для производства сложных эфиров полиолов и спиртов-пластификаторов.

Повышение селективности мембраны в реакторе по отношению к альдегидам, является важной задачей для создания оптимальной каталитической мембраны. В работе [18] было предложено использование селективного слоя из полидиметилсилоксана (ПДМС) для разделения олефинов C₂–C₄ и альдегидов C₃–C₅ и проведена оценка селективности мембраны при 120°C. Применение силоксановых каучуков для мембранного реактора гидроформилирования перспективно, поскольку для данных материалов характерна высокая проницаемость и сорбция конденсирующихся веществ [21–23], а также химическая и термическая стабильность в условиях процесса [24, 25].

Исследование транспортных и разделительных свойств ПДМС по отношению к летучим органическим соединениям и к постоянным газам подробно изучено различными научными группами [26–33]. Для ПДМС характерна повышенная сорбция веществ с высокими критическими температурами, что увеличивает их проницаемость через мембрану. Choi et al. в работе [33] изучили сорбцию и проницаемость алкенов через ПДМС в диапазоне температур от –20 до 50°C и обнаружили, что проницаемость алкенов с высокими критическими температурами значительно уменьшается с повышением температуры [32]. Однако все эти публикации охватывают интервал температур ниже рабочих температур реакций гидроформилирования, которые находятся в диапазоне от 80 до 155°C [32, 33].

Транспорт альдегидов через силоксановые каучуки изучен в режиме перапорационного разделения [34]. В частности, представлено сравнение разделительной способности ПДМС и полиоктилметилсилоксана (ПОМС), представляющего собой силоксановый каучук, у которого один из боковых заместителей содержит восемь атомов углерода. Для задач выделения альдегидов и других крупных органических молекул для ПОМС наблюдаются повышенные факторы разделения в сравнении ПДМС. К примеру, при выделении транс-2-гексаналя из воды сообщается, что фактор обогащения для композиционных мембран ПОМС составил 600–700, в то время как для композиционных мембран ПДМС – 300–400 [34]. Ранее было показано, что для полидецилметилсилоксана (ПДецМС) характерны более высокие селективности выделения конденсирующихся веществ по сравнению с ПДМС и ПОМС [35–38]. Так, к примеру, мембрана на основе ПДецМС продемонстрировала фактор разде-

ления МТБЭ/вода 182, в то время как для ПОМС и ПДМС данная величина составила 110 и 170 [38].

Целью данной работы являлась оценка потенциала использования ПДецМС в качестве матрицы для селективного выделения альдегида и олефина на примере гептанала и 1-гексена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез полидецилметилсилоксана (ПДецМС) и получение мембраны на его основе

Полидецилметилсилоксан был синтезирован по реакции гидроформилирования согласно методике, подробно представленной в работах [35, 39]. Полиметилгидросилоксан ($M_n = 1900$ г/моль, ABCR, Германия) смешивали с 15 мас. % раствором 1-децена (95%, Sigma-Aldrich, США) в изооктане (ХЧ, Компонент реактив, РФ) и с 10 мас. % раствором 1,7-октадиена (95%, Sigma-Aldrich, США) и в присутствии катализатора Карстеда (1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисулоксан комплекс платины (0), раствор в ксилоле, Sigma-Aldrich, США) перемешивали в течение 2 ч при температуре 60°C. Затем к раствору добавляли 15 мас. % раствор полидиметилсилоксана винилтерминированного с $M_n = 500$ г/моль (ПДМС) в изооктане в мольном соотношении (1-децен + 1,7-октадиен) : ПДМС = 5. Продолжали перемешивание полученной реакционной смеси в течение часа, по истечению которого к реакционной смеси добавляли 3 мас. % раствор ПМГС в изооктане до стехиометрического соотношения. Полученный раствор перемешивали в течение 20 мин и использовали для получения полимерных пленок и мембран. Полимерные пленки ПДецМС получали путем полива полимерного раствора на поверхность глицерина и последующей сушки в нагревательном шкафу (FED 115, Binder, Германия). Полученные пленки толщиной 150–200 мкм были использованы для измерения сорбции и набухания. Получение композиционной мембраны проводили методом касания пористой микрофильтрационной подложки МФФК-1 (Владипор, Россия) поверхности полимерного раствора аналогично работе [35]. Толщина селективного слоя полученной композиционной мембраны составила 6 ± 1 мкм. Толщина была оценена исходя из величины газопроницаемости мембраны по диоксиду углерода ($0.36 \text{ м}^3 \text{ м}^{-2} \text{ атм}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), полученной по методике, описанной в работе [37], и коэффициента газопроницаемости ПДецМС по диоксиду углерода ($2.2 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ м}^{-2} \text{ атм}^{-1} \text{ ч}^{-1}$).

2. Исследование сорбции 1-гексена, гептанала и их смеси в ПДецМС

Определение сорбции 1-гексена (97%, Sigma-Aldrich, США) и гептанала (95%, Acros Organic,

Бельгия) в ПДецМС проводили из индивидуальных жидкостей и из смеси с растворителем. Так же была изучена сорбция тройной смеси 1-гексен, гептаналь, растворитель в ПДецМС. В реакции гидроформилирования катализатор растворен в жидком носителе. В данной работе в качестве жидкого носителя был выбран этиловый спирт (95%, Химмед, Россия). Этиловый спирт применяется в некоторых системах гидроформилирования 1-гексена в качестве растворителя для катализатора [40–42]. Выбор этилового спирта в данной работе был обусловлен двумя факторами: в нем растворяются изучаемые компоненты (альдегиды C7–C10 и олефины C6–C9), а также его сорбционное взаимодействие с ПДецМС минимально. Правомерность такого подхода описана в работе [38], в которой в качестве растворителя была взята вода и основным допущением являлась ее нулевая сорбция в полисилоксанах. Каждое экспериментальное определение сорбции в ПДецМС производилось трижды. Отклонение полученных значений от среднего не превышало 15%.

2.1. Сорбция индивидуального вещества в ПДецМС

Пленку ПДецМС известной массы m_0 помещали в избыток жидкого олефина или альдегида. Каждые 12 ч производили измерения массы образца ПДецМС: пленку вынимали из жидкости, фильтровальной бумагой удаляли ее избыток и взвешивали образец. При изменении массы между последовательными измерениями менее чем на 0.5% считали, что равновесное значение сорбции достигнуто. В нашем случае измерения проводили в течение 48 ч. Измерения проводили независимо трехкратно при комнатной температуре (25°C). Относительное отклонение величины сорбции составило 6%. Расчет равновесной сорбции (S_e , моль жидкости/мл ПДецМС) проводили по формуле:

$$S_e = \frac{(m'_{\text{pol}} - m_{\text{pol}}^0) \rho_{\text{pol}}}{M_l m_{\text{pol}}^0}, \quad (1)$$

где m'_{pol} – масса полимера вместе с растворенной в нем жидкостью, m_{pol}^0 – исходная масса полимера, ρ_{pol} – плотность ПДецМС (0.98 г/мл [43]), M_l – молярная масса сорбата.

2.2. Определение сорбции гептанала и 1-гексена в ПДецМС из бинарных растворов с этанолом при температуре 30–80°C

Навеску ПДецМС массой $m_0 \approx 0.3$ г помещали в виалу объемом 2 мл. Фиксировали массы виалы и навески, после чего в виалу наливали 1 мл исследуемого раствора (20 мас. % гептанала или 1-гепте-

на в этаноле) и герметично закрывали. Фиксировали итоговую массу. Затем виалу термостатировали в течение 48 ч. Для определения величины сорбции измеряли концентрацию сорбата в исходной жидкости и в жидкости спустя 48 ч сорбции. Концентрация каждого раствора определялась как среднее между трех аналитических измерений. Измерение проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО НПФ “Мета-хром”, РФ), оборудованный ПИД-детектором. Разделение проводили на капиллярной колонке Phenomenex Zebroon ZB-FFAP, США (длина 50 м, диаметр 0.32 мм, толщина фазы 0.50 мкм), фаза которой представляет собой сополимер эфира 2-нитротерефталевой кислоты и этиленгликоля, в следующем температурном режиме: температура колонки – 120°C, детектора – 150°C, испарителя – 200°C. Расчет коэффициента растворимости (k_i , моль растворителя/(м³ полимера кПа)) и сорбции (S , моль сорбата/мл полимера) проводили по формулам (2) и (3) аналогично расчетной схеме подробно представленной в [38]:

$$k_i = \frac{n_s}{V_{\text{pol}} p_{\text{sorb}}}, \quad (2)$$

p_{sorb} – давление над раствором, определяется в программе Aspen plus (NRTL) для раствора с концентрацией w_{48} , n_s – количество вещества сорбата в полимере, V_{pol} – объем полимера.

$$S = n_s V_{\text{pol}}. \quad (3)$$

Количество этанола, сорбированного в полимере (n_{EtOH}^S , моль), в исходном растворе (n_{EtOH}^0 , моль) и в растворе через 48 ч сорбции (n_{EtOH}^{48} , моль), вычисляли по формулам (4), (5) и (6), соответственно.

$$n_{\text{EtOH}}^S = S_{\text{EtOH}} V_{\text{pol}}, \quad (4)$$

S_{EtOH} – сорбция этанола в ПДецМС.

$$n_{\text{EtOH}}^0 = \frac{m_{\text{p-ра}}(1 - w_0)}{M_{\text{EtOH}}}, \quad (5)$$

w_0 – массовая концентрация сорбата в исходном растворе, $m_{\text{p-ра}}$ – масса исходного раствора, г, M_{EtOH} – молекулярная масса этанола, г/моль.

$$n_{\text{EtOH}}^{48} = n_{\text{EtOH}}^0 - n_{\text{EtOH}}^S. \quad (6)$$

2.3. Исследование сорбции тройных растворов 1-гексен/гептаналь/этанол в ПДецМС при температуре 30–80°C

Концентрация этанола в исследуемых растворах составляет ≈70 мас. %. Измерения сорбции проводили соотношениях 1-гексен/гептаналь по массе: 1 : 9, 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3, 9 : 1; при температурах 30, 45, 60 и 80°C. В виалу помещали ~0.3 г полимера и фиксировали массу, затем приливали 1 мл

исследуемого раствора и помещали в термостат на 48 ч. Концентрацию компонентов смеси в исходном растворе и после 48 ч сорбции определяли методом газовой хроматографии. Расчет величин коэффициента растворимости и сорбции проводили аналогично бинарным системам по формулам (2) и (3).

Количество вещества гексена или гептанала в исходном растворе n_0^i , моль, рассчитывали по формуле (7):

$$n_0^i = \frac{w_0^i m_{\text{p-ра}}}{M_{\text{sorb}}^i}, \quad (7)$$

где w_0^i – массовая концентрация i -го сорбата в исходном растворе, $m_{\text{p-ра}}$ – масса исходного раствора, г, M_{sorb}^i – молекулярная масса i -го сорбата, г/моль.

Количество вещества сорбата в растворе через 48 ч сорбции n_{48}^i , моль, находили из выражения (8):

$$n_{48}^i = \frac{w_{48}^i n_{\text{EtOH}}^{48} M_{\text{EtOH}}}{M_{\text{sorb}}^i (1 - w_{48}^i - w_{48}^j)}, \quad (8)$$

где w_{48} – массовая концентрация сорбата в растворе через 48 ч сорбции.

3. Изучение транспорта гептанала и гексена через мембраны на основе ПДецМС в режиме вакуумной перапарации

Исследование транспортных свойств мембраны ПДецМС по 1-гексену (при 30, 60°C) и гептаналу (при 30, 60 и 90°C) проводили в режиме вакуумной перапарации. Было исследовано разделение бинарных растворов 1-гексен (25 мас. %) в этаноле и гептаналь (45 мас. %) в этаноле, а также тройной смеси 1-гексен/гептаналь/этанол = 2/8/90.

Схема установки вакуумной перапарации представлена на рис. 1. Исходную разделяемую смесь из термостатируемой емкости объемом 1 л (1) подавали в жидкостной контур при помощи шестеренчатого насоса Ismatec (Швейцария) (2), который обеспечивал циркуляцию разделяемой смеси через теплообменник (3) и мембранную ячейку (4), а затем возвращал ее обратно в емкость (1). Объемный расход разделяемой смеси составлял 200 мл/мин. Эффективная площадь мембраны составляла 13.5 см². Пары пермеата конденсировали в стеклянных ловушках, помещенных в сосуды Дьюара с жидким азотом (–196°C) (5). Наличие двух параллельно расположенных ловушек обеспечивало непрерывную работу установки в течение всего эксперимента. Поддержание температуры разделяемой смеси с точностью ±0.1°C осуществлялось при помощи жидкостного термостата LOIP LT-100 (Россия) (6). Для создания движущей силы процесса массопереноса в подмем-

бранном пространстве поддерживали давление $\sim 0.6\text{--}0.9$ мбар вакуумным насосом Ebara PDV-250 (Япония) (7). Ловушка (8) предотвращала попадание паров пермеата в вакуумный насос. Концентрацию исходных растворов, а также ретентата и пермеата определяли методом газовой хроматографии.

Общий поток пермеата (J , кг/м² ч) рассчитывали по формуле (9):

$$J = \frac{m}{St}, \quad (9)$$

где m – общая масса пермеата (кг), проникшего через мембрану площадью S (м²), за известный промежуток времени t (ч).

Фактор разделения (α) определяли по формуле (10):

$$\alpha = \frac{y_o x_w}{y_w x_o}, \quad (10)$$

где x_o и x_w – массовые доли органического компонента и этанола в разделяемой смеси, а y_o и y_w – массовые доли органического компонента и этанола в пермеате.

Парциальный поток компонента (J_i , кг/м² ч) рассчитывали по формуле (11):

$$J_i = \frac{m_i}{St}, \quad (11)$$

где m_i – масса компонента смеси в пермеате (кг), проникшего через мембрану площадью S (м²), за промежуток времени t (ч).

Коэффициент проницаемости (P , моль м/(м² ч кПа)) для компонента i рассчитывали согласно уравнению (12):

$$P_i = \frac{J_i l}{(P_i^f - P_i^p)}, \quad (12)$$

где l – толщина селективного слоя, м, P_i^f и P_i^p – давление паров компонента i в исходной смеси и пермеате (кПа), соответственно.

Селективность мембраны (α_{ij}^m) определяли из соотношения:

$$\alpha_{ij}^m = \frac{P_i}{P_j}. \quad (13)$$

Для учета вклада испарения в процесс первапорационного разделения был рассчитан фактор разделения фазового перехода (α_v):

$$\alpha_v = \frac{C_{wv}^M C_{wf}^W}{C_{wv}^W C_{wf}^M}, \quad (14)$$

где C_{wv}^M и C_{wv}^W – массовая доля пенетранта и этанола в насыщенных парах над разделяемым раство-

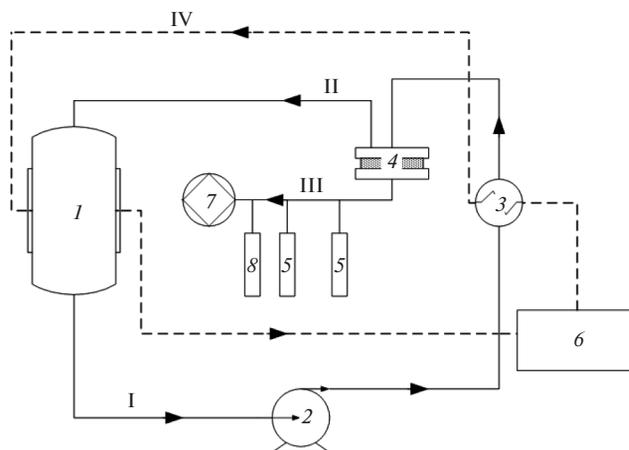


Рис. 1. Схема установки вакуумной первапорации: 1 – емкость с перемешивающим устройством, 2 – шестеренчатый насос, 3 – теплообменник, 4 – мембранный модуль, 5 – ловушки для сбора пермеата, помещенные в сосуды Дьюара с жидким азотом, 6 – термостат, 7 – вакуумный насос, 8 – предохранительная ловушка. I – исходная разделяемая смесь, II – ретентат, III – пермеат, IV – теплоноситель.

ром, C_{wf}^M и C_{wf}^W – массовая доля пенетранта и этанола в разделяемом растворе.

Для определения давления паров пермеата и исходной смеси были рассчитаны коэффициенты активности по модели NRTL (Non-Random Two-Liquid) с использованием программного пакета Aspen Plus 10.

Энтальпия сорбции ΔH_A^s (кДж/моль) рассчитывалась исходя из уравнения (15), а энергия активации проницаемости ΔE_A^p (кДж/моль) определялась из уравнения (16):

$$k = k_0 e^{\frac{-\Delta H_A^s}{RT}}, \quad (15)$$

где R – молярная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль К), T – температура, К.

$$P = P_0 e^{\frac{-E_A^p}{RT}}. \quad (16)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Сорбционное взаимодействие 1-гексена и гептанола с ПДецМС

Согласно основному механизму переноса через непористые мембраны – закон растворения-диффузии – растворение пенетранта в полимере важная составляющая транспорта. В случае полисилоксановых мембран именно сорбционная составляющая в первую очередь определяет избирательную способность мембраны. Поэтому в данной

Таблица 1. Сорбция 1-гексена и гептанола в ПДецМС при комнатной температуре (25°C), а также некоторые свойства исследуемых жидкостей

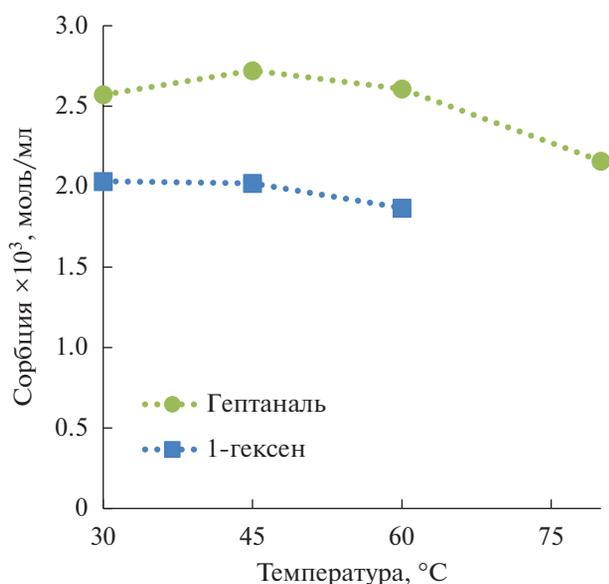
Жидкость	М, г/моль	Температура кипения, °С	Давление насыщенных паров при 30°C, мбар	Сорбция, кмоль жидкости/мл ПДецМС
1-гексен	84	63	305	16.0
гептаналь	114	153	5.7	11.0

работе было подробно изучена сорбция 1-гексена и гептанола в ПДецМС.

В табл. 1 представлена сорбция индивидуальных жидкостей в ПДецМС при комнатной температуре, а также их молекулярные массы, температуры кипения и давление насыщенных паров при 25°C. Сорбция 1-гексена превышает сорбцию гептанола в 1.5 раза. Такой результат представляется логичным с учетом различия в молекулярной массе сорбатов и их давлений насыщенных паров. Различие в сорбции соотносится с изменением молярных объемов сорбатов.

Для исследования температурной зависимости сорбции 1-гексена и гептанола в ПДецМС были проведены измерения из их бинарной смеси с растворителем (этанолом) при температурах 30, 45 и 60°C. Первоначально, была определена равновесная сорбция этанола при исследуемых температурах. Так, сорбция этанола в ПДецМС составляет для 30°C – 4.5×10^4 моль ж/мл п, для 45°C – 3.7×10^4 моль ж/мл п, для 60°C – 2.6×10^4 моль ж/мл п.

На рис. 2 представлена зависимость сорбции 1-гексена и гептанола в ПДецМС от температуры. Интересным представляется факт, что величина

**Рис. 2.** Сорбция 1-гексена и гептанола из бинарных растворов с этанолом в ПДецМС в зависимости от температуры.

сорбции гептанола, полученная при измерении в бинарном растворе гептаналь/этанол, численно больше аналогичной величины для 1-гексена во всем температурном диапазоне. При повышении температуры как для гептанола, так и для 1-гексена наблюдается снижение величины сорбции. Наблюдаемое повышение сорбции гептанола относительно 1-гексена может быть связано с влиянием этанола на сорбцию. ПДецМС немного набухает в этаноле в результате чего облегчается диффузия исследуемого сорбата в полимер и увеличивается наблюдаемая величина сорбции. По всей видимости, для альдегидов данное влияние значительнее, чем для олефинов.

На основании полученных данных построены температурные зависимости коэффициентов растворимости (рис. 3). Зависимость $\ln k$ от $1/T$ близка в линейной. С повышением температуры коэффициенты растворимости снижаются для всех исследованных жидкостей. Стоит отметить, что величины коэффициентов растворимости гептанола заметно выше, чем у 1-гексена. Если рассматривать только энтропийные эффекты, то преимущественно будут сорбироваться компоненты с меньшим молярным объемом. Такая тенденция реализуется в ряду исследованных гомологических рядах олефинов С6–С9 и альдегидов С7–С10. Однако, у альдегидов больше молярный объем, чем у олефинов. Возможно два пути объяснения данного эффекта: различное сродство олефинов и альдегидов в ПДецМС или взаимное влияние и взаимодействие компонентов смеси (исследуемый сорбат-этанол-полимер). Стоит отметить, что рассчитанная исходя из температурной зависимости энтальпии сорбции для гептанола ($\Delta H_A^s = -70$ кДж/моль) почти в 2 раза выше энтальпии сорбции 1-гексена $\Delta H_A^s = -40$ кДж/моль. Более того, если рассчитать отношение коэффициентов растворения гептаналь/1-гексен при одинаковых температурах, то получается величина 1.6. Это говорит о преимущественной сорбции гептанола по сравнению с 1-гептеном в ПДецМС.

Исследование сорбционного взаимодействия сорбат-ПДецМС из тройного раствора 1-гексен/гептаналь/этанол позволит оценить наличие взаимного влияния компонентов реакционной смеси гидроформилирования. Полученные изотермы сорбции (S) и коэффициента (k) при различных

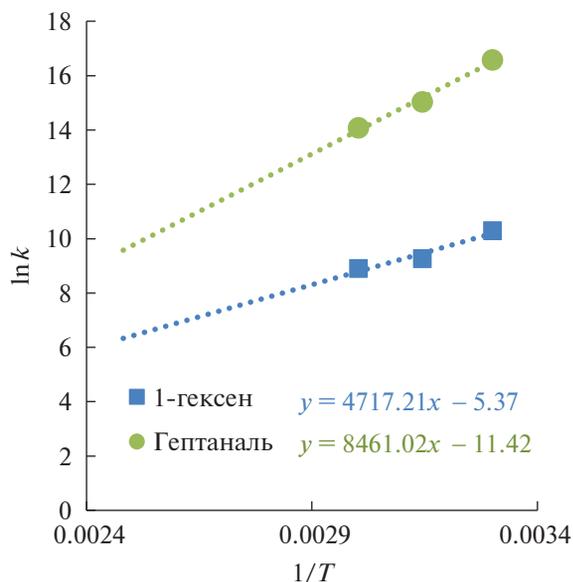


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента растворимости k 1-гексена и гептаноля в ПДецМС.

соотношениях гептаноля и 1-гексена в исследуемом растворе представлены на рис. 4 для 30, 45, 60 и 80°C. Для всех исследованных температур наблюдаются схожие тенденции: с увеличением кон-

центрации сорбата в растворе величина его сорбции возрастает. Причем, интересно отметить, что сорбция 1-гексена при увеличении соотношения $C7/C6$ до 0.8 стремится к 0 (с повышением температуры величина сорбции возрастает, однако общий тренд сохраняется). В случае гептаноля, при увеличении его количества в растворе наблюдается резкий рост сорбции, который уже при соотношении $C7/C6$ больше 0.2 выходит на плато. Коэффициенты растворимости для $C7$ существенно выше коэффициентов растворимости для $C6$. При этом наблюдается снижение коэффициентов растворимости с ростом концентрации альдегида в растворе при температурах 30, 45 и 60°C. При 80°C можно отметить тренд к повышению коэффициента растворимости гептаноля с увеличением его концентрации в растворе. Такое поведение коэффициентов растворимости вызвано в первую очередь достаточно низкой летучестью альдегидов.

Тренд увеличения сорбции альдегидов в ПДецМС со снижением концентрации 1-гексена в растворе имеет важное практическое значение. Невысокие конверсии (60–80%) представляют собой одно из существенных ограничений процесса гидроформилирования олефинов $C6+$. Такая особенность ведения каталитического процесса связана с ростом скорости последовательных превращений альдегидов в альдоли при увеличе-

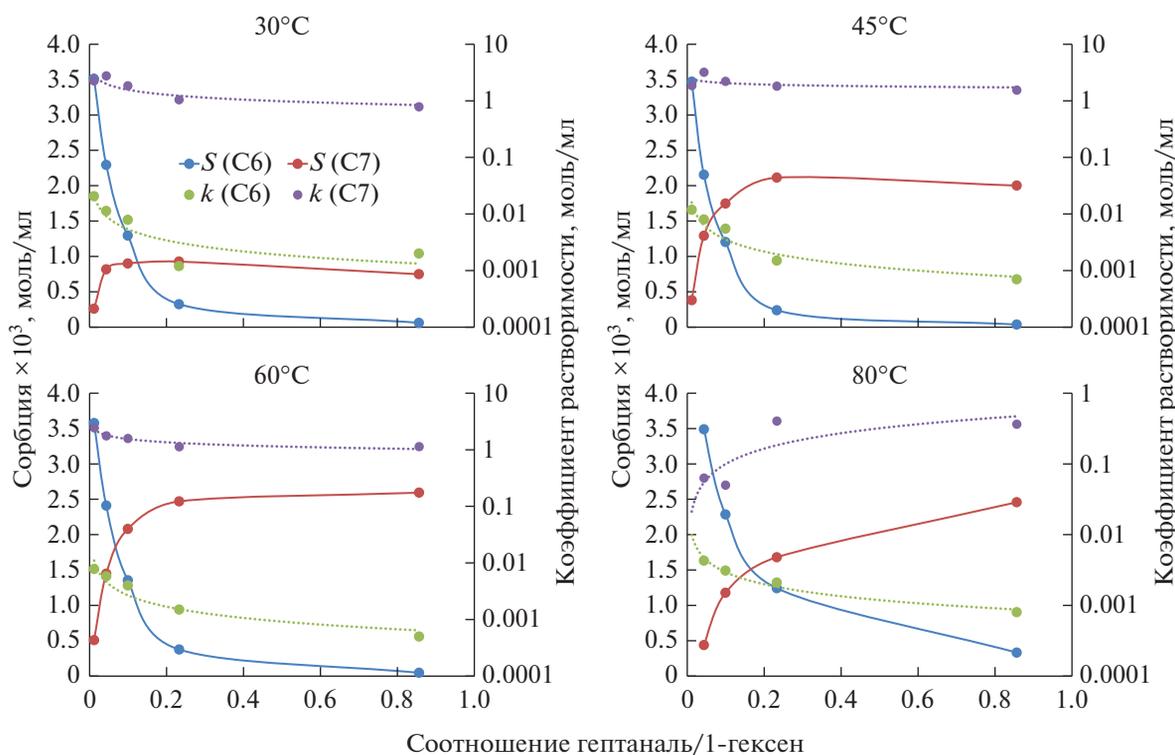


Рис. 4. Сорбция (S) и коэффициент растворимости (k) при 30, 45, 60 и 80°C измеренные для тройной смеси гексен-1/гептаноля/этанол с различной концентрацией гексен-1 ($C6$) и гептаноля ($C7$) (концентрация этанола для всех смесей составила 67 мас. %).

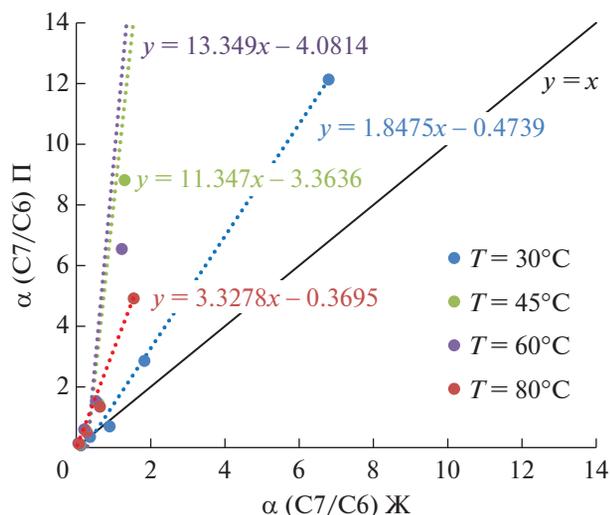


Рис. 5. Изотерма сорбции, выраженная как соотношение количества вещества гептанала (С7) и 1-гексена (С6) в жидкости (Ж) и полимере (П), при температуре 30, 45, 60 и 80°C.

нии времени контакта сырья с катализатором. Однако, использование мембранного реактора, позволяющего *in situ* отводить альдегид может помочь решить проблему побочных реакций и повысить конверсию олефинов.

Для таких соединений как олефины и альдегиды ключевую роль в их переносе через мембрану имеет вклад растворимости (согласно основному механизму транспорта через непористую мембрану – “растворение-диффузия” – перенос складывается из двух составляющих диффузия и растворение). За счет достаточно высокой молекулярной массы и размера диффузия данных молекул через непористую мембрану невысока. Соответственно, определение сорбции и коэффициента растворимости в смеси олефин/альдегид позволит прогнозировать разделительную способность мембраны ПДецМС. Для проведения такой оценки были построены корреляции, демонстрирующие селективность сорбции. На рис. 5 представлены изотермы сорбции в виде отношения количества вещества гептанала к 1-гексену в жидкости и в полимере ПДецМС при температуре 30, 45, 60 и 80°C. Для наглядности определения селективности сорбции на графики построена прямая $y = x$ соответствующая отсутствию избирательности сорбции. Диаграмма представлена таким образом, что если изотерма лежит выше прямой $y = x$ (т.е. коэффициент при $x > 1$), то она демонстрирует селективность сорбции ПДецМС в отношении гептанала. А если изотерма лежит ниже прямой $y = x$ (т.е. коэффициент при $x < 1$), то будет наблюдаться селективность ПДецМС в отношении 1-гексена. Таким образом, представленные на рис. 5 изотермы демонстрируют селектив-

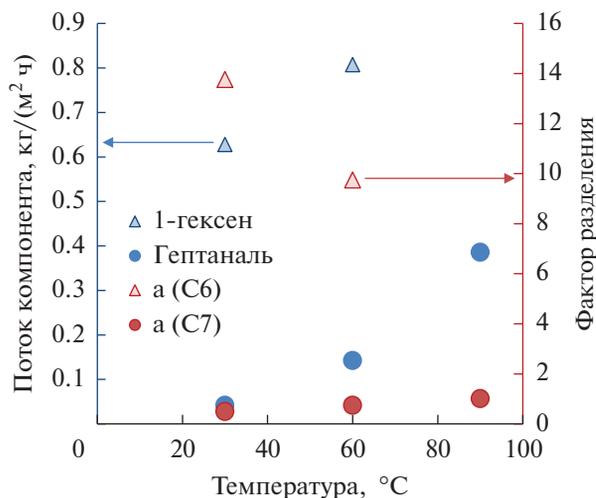


Рис. 6. Зависимость парциального потока гептанала и 1-гексена и фактора разделения (пенетрант/этанол) от температуры для бинарных смесей.

ность сорбции ПДецМС в отношении гептанала для всех измеренных температур: при 30°C коэффициент при x составил 1.8, при 45°C – 11.3, при 60°C – 13.3, при 80°C – 3.3.

2. Транспортные и разделительные свойства ПДецМС в режиме вакуумной первапорации

Транспортные свойства ПДецМС по гептаналу и 1-гексену определяли при первапорационном разделении бинарных смесей с этанолом и тройной смеси, моделирующей реакционную смесь при конверсии 1-гексена 80%.

2.1. Бинарные растворы

Зависимость парциальных потоков олефинов и альдегидов от температуры разделения представлена на рис. 6. Стоит отметить, что ростом температуры возрастает перенос через мембрану. Наблюдаемый поток олефинов выше, чем наблюдаемый поток альдегидов. Фактор разделения 1-гексен/этанол существенно выше, чем фактор разделения гептаналь/этанол. Однако, следует обратить внимание на принципиально разный вклад фактора разделения фазового перехода в данный процесс. Так, к примеру, для смеси 1-гексен/этанол при 30°C он составляет 11.96, в то время как для смеси гептаналь/этанол при 30°C величина фактора разделения фазового перехода 0.08. Таким образом, сравнение величин потоков и факторов разделения, полученных напрямую в процессе первапорации, не дает адекватного сравнения транспорта альдегидов и олефинов через мембрану. Для проведения такого сравни-

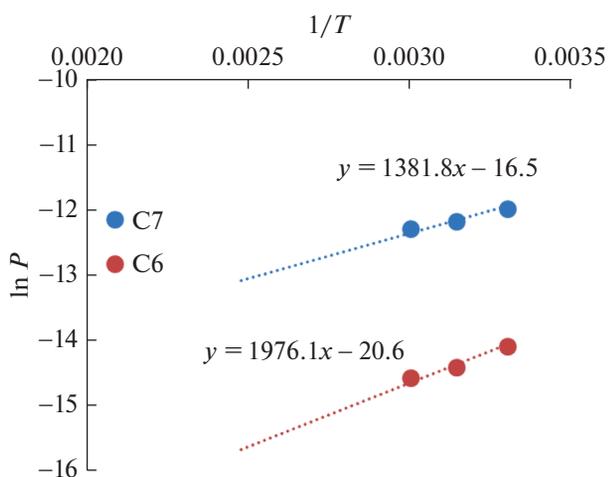


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента проницаемости 1-гексена и гептанола, полученные при разделении тройной смеси.

тельного анализа стоит перейти к величинам коэффициента проницаемости и селективности мембраны (в данном случае – отношение коэффициентов проницаемости).

Коэффициенты проницаемости альдегидов и олефинов представлены в табл. 2. Как можно видеть, с увеличением температуры снижается коэффициент проницаемости. Такое снижение хорошо соотносится со снижением растворимости с ростом температуры. Для количественной оценки разделительной способности мембран на основе полученных коэффициентов проницаемости были рассчитаны селективности. Стоит отметить, что селективность мембраны (гептаналь/1-гексен) возрастает с увеличением температуры разделительного процесса, что, по-видимому, связано с различиями в температурных зависимостях сорбции альдегидов и олефинов. Такие результаты свидетельствуют о высоком потенциале применения ПДецМС как материала селективного слоя в мембранном реакторе гидроформилирования 1-гексена.

2.2. Модельный раствор реакционной смеси гидроформилирования

Для проведения оценки разделительной способности ПДецМС при рабочей температуре гид-

роформилирования (130°C) было проведено пер-вапорационное разделение смеси 1-гексен/гептаналь/этанол = 2 : 8 : 90 при температурах 30, 45 и 60°C. С ростом температуры полученные экспериментальные данные по разделении такой тройной смеси были пересчитаны в величины коэффициентов проницаемости, на основании которых была построена температурная зависимость (рис. 7). Энергия активации проницаемости ΔE_A^p составила для 1-гексена –16.5 кДж/моль, а для гептанола –11.5 кДж/моль. Таким образом, перенос альдегида по отношению к переносу 1-гексена через мембрану с ростом температуры будет увеличиваться. Таким образом, с ростом температуры увеличивается селективность мембраны: 30°C – 8.3, 45°C – 9.3 и 60°C – 9.8.

Полученные температурные зависимости позволили сделать оценку потоков альдегида и олефина через ПДецМС при 130°C и оценить обогащение пермеата альдегидом. На основании проведенного расчета при 130°C поток гептанола составит 37 кг/(м² ч), а 1-гексена 5 кг/(м² ч). Таким образом, поток пермеата будет обогащен гептаналем (фактор разделения 1.7). Полученные данные позволяют однозначно подтвердить пригодность применения ПДецМС как материала селективного слоя для мембранного реактора гидроформилирования.

ВЫВОДЫ

В представленной работе впервые проведено исследование сорбционных и транспортных свойств ПДецМС по гептаналу и 1-гексену. Продемонстрировано, что с повышением температуры избирательность ПДецМС в отношении гептанола возрастает. В режиме вакуумной пер-вапорации изучены транспортные и разделительные свойства ПДецМС по бинарным смесям гептаналь/этанол и гексен-1/этанол, а также тройной смеси. Полученные температурные зависимости коэффициентов растворимости и проницаемости однозначно свидетельствуют о высоком потенциале применения ПДецМС в качестве материала селективного слоя мембраны для мембранного гидроформилирования 1-гексена. На примере реакционной смеси, соответствующей 80% конверсии 1-гексена была проведена оценка потоков компонентов и обогаще-

Таблица 2. Коэффициент проницаемости 1-гексена и гептанола при различных температурах

t, °C	Коэффициент проницаемости × 10 ³ , моль м/(м ² ч бар)		Селективность (гептаналь/1-гексен)
	1-гексен	гептаналь	
30	2.4	14.2	6
60	1.0	8.9	8
90	–	7.3	–

ния раствора по гептаналу. На основании проведенного расчета при 130°C поток гептанала составит 37 кг/(м² ч), а 1-гексена 5 кг/(м² ч). Такие потоки соответствуют обогащению пермеата гептаналем (фактор разделения 1.7).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borner A., Franke R.* Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis, John Wiley & Sons, 2016. V. 2 Weinheim, Germany. P. 702.
2. *Beller M., Cornils B., Frohning C.D., Kohlpaintner C.W.* // *J. Mol. Catal. A Chem.* 1995. V. 104. P. 17–85.
3. *Franke R., Selent D., Börner A.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112(11). P. 5675–5732.
4. *Жучков Д.П., Ненашева М.В., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Горбунов Д.Н., Караханов Э.А.* // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. С. 5–20. (англоязычная версия: *Zhuchkov D.P., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Y.S., Gorbunov D.N., Karakhanov E.A.* // *Petr. Chem.* 2021. V. 61. P. 1–14.)
5. *Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55(6). С. 443–459. (англоязычная версия: *Gorbunov D.N., Volkov A.V., Kardasheva Yu.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* // *Petr. Chem.* 2015. V. 55. P. 587–603.)
6. *McBride K., Kaiser N.M., Sundmacher K.* // *Comput. Chem. Eng.* 2017. V. 105. P. 212–223.
7. *Zhao J., Yi J., Yang C., Wan K., Duan X., Tang S., Fu H., Zheng X., Yuan M., Li R., Chen H.* // *Catal. Letters.* 2021. V. 3. P. 1273–1281.
8. *Волков А.В., Корнеева Г.А., Терещенко Г.Ф.* // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. С. 1053–1064.
9. *Priske M., Wiese K.D., Drews A., Kraume M., Baumgarten G.* // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 360. P. 77–83.
10. *Marinkovic J.M., Riisager A., Franke R., Wasserscheid P., Haumann M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 2409–2420.
11. *Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Y., Maximov A.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 26566–26575.
12. *Басов Н.Л., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Ярославцев А.Б.* // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. № 4. С. 352–368.
13. *Petrova I.V., Anokhina T.S., Borisov R.S., Volkov V.V., Yaroslavtsev A.B.* // *Catalysis Today.* 2016. V. 268. P. 150–155.
14. *Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Цодиков М.В., Хаджиев С.Н.* // *Нефтехимия.* 2018. Т. 58(1). С. 66–71.
15. *Cechetto V., Di Felice L., Medrano J.A., Makhloufi C., Zuniga J., Gallucci F.* // *Fuel Processing Technology.* 2021. V. 216. P. 106772.
16. *Poto S., Gallucci F., d'Angelo M.F.N.* // *Fuel.* 2021. V. 302. P. 121080.
17. *Basile A., Iulianelli A., Liguori S.* in: *Integrated Membrane Systems and Processes*, Eds.: Basile A., Charcosset C., John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2016. P. 231–254.
18. *Logemann M., Alders M., Wist M., Pyankova V., Krakau D., Gottschalk D., Wessling M.* // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 615. P. 118334.
19. *Logemann M., Marinkovic J.M., Schörner M., José García-Suárez E., Hecht C., Franke R., Wessling M., Riisager A., Fehrmann R., Haumann M.* // *Green Chem.* 2020. V. 22. P. 5691–5700.
20. *Xie Z., Fang J., Subramaniam B., Maiti S.K., Snavely W., Tunge J.A.* // *AIChE J.* 2013. V. 59. P. 4287–4296.
21. *Lin D., Ding Z., Liu L., Ma R.* // *Chem. Eng. Res. Des.* 2012. V. 90. P. 2023–2033.
22. *Paul D., Yampolskii Y.P.* *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, 1994. 635 p.
23. *Javaid A.* // *Chem. Eng. J.* 2005. V. 112. № 1–3. P. 219–226.
24. *Bernardo P., Drioli E., Golemme G.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 10. P. 4638–4663.
25. *Merkel T.C., Gupta R.P., Turk B.S., Freeman B.D.* // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 191. P. 85–94.
26. *Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I.* // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2000. V. 38. P. 415–434.
27. *Prabhakar R.S., Raharjo R., Toy L.G., Lin H., Freeman B.D.* // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005. V. 44. P. 1547–1556.
28. *Pinnau I., He Z.* // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 244. P. 227–233.
29. *De Bo I., van Langenhove H., Pruust P., de Neve J., Pieters J., Vankelecom I.F.J., Dick E.* // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 215. P. 303–319.
30. *Jiang X., Kumar A.* // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 254. P. 179–188.
31. *Безгин Д.А., Белов Н.А., Никуфоров Р.Ю., Тебенева Н.А., Ямпольский Ю.П., Музафаров А.М.* // *Мембраны и мембранные технологии.* 2020. Т. 10. № 1. С. 32.
32. *Zhmakin V.V., Teplyakov V.V.* // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 186. P. 145–155.
33. *Choi S.H., Kim J.H., Lee S.B.* // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 299. P. 54–62.
34. *Kanani D.M., Nikhade B.P., Balakrishnan P., Singh G., Pangarkar V.G.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 6924–6932.
35. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V.* // *Sep. Pur. Technol.* 2020. V. 241. P. 116696.
36. *Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhtin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V.* // *Materials Today Chemistry.* 2021. V. 22. P. 100598.
37. *Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Борисов И.Л.* // *Журн. прикладной химии.* 2019. Т. 92. № 11. С. 1488–1496. (англоязычная версия: *Grushevenko E.A.*,

- Podtynnikov I.A., Borisov I.L.* // Russian J. Applied Chemistry. 2019. V. 92. № 11. P. 1593–1601.)
38. *Borisov I., Podtynnikov I., Grushevenko E., Scharova O., Anokhina T., Makaev S., Volkov A., Volkov V.* // *Polymers*. 2020. V. 12. № 6. P. 1213.
39. *Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Волков А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 5. С. 334–340. (англоязычная версия: *Borisov I.L., Grushevenko E.A., Volkov A.V.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. V. 2. № 5. P. 318–324.)
40. *McDougall J.K., Simpson M.C., Cole-Hamilton D.J.* // *Polyhedron*. 1993. V. 12. P. 2877–2881.
41. *Diebolt O., Müller C., Vogt D.* // *Catalysis Science & Technology*. 2012. V. 2. P. 773–777.
42. *Deshpande R.M., Chaudhari R.V.* // *Industrial & engineering chemistry research*. 1988. V. 27. P. 1996–2002.
43. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V.* // *React. Funct. Polym.* 2019. V. 134. P. 156.

Evaluation of the Polydecylmethylsiloxane Efficiency in 1-Hexene/Heptanal Mixture Separation

E. A. Grushevenko^{1, *}, T. N. Rohmanka^{1, 2}, G. A. Dibrov², V. V. Volkov¹, and A. V. Volkov¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninsky pr., 29, Moscow, 119991 Russia*

²*Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya sq., d. 9, Moscow, 125047 Russia*

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

Hydroformylation (or oxo-synthesis) is one of the most important processes of organic synthesis today. Increasing the degree of conversion of this process, as well as reducing operating costs, seems to be an important direction for its development. The hydroformylation membrane reactor has been proposed as an in situ method for separating the catalyst and the reaction mixture from the reaction products (aldehydes). In this paper, we consider the potential of using a membrane based on polydecylmethylsiloxane (PDecMS) for a membrane reactor for the hydroformylation of 1-hexene to heptanal. To evaluate the interaction of 1-hexene and heptanal with PDecMS, we studied the sorption of individual substances and their mixtures at temperatures from 30 to 60°C. Sorption isotherms were also obtained for a mixture containing 1-hexene and heptanal, which demonstrate the selective sorption of heptanal in PDecMS. The transport of 1-hexene and heptanal through a membrane based on PDecMS was studied in the vacuum pervaporation mode at temperatures from 30 to 60°C. Based on the obtained experimental data, the temperature dependences of the permeability of 1-hexene and heptanal were plotted. It has been shown that the activation energy of transfer through the PDecMS membrane for heptanal is –11.5 kJ/mol, and for 1-hexene –16.4 kJ/mol. Extrapolation of the temperature dependence of the permeability to the operating temperature of hydroformylation (130°C) at a conversion of ~80% showed that at a permeability coefficient of heptanal of 740 mol/(m² h bar) and 1-hexene of 55 mol/(m² h bar), the heptanal flux will be 37 kg/(m² h), 1-hexene 5 kg/(m² h). Thus, the permeate will be enriched in aldehyde.

Keywords: polydecylmethylsiloxane, membrane reactor, hydroformylation, 1-hexene, heptanal

УДК 539.3;544.723;577.352.4

СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ АЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ/МОНТМОРИЛЛОНИТ

© 2022 г. Г. А. Полоцкая^а, *, И. С. Курындина^а, Н. Н. Сапрыкина^а, С. В. Бронников^а^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: g_polotskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 07.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

На основе природных материалов – ацетата целлюлозы и монтмориллонита (ММТ) – созданы композиты, содержащие до 5 мас. % наночастиц ММТ, и приготовлены пленочные мембраны. Особенности морфологии мембран исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Транспортные свойства мембран изучены для процесса разделения смеси метанол – метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ). Определены степень равновесной сорбции и коэффициенты диффузии метанола и МТБЭ в мембранах. Первапорация смеси метанол–МТБЭ исследована в широком интервале составов исходной смеси, включая азеотропную точку. Наилучший фактор разделения в сочетании с высокой производительностью установлен для мембраны, содержащей 3% ММТ. Изучение деформационного поведения мембран при одноосном растяжении показало, что они имеют хорошие механические свойства и с увеличением содержания ММТ возрастает модуль упругости при незначительном снижении прочности.

Ключевые слова: ацетат целлюлозы, монтмориллонит, мембраны, первапорация, сорбция, структура, механические свойства

DOI: 10.31857/S2218117222060062

1. ВВЕДЕНИЕ

Модификация полимерных материалов за счет включения наноразмерных частиц является перспективным способом создания новых композитов, удовлетворяющих требованиям современных технологий, среди которых важное место занимают мембранные технологии разделения жидких и газообразных смесей, определяющие научно-технический прогресс в ряде отраслей [1, 2]. Следует отметить, что в настоящее время уделяется особое внимание экологическому аспекту всех новых проектов, направленных на создание биоразлагаемых материалов, компонентами которых являются материалы природного происхождения [3]. В связи с этим работа, связанная с разработкой композиционных мембран на основе природных материалов – ацетата целлюлозы (АЦ) и наночастиц монтмориллонита (ММТ), исследование их физико-механических и транспортных свойств является актуальной задачей, перспективной для дальнейшего применения.

Ацетат целлюлозы – широко используемый химически модифицированный природный полимер [4], который является экологически чистым, биосовместимым и биоразлагаемым материалом [5, 6]. АЦ имеет относительно низкую

стоимость, обладает хорошими физико-механическими (волоконно- и пленкообразующими) свойствами, мало гигроскопичен [7, 8].

Монтмориллонит – это тип природной каолинитовой глины, высокодисперсный слоистый алюмосиликат, который богат гидрофильными оксидными группами [9, 10]. Следует отметить интересную особенность ММТ, а именно, значительное улучшение биодegradации полимерных нанокompозитов, включающих ММТ [11, 12]. В работе [13] обнаружили, что нанокompозит поли-(ε-капролактон)/(слоистый силикат) биоразлагается лучше чистого поли-(ε-капролактона). Полагают, что данное свойство может быть связано с каталитической ролью органоглины при биодegradации.

АЦ известен как один из наиболее популярных мембранных материалов для процессов ультрафильтрации [14–17], газоразделения [18] и первапорации [19]. Перспективность первапорации связана как с актуальностью решаемых задач разделения смесей жидких компонентов, а также с возможностью разделения азеотропных смесей [20]. Последний фактор играет решающую роль в применении первапорации для разделения смеси метанол–МТБЭ, поскольку эти компоненты образуют азеотропную смесь 14.3 мас. % метанола и

85.7 мас. % МТБЭ при 20°C и 760 мм рт. ст. [21], кроме того это классический образец смеси полярной и неполярной жидкостей [22]. Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) – высокооктановый компонент, используемый для повышения детонационных свойств топлива, в этом качестве он заменил токсичные соединения, содержащие свинец. МТБЭ получают по реакции изобутилена с избытком метанола, что вызывает проблему очистки целевого продукта, поскольку метанол образует азеотроп с МТБЭ. Разделение азеотропа метанол–МТБЭ обычной перегонкой является проблематичным и практически невозможным, поэтому проводятся систематические исследования первапарации для этой цели. В качестве мембранных материалов используются полимеры разных классов, в том числе ароматические полиамиды [23], полигетероарилены и их металлополимерные комплексы [24].

Исследование первапарации для разделения смеси метанол–МТБЭ проводили с использованием мембран из чистого АЦ или его композиций с другими полимерами [25]. Отмечалось, что производительность мембран из чистого АЦ невысока [26], и современные исследования направлены на модификацию этого материала для увеличения эффективности процесса. В качестве полимерных композиций для повышения эффективности разделения смеси метанол–МТБЭ исследовали мембраны из смеси АЦ и гидрофталата ацетата целлюлозы [27], а также мембраны АЦ, содержащие 10–15 мас. % поли(N-винил-2-пирролидона) [28].

Известны также работы по внедрению неорганических частиц в АЦ мембрану для улучшения свойств при разделении смеси метанол–МТБЭ. В работе [29] АЦ мембрану модифицировали частицами оксидов металлов (Al_2O_3 и ZnO); в [30] АЦ мембрана, наполненная 0.2 мас. % цеолита HZSM5 показала более высокую проницаемость и фактор разделения при первапарации смеси, содержащей 20 мас. % метанола, по сравнению с немодифицированной мембраной.

Следует упомянуть о работах по созданию композита АЦ с ММТ [31], однако в этом случае была использована расплавная технология для получения изделий, которые не исследовались в мембранных процессах. В работе [32] исследован композит АЦ с Na-ММТ, преобразованным в органо-ММТ посредством ионообменной реакции с катионным поверхностно-активным веществом диалкилдиметилхлорид аммония; композиты АЦ с Na-ММТ и органо-ММТ были использованы для формирования пористых мембран на основе из нетканого полиэфира методом инверсии фаз для разделения смеси нефти и воды методом ультрафильтрации.

Целью настоящей работы является создание композитов АЦ/ММТ, формование на их основе

пленочных мембран, изучение их структуры, физико-механических характеристик и транспортных свойств при разделении смеси метанол–МТБЭ методом первапарации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления мембран использовали следующие вещества:

– Ацетат целлюлозы (“Владипор”, Россия) с молекулярной массой 105×10^3 Да и плотностью 1.3 г/см^3 .

– Модифицированный четвертичными аммонийными солями монтмориллонит (“Southern clay products”, USA), имеющий общую формулу $(Ca,Na)_x(Mg,Al,Fe)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$. Плотность ММТ составляет 1.96 г/см^3 .

При получении АЦ мембран сначала готовили 3 мас. % раствор АЦ в смеси хлороформ:метанол (9 : 1 об. %) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 ч с последующей обработкой ультразвуком в течение 40 мин. Рассчитанное количество раствора наносили на поверхность целлофановой пленки, закрепленной в металлическом кольце, которое помещали на поверхность отрегулированного горизонтального стола и сушили при 40°C. Через сутки АЦ пленка легко отделялась от целлофана и ее сушили в вакуумном шкафу при 40°C до постоянного веса. Толщина полученных пленок составляла 30–55 мкм.

Композиты АЦ/ММТ с различным содержанием ММТ, готовили путем смешивания 3 мас. % раствора АЦ и 3 мас. % суспензии ММТ в хлороформе. Количество суспензии соответствовало рассчитанному содержанию наполнителя в высушенной мембране, а именно 1, 3 и 5% ММТ. Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 1 ч и выдерживали 2–3 дня, чтобы произошло взаимодействие АЦ и ММТ. Затем смесь обрабатывали ультразвуком в течение 40 мин. Приготовление АЦ/ММТ пленок на поверхности целлофана, закрепленного в металлическом кольце, осуществляли аналогично методике приготовления АЦ мембран.

Измерение транспортных свойств проводилось на лабораторной первапарационной установке с эффективной площадью мембраны 7.1 см^2 в вакуумном режиме при 20°C и остаточном давлении под мембраной 0.2 мбар.

Удельную производительность J ($\text{кг/м}^2 \text{ ч}$) определяли по количеству пенетранта, выделившегося через единицу площади пленки в единицу времени. Поскольку толщина пленок варьировалась от 30 до 55 мкм, то для их сравнения использовали удельную производительность, нормированную на 40 мкм.

Фактор разделения рассчитывали по формуле:

$$\alpha_{MeOH/MTBE} = (X_{MeOH}/X_{MTBE})/(Y_{MeOH}/Y_{MTBE}), \quad (1)$$

где X_{MeOH} , $X_{\text{МТБЭ}}$ – массовые доли метанола и МТБЭ в пермеате соответственно; Y_{MeOH} , $Y_{\text{МТБЭ}}$ – массовые доли компонентов в исходной смеси.

Степень равновесной сорбции мембран определяли иммерсионным методом при погружении образцов в индивидуальные жидкости: метанол и МТБЭ при температуре 20–22°C. После достижения постоянного веса набухших образцов рассчитывали степень равновесной сорбции S ($\Gamma_{\text{жидк}}/100 \Gamma_{\text{полимера}}$) по формуле:

$$S = [(m - m_0)/m_0] \times 100, \quad (2)$$

где m_0 – исходная масса образца, m – масса набухшего образца в состоянии равновесия.

Десорбцию жидкостей проводили на воздухе, поместив образец на аналитические весы и фиксируя изменение веса. По полученным данным были построены кривые кинетики десорбции мембран в координатах M_t/M_∞ от $t^{1/2}/l$, где M_t – количество десорбируемого вещества за время t , M_∞ – равновесное количество десорбируемого вещества, определяемого как разность между массой набухшей мембраны и массой мембраны, высушенной до постоянного веса, l – толщина мембраны. Тангенс угла наклона ($\text{tg}\beta$) начального линейного участка полученных кривых использовали для расчёта коэффициента диффузии (D) [33]:

$$D = \pi/16 \text{tg}^2\beta. \quad (3)$$

Морфологические исследования мембран проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 55VP (Carl Zeiss AG, Германия). Перед исследованием на поверхность образца наносили слой платины толщиной 20 нм термическим вакуумным напылением на установке катодного распыления “Polaron”.

Энергодисперсионный микроанализ элементного состава проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-570 с системой микроанализа Bruker Quantax 200.

Исследования механических характеристик мембран проводили при их одноосном растяжении на разрывной машине 2166 Р-5 (Точприбор, Иваново, Россия). Образцы размером 5 × 50 мм деформировали при скорости движения траверсы 50 мм/мин и записывали кривые напряжение-деформация. По полученным кривым определяли прочность, модуль упругости и относительное удлинение при разрыве. Для каждого образца проводили не менее пяти измерений. Разброс механических характеристик не превышал 10% от их значений.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура мембран

Морфологию мембран исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 1а–1г представлены СЭМ микрофотографии поперечного скола мембран АЦ/ММТ, содержащих 0, 1, 3 и 5 мас. % ММТ при увеличении 5000. Пленки АЦ имеют необычную структуру, которая обусловлена содержащимися пустотами, распределенными случайным образом по размерам и по объему образца, что особенно заметно при большом увеличении 50000. Анализ яркости различных участков СЭМ изображения позволяет оценить размер пустот, которые обычно выглядят более темными. Пленки АЦ содержат небольшие замкнутые пустоты, равномерно распределенные по всему объему, размерами 0.3–0.5 мкм. При включении ММТ в матрицу АЦ наличие пустот проявляется сильнее – в поперечном сечении композитов с ростом содержания ММТ наблюдается небольшое увеличение размеров пустот до 0.5–1 мкм. Данная особенность структуры мембран на основе АЦ обусловлена спецификой их формования, которая заключается в следующем: в качестве растворителя АЦ использовали смесь хлороформ : метанол (9 : 1 об. %), так как хлороформ не работает как растворитель в отсутствие метанола. Несмотря на то, что формовочный раствор является прозрачным, присутствие в нем растворителя и осадителя вызывает, очевидно, фазовое разделение. При высушивании раствора АЦ/ММТ в смеси хлороформ : метанол на поверхности целлофана образуется прозрачная пленка, которая содержит небольшие пустоты, равномерно распределенные по всему объему образца.

Микрофотографии, полученные при большом увеличении (рис. 1д, 1е), свидетельствуют о том, что включение слоистых частиц ММТ с толщиной слоев 18–20 нм в состав мембран увеличивает размер замкнутых пустот мембран, частицы ММТ могут располагаться также на их стенках.

Исследование элементного состава образцов методом энергодисперсионного анализа показало, что мембраны из чистого АЦ и АЦ/ММТ композитов имеют разный состав. В табл. 1 представлены данные электронно-дисперсионных спектров (ЭДС) элементного анализа мембран АЦ и АЦ/ММТ (3%) по выделенным точкам (1–5) поперечного сечения. На рис. 2 представлены микрофотографии поперечного скола мембран АЦ и АЦ/ММТ (3%), где указано положение этих спектральных точек 1–5.

ЭДС элементного анализа АЦ мембраны (спектры 1 и 2) содержат элементы С и О входящие в состав химической формулы АЦ, а также Сl как следствие процесса получения АЦ путем воздействия на целлюлозу различных этерифицирующих реагентов, в частности, хлорангидрида. Кроме

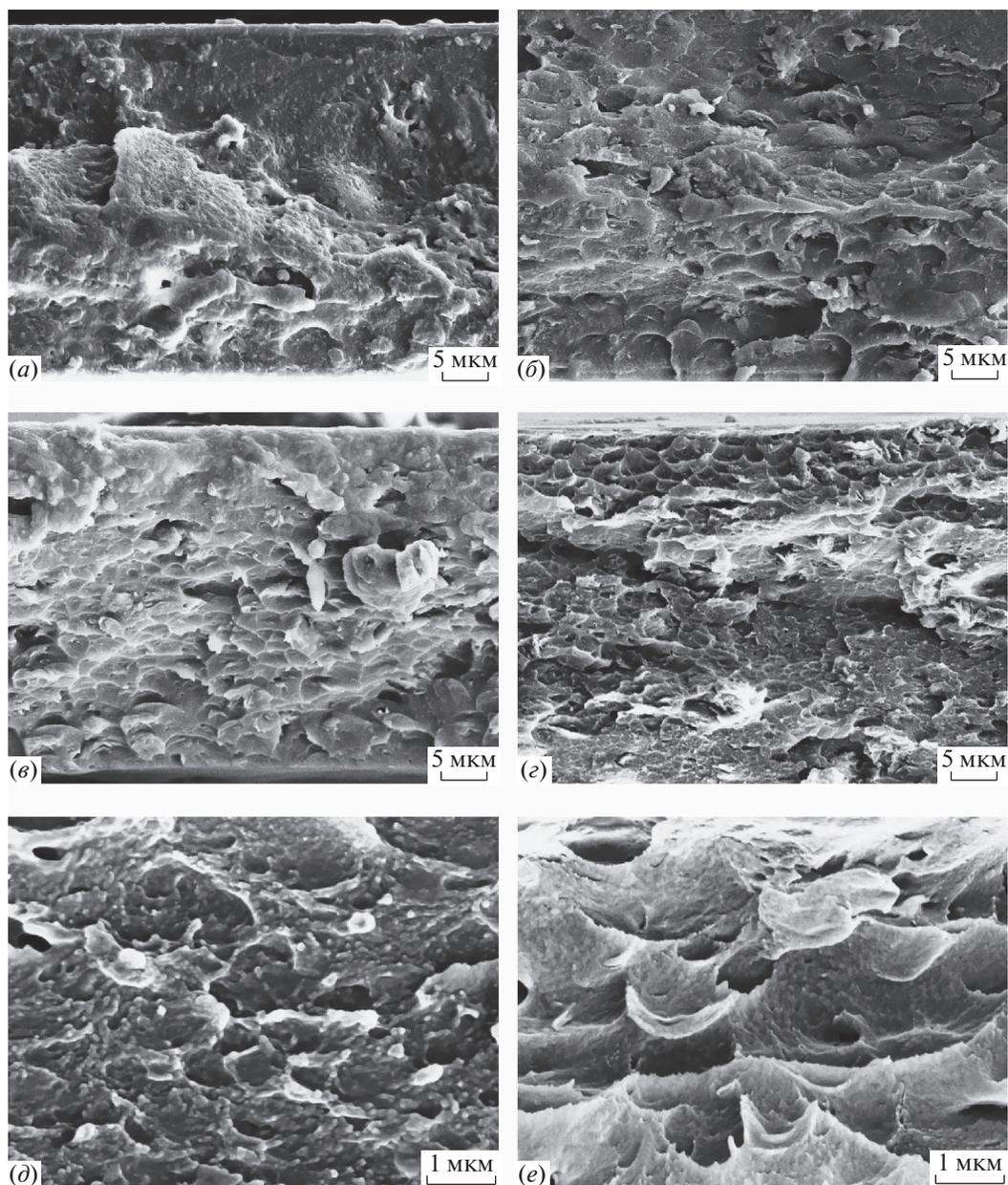


Рис. 1. Электронные микрофотографии поперечного скола мембран (а, в) АЦ, (б) АЦ/ММТ (1%), (г) АЦ/ММТ (3%) и (д, е) АЦ/ММТ (5%), полученных при увеличении $\times 5000$ (а–г) и $\times 50000$ (д, е).

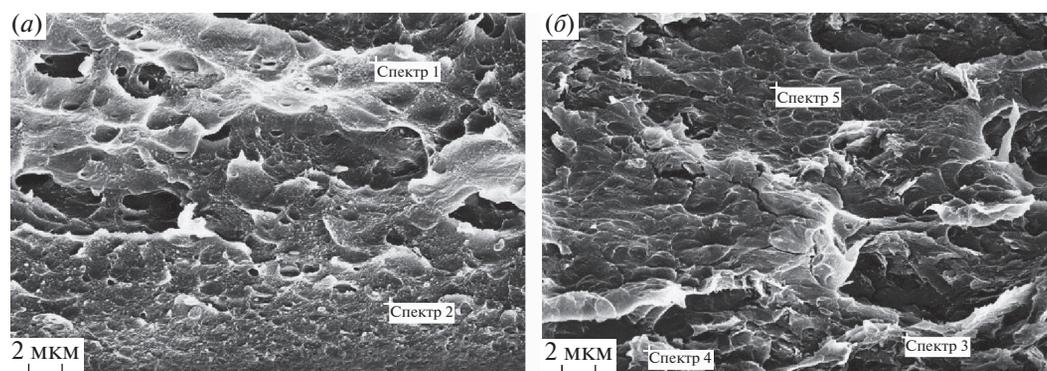


Рис. 2. Положение точек ЭДС элементного анализа на электронных микрофотографиях поперечного скола мембран (а) АЦ и (б) АЦ/ММТ (3%).

Таблица 1. ЭДС элементного анализа поперечного сечения мембраны АЦ/ММТ (3%)

Образец	Массовое содержание элементов, %				
	С	О	Al	Si	Cl
АЦ, Спектр 1	78.56	19.48	0.00	0.00	1.96
АЦ, Спектр 2	78.10	18.95	0.00	0.00	2.95
АЦ/ММТ, Спектр 3	74.51	21.81	0.90	1.39	1.39
АЦ/ММТ, Спектр 4	61.13	31.30	1.60	3.34	2.63
АЦ/ММТ, Спектр 5	74.57	22.98	0.05	0.05	2.34

Таблица 2. Физико-химические свойства метанола и МТБЭ

Пенетрант	ММ	Плотность, г/см ³	Молярный объем, см ³ /моль	Вязкость, мПа с	$T_{\text{кип}}$, °С	Параметр растворимости, МПа ^{1/2}		
						d_d	d_p	d_h
Метанол	32.0	0.792	40.4	0.55	64.5	15.13	12.27	22.29
МТБЭ	88.2	0.740	119.1	0.36	54.0	15.48	3.63	5.22

того, в образцах могут присутствовать следы остаточного растворителя хлороформа, который входил в состав формовочного раствора. АЦ/ММТ образцы содержат, кроме (С, О и Cl), элементы Al и Si, входящие в состав ММТ (спектры 3 и 4). Частицы ММТ оказываются на стенках пустот при высыхании. На поперечном сколе АЦ/ММТ образца существуют также точки, отвечающие составу АЦ матрицы (спектр 5).

Транспортные свойства

Процесс массопереноса через пленки (мембраны) из АЦ и АЦ/ММТ был исследован по отношению к различным по химической природе органическим жидкостям метанол и МТБЭ, имеющим азеотропную точку. В табл. 2 представлены некоторые физико-химические свойства исследуемых жидкостей, которые в процессах переработки называются пенетранты. Молекула метанола гораздо меньше по размеру, чем МТБЭ, в то время как температуры кипения этих жидкостей близки. Кроме того, молекула метанола является полярной.

Параметр растворимости – это физико-химическое свойство, которое используется для объяснения взаимосвязи структуры вещества и его активности. Хансен разделил обычный параметр растворимости на три составляющих: дисперсионная d_d , дипольная d_p и по водородной связи d_h [34]. Параметры растворимости метанола и МТБЭ (табл. 2), указывают на то, что растворимость через водородные связи (d_h) для метанола сильнее, чем для МТБЭ. Следовательно, полярные молекулы метанола будут активно взаимодействовать с полярными группами мембранного полимера, посредством водородных связей.

Сорбционные исследования проводились иммерсионным методом при погружении образцов АЦ и АЦ/ММТ мембран в индивидуальные жидкости: метанол или МТБЭ. После достижения постоянной массы набухших образцов рассчитывали степень равновесной сорбции. Кинетику десорбции жидкостей из набухших образцов мембран проводили, поместив образец на аналитические весы и фиксируя изменение его массы во времени до достижения исходной массы сухого образца. На рис. 3 представлены кривые кинетики десорбции метанола и МТБЭ, которые имеют стандартный вид кривых с насыщением для всех исследованных мембран. Видно, что десорбция, как метанола, так и МТБЭ происходит активнее с увеличением содержания ММТ в мембране. Существенное различие в десорбции метанола (рис. 3а) и МТБЭ (рис. 3б) связано с количеством сорбированного метанола, которое значительно больше по сравнению с МТБЭ. Эта величина соответствует степени равновесной сорбции и представлена в табл. 3. Обращает на себя внимание также тот факт, что процесс десорбции (также как и сорбции) метанола происходит в несколько раз быстрее по сравнению с МТБЭ. Этот факт связан с малым размером молекул метанола и нашел свое отражение в величине коэффициентов диффузии пенетрантов в исследуемых мембранах (табл. 3).

Определение коэффициентов диффузии метанола и МТБЭ производили по начальному прямолинейному участку соответствующих кинетических кривых десорбции метанола и МТБЭ из набухших мембран АЦ/ММТ, которые соответствуют системам, подчиняющимся второму закону Фика. На начальном участке миграция молекул сорбата определяется их диффузией в мембранах и дает возможность определения эффективных ко-

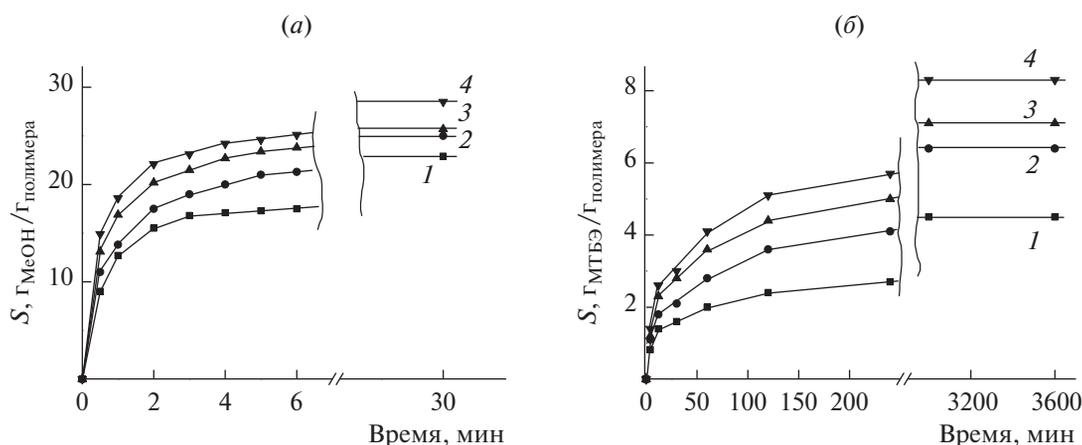


Рис. 3. Кривые кинетики десорбции (а) метанола и (б) МТБЭ из набухших мембран (1) АЦ, (2) АЦ/ММТ (1%), (3) АЦ/ММТ (3%) и (4) АЦ/ММТ (5%).

эффицентов диффузии метанола и МТБЭ [35]. В табл. 3 представлены данные, полученные в результате сорбционных исследований: степень равновесной сорбции (S) и эффективный коэффициент диффузии (D) метанола и МТБЭ.

В процессе сорбции активные центры полимерных мембран способны взаимодействовать с молекулами жидкости за счет образования водородных связей, диполь–дипольных или ион–дипольных взаимодействий. Очевидно, что склонность к такому взаимодействию более характерна для метанола, чем для МТБЭ. Из табл. 3 видно, что степень равновесной сорбции метанола значительно выше степени сорбции МТБЭ для всех исследованных мембран АЦ/ММТ. При повышении содержания ММТ в композите степень сорбции метанола и МТБЭ увеличивается.

Как следует из данных табл. 3, эффективные коэффициенты диффузии метанола и МТБЭ повышаются при увеличении содержания ММТ в мембране АЦ/ММТ. При этом величина коэффициента диффузии метанола в несколько раз больше коэффициента диффузии МТБЭ.

Таким образом, представленные в табл. 3 результаты свидетельствуют о том, что именно по отношению к метанолу мембраны из АЦ/ММТ композитов обладают лучшей сорбционной спо-

собностью и высокими величинами эффективных коэффициентов диффузии.

Процесс первапорации смеси метанол–МТБЭ был исследован в широком интервале составов исходной смеси, включая азеотропную точку. На рис. 4 представлена зависимость концентрации метанола в пермеате от концентрации метанола в исходной смеси при первапорации смеси метанол–МТБЭ с использованием мембран из АЦ и его композитов с ММТ. Для сопоставления результатов первапорационных экспериментов, на рис. 4 также приведена кривая равновесия жидкость–пар при 20°C и давлении 760 мм рт.ст. Ход концентрационной зависимости состава пермеата от состава исходной смеси для процесса первапорации существенно отличается от кривой равновесия жидкость–пар в системе метанол–МТБЭ. Видно, что в состоянии естественного равновесия (кривая жидкость–пар), пар обогащен МТБЭ. Кроме того, кривая равновесия проходит через азеотропную точку, отвечающую составу: 14.3 мас. % метанола и 85.7 мас. % МТБЭ при 20°C и 760 мм рт. ст. [21]. В процессе первапорации при всех составах исходной смеси образуется пермеат, обогащенный метанолом; все исследуемые мембраны преимущественно пропускают метанол, т.е. являются селективными по отношению к метанолу. До-

Таблица 3. Результаты сорбционных исследований мембран АЦ и АЦ/ММТ

Образец	Степень равновесной сорбции, S , г _{жидк} /100 г _{полимера}		Коэффициент диффузии, $D \times 10^{11}$, м ² /мин	
	метанол	МТБЭ	метанол	МТБЭ
АЦ	22.9	4.5	12.2	0.095
АЦ/ММТ(1%)	25.0	6.4	14.2	0.190
АЦ/ММТ(3%)	25.7	7.1	17.6	0.132
АЦ/ММТ(5%)	28.5	8.3	20.1	0.200

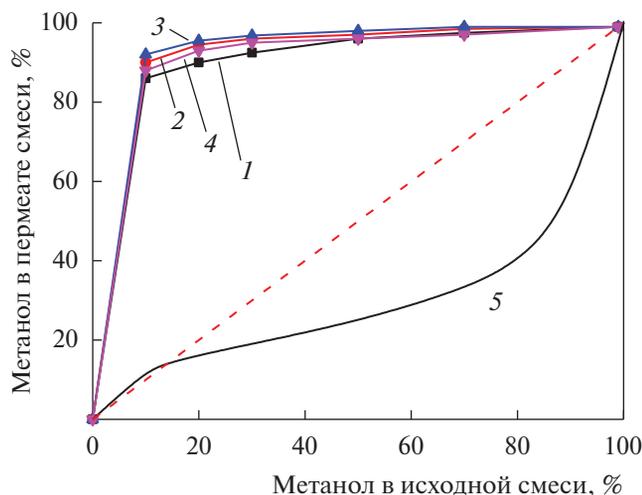


Рис. 4. Зависимость концентрации метанола в пермеате от концентрации метанола в исходной смеси при первапарации смеси метанол–МТБЭ с использованием мембран (1) АЦ, (2) АЦ/ММТ (1%), (3) АЦ/ММТ (3%) и (4) АЦ/ММТ (5%). (5) Равновесная кривая жидкость–пар для смеси метанол–МТБЭ.

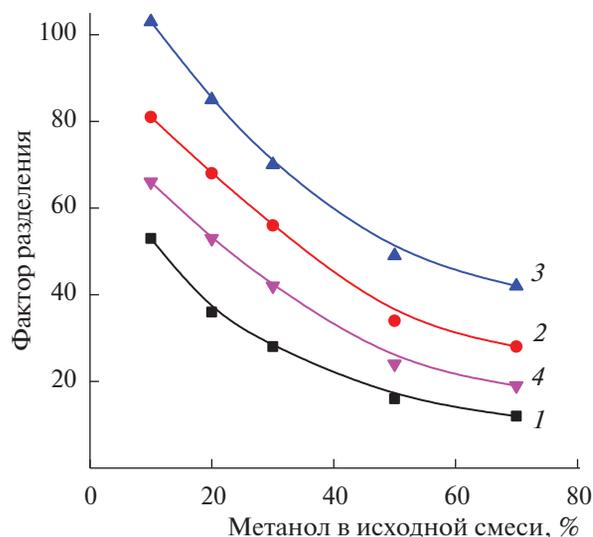


Рис. 5. Зависимость фактора разделения смеси метанол–МТБЭ от содержания метанола в исходной смеси для мембран (1) АЦ, (2) АЦ/ММТ (1%), (3) АЦ/ММТ (3%) и (4) АЦ/ММТ (5%), 20°C.

бавки ММТ увеличивают содержание метанола в пермеате, причем добавки 1 и 3% ММТ повышают селективность мембран по метанолу, тогда как для 5% ММТ дальнейшего повышения концентрации метанола в пермеате не наблюдалось.

На рис. 5 представлена зависимость фактора разделения ($\alpha_{\text{метанол/МТБЭ}}$) от концентрации метанола в исходной смеси. Для всех мембран при увеличении содержания метанола в исходной смеси уменьшается фактор разделения в процессе первапарации. Наибольшей селективностью обладают мембраны, содержащие 3% ММТ. Фактор разделения для композитов с 5% ММТ оказалась ниже, чем для композитов с 1 и 3% ММТ, но несколько выше, чем для чистого полимера. Этот результат может быть связан с появлением дефектов в полимерной матрице.

На рис. 6 представлена зависимость удельной производительности в процессе первапарации смеси метанол–МТБЭ от концентрации метанола в исходной смеси. Увеличение содержания в исходной смеси более проницаемого компонента (метанола) увеличивает поток пенетранта через все исследуемые мембраны. Включение в состав композита 1 и 3% ММТ приводит к уменьшению проницаемости мембран. Тот факт, что наиболее селективный композит АЦ/ММТ (3%) обладает пониженной проницаемостью закономерен, т.к. отвечает правилу антибатности основных характеристик мембран: чем выше селективность, тем ниже проницаемость, и наоборот. На рис. 6 композит АЦ/ММТ (5%) демонстрирует нестабильную проницаемость, характерную для неоднородных структур.

Для характеристики парциальных потоков метанола и МТБЭ в мембранах с разным содержанием наполнителя на рис. 7 представлена зависимость удельной производительности по отдельным компонентам от содержания метанола в исходной смеси. Для композитов всех составов, производительность метанола существенно превосходит таковую МТБЭ, что обусловлено повышенной степенью сорбции метанола (табл. 3). Кроме того, парциальный поток метанола увеличивается с ростом концентрации метанола в исходной смеси,

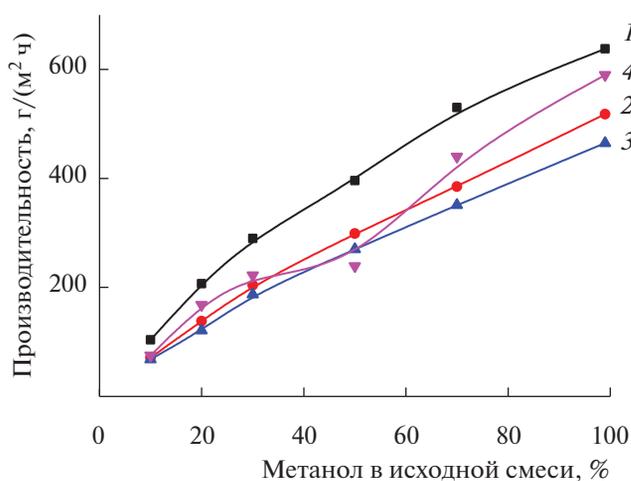


Рис. 6. Зависимость удельной производительности от содержания метанола в исходной смеси для мембран (1) АЦ, (2) АЦ/ММТ (1%), (3) АЦ/ММТ (3%) и (4) АЦ/ММТ (5%) при первапарации смеси метанол–МТБЭ.

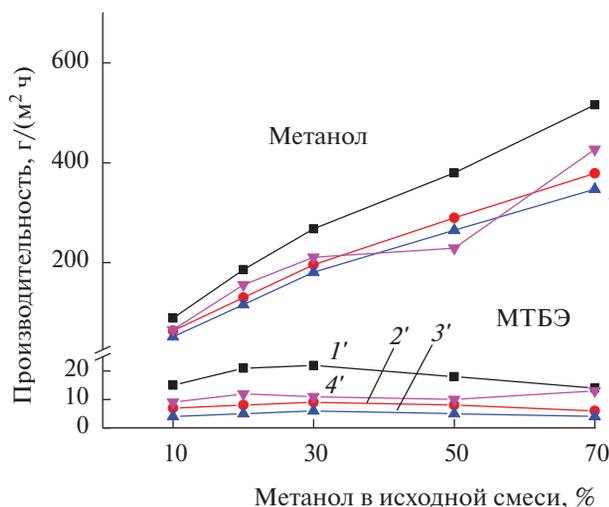


Рис. 7. Зависимость удельной производительности по отдельным компонентам – по метанолу (1, 2, 3 и 4) и по МТБЭ (1', 2', 3' и 4') – от содержания метанола в исходной смеси для мембран (1, 1') АЦ, (2, 2') АЦ/ММТ (1%), (3, 3') АЦ/ММТ (3%) и (4, 4') АЦ/ММТ (5%) при пер- вапарации смеси метанол–МТБЭ.

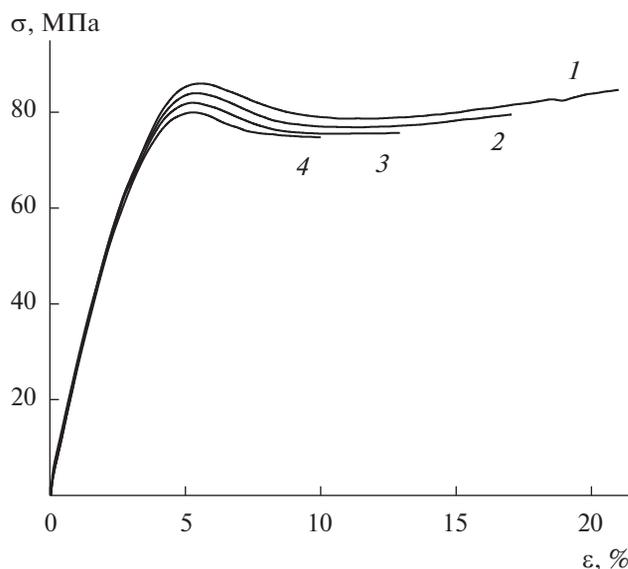


Рис. 8. Кривые напряжение–деформация для мем- бран (1) АЦ и (2) АЦ/ММТ (1%), (3) АЦ/ММТ (3%) и (4) АЦ/ММТ (5%).

так как при этом усиливается набухание мем- браны, что способствует увеличению количе- ства транспортных каналов, по которым пред- почтительно диффундируют молекулы метанола. Изломанный вид кривой парциального потока ме- танола для АЦ/ММТ (5%) мембраны является следствием ее дефектности.

По результатам исследования транспортных свойств наиболее эффективной является мем- брана, содержащая 3% ММТ. В табл. 4 приведены данные по производительности и фактору раз- деления мембраны АЦ/ММТ (3%), а также некото- рых описанных в литературе мембран на основе ацетатов целлюлозы при разделении смесей ме- танол–МТБЭ, содержащих 10 или 20% метанола, т.е. вблизи азеотропной точки. Свойства мембра-

ны АЦ/ММТ (3%) сопоставимы с уровнем пре- жде исследованных АЦ мембран; несколько пони- женная проницаемость обусловлена более низкой температурой (20°C) проведения экспериментов в настоящей работе.

Деформационное поведение мембран

При растяжении исходные мембраны АЦ и композиционные системы АЦ/ММТ демонстриру- ют поведение, характерное для полимеров (рис. 8). На начальном участке, в области малых степеней растяжения, образцы показывают упругую де- формацию. Далее наблюдается типичный макси- мум, соответствующий пределу текучести. Следует отметить, что с увеличением содержания ММТ в образцах уменьшается не только значение пре-

Таблица 4. Транспортные свойства некоторых мембран на основе ацетатов целлюлозы при разделении смеси метанол/МТБЭ

Мембрана	$T, ^\circ\text{C}$	Метанол в исходной смеси, %	Производительность, кг/м ² ч	Фактор разделения	Лит.
АЦ	50	20	0.47	75	[25]
АЦ/ГАЦ(30%)	40	20	2.0	100	[27]
АЦ/ПВП(15%)	40	20	0.43	411	[28]
ТАЦ	40	20	0.24	100	[36]
ТАЦ	40	10	0.21	110	[26]
АЦ/ММТ(3%)	20	20	0.12	85	
АЦ/ММТ(3%)	20	10	0.06	121	

ПВП – поли (N-винил-2-пирролидон). ГАЦ – гидрофталат ацетата целлюлозы. ТАЦ – триацетат целлюлозы (43.4% ацет.).

Таблица 5. Механические характеристики мембран с различным содержанием наночастиц монтмориллонита

Образец	Прочность, МПа	Предел текучести, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
АЦ	85	86	2410	21
АЦ/ММТ(1%)	80	84	2480	17
АЦ/ММТ(3%)	76	82	2600	13
АЦ/ММТ(5%)	75	80	2670	10

дела текучести, но и положение максимума незначительно смещается в область меньших деформаций. На следующем участке удлинение образцов увеличивается практически без увеличения нагрузки, то есть происходит преимущественно пластическая деформация, которое заканчивается разрывом мембран.

Значения механических характеристик исследуемых образцов представлены в табл. 5. Как видно, введение наночастиц ММТ, являющихся минеральным наполнителем, приводит к увеличению модуля упругости, небольшому снижению прочности и предела текучести мембран, а также к заметному падению относительного удлинения при разрыве. При этом разрывное удлинение остается на достаточном уровне для обеспечения технологичности дальнейшего применения композиционных мембран. Одновременное снижение прочности и разрывного удлинения мембран с увеличением содержания наночастиц ММТ позволяет заключить, что они играют роль дефектов, которые повышают вероятность разрушения мембран. Этот вывод хорошо согласуется с результатами, полученными СЭМ, по которым было видно, что частицы ММТ способствуют увеличению размеров пустот мембран.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе природных материалов — ацетата целлюлозы и монтмориллонита созданы композиты, содержащие до 5 мас. % наночастиц ММТ, и приготовлены пленочные мембраны. Особенности морфологии мембран исследованы методом СЭМ. Пленки АЦ содержат небольшие замкнутые пустоты, равномерно распределенные по всему объему, размерами 0,3–0,5 мкм; в композитах с ростом содержания ММТ наблюдается небольшое увеличение размеров пустот до 0,5–1 мкм. Сорбционные исследования, проведенные иммерсионным методом для определения степени равновесной сорбции и коэффициентов диффузии метанола и МТБЭ в мембранах, показали, что оба этих параметра для метанола значительно выше, чем для МТБЭ. Причем при повышении содержания ММТ в композите эти параметры увеличиваются.

Первапорация смеси метанол–МТБЭ исследована в широком интервале составов исходной смеси, включая азеотропную точку. При увеличении содержания ММТ в композите фактор разделения повышается, а производительность несколько уменьшается, что отвечает правилу антибатности основных характеристик мембран. Наилучший фактор разделения в сочетании с высокой производительностью продемонстрировала мембрана, содержащая 3% ММТ, в процессе первапорации смеси метанол–МТБЭ.

Изучение деформационного поведения мембран при одноосном растяжении показало, что они имеют хорошие механические свойства и с увеличением содержания ММТ возрастает модуль упругости при незначительном снижении прочности.

Проведенные исследования показали, что мембраны из композитов АЦ/ММТ перспективны для разделения смесей метанол–МТБЭ. Установлено качественное и количественно влияние содержания наночастиц ММТ в мембранах на основе АЦ на их производительность и фактор разделения. Показано, что оптимальным количеством (с точки зрения сочетания производительности, селективности и механических характеристик) является введение 3% ММТ в матрицу АЦ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИВС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications, 3rd ed. Wiley, Chichester, 2012.
2. *Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 59. (англоязычная версия: *Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B.* // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. P. 45.)
3. *Čolnik M., Hrnčič M.K., Škerget M., Knez Ž.* // Chem. Ind. Chem. Eng. 2020. V. 26. P. 18.
4. *Yadav N., Hakkarainen M.* // Chemosphere. 2021. V. 265. P. 128731.
5. *Puls J., Wilson S.A., Höfner D.* // J. Polymers and the Environment. 2011. V. 19. P. 152.

6. Haske-Cornelius O., Pellis A., Tegl G., Wurz S., Saake B., Ludwig R., Sebastian A., Nyanhongo G., Guebitz G. // *Catalysts*. 2017. V. 7. P. 287
7. Khoshnevisan K., Maleki H., Samadian H., Shahsavari S., Sarrafzadeh M.H., Larijani B., Khorramizadeh M.R. // *Carbohydrate Polymers*. 2018. V. 198. P. 131.
8. Fischer S., Thümmel K., Volkert B., Hettrich K., Schmidt I., Fischer K. // *Macromolecular Symposia: In Properties and Applications of Cellulose Acetate*; Wiley Online Library: Hoboken, NJ, USA, 2008. P. 89.
9. Pavlidou S., Papaspyrides C.D. // *Progr. Polym. Sci.*, 2008. V. 33. P. 1119.
10. Авагимова Н.В., Пулялина А.Ю., Тойкка А.М., Полоцкая Г.А., Суворова О.М., Вилесов А.Д. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2013. Т. 3. С. 221. (англоязычная версия: Avagimova N.V., Pulyalina A.Y., Toikka A.M., Polotskaya G.A., Suvorova O.M., Vilesov A.D. // *Petroleum Chemistry*. 2013. V. 53. P. 559.)
11. Ray S.S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K. // *Macromol Mater Engng*. 2003. V. 288. P. 203.
12. Lim S.T., Hyun Y.H., Choi H.J., Jhon M.S. // *Chem. Mater*. 2002. V. 14. P. 1839.
13. Tetto J.A., Steeves D.M., Welsh E.A., Powell B.E. // *ANTEC: Society of Plastics Engineers*. 1999. V. 57. P. 1628.
14. Fryczkowska B., Wiechniak K. // *Pol. J. Chem. Tech*. 2017. V. 19. P. 41.
15. Sivakumar M., Mohan D.R., Rangarajan R. // *J. Membr. Sci*. 2006. V. 268. P. 208.
16. Han B., Zhang D., Shao Z., Kong L., Lv S. // *Desalination*. 2013. V. 311. P. 80.
17. Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Чиркова О.А., Машкова Д.А., Олейникова Е.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. Т. 4. С. 114. (англоязычная версия: Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Chirkova O.A., Mashkova D.A., Oleinikova E.V. // *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. P. 526.)
18. Moghadassi A.R., Rajabi Z., Hosseini S.M., Mohammedi M. // *J. Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 20. P. 1050.
19. Rynkowska E., Dzieszowski K., Lancien A., Fatyeyeva K., Szymczyk A., Kujawa J., Koter S., Marais S., Wolan A., Kujawski W. // *J. Membr. Sci*. 2017. V. 554. P. 243.
20. Roy S., Singha N.R. // *Membranes*. 2017. V. 7. P. 53.
21. Huang R.Y. *Pervaporation membrane separation processes*. Elsevier, Amsterdam. 1991.
22. Юшкин А.А., Голубев Г.С., Подтынников И.А., Борисов И.Л., Волков В.В., Волков А.В. // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. С. 863. (англоязычная версия: Yushkin A.A., Golubev G.S., Podtynnikov I.A., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V. // *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60. P. 1317.)
23. Penkova A.V., Polotskaya G.A., Gavrilova V.A., Toikka A.M., Liu J.C., Trchová M., Šlouf M., Pientka Z. // *Separation Science & Technology*. 2010. V. 45. 35.
24. Pulyalina A.Yu., Polotskaya G.A., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Gulii N.S., Shugurov S.M., Tataurov M.V., Toikka A.M. // *Polym. Int*. 2017. V. 66. P. 1873.
25. Cao S., Shi Y., Chen G. // *J. Membr. Sci*. 2000. V. 165. P. 89.
26. Yang J.S., Kim H.J., Jo W.H., Kang Y.S. // *Polymer*. 1998. V. 39. P. 1381.
27. Niang M., Luo G., Schaetzel P. // *J. Appl. Polym. Sci*. 1997. V. 64. P. 875.
28. Wu H., Fang X., Zhang X., Jiang Z., Li B., Ma X. // *Separation and Purification Technology*. 2008. V. 64. P. 183.
29. Wang Yu., Yang L., Luo G., Dai Y. // *Chemical Engineering Journal*. 2009. V. 146. P. 6.
30. Ma X., Hu C., Guo R., Fang X., Wu H., Jiang Z. // *Separation and Purification Technology*. 2008. V. 59. P. 34.
31. Romero R.B., Leite C.A.P., Gonçalves M. do C. // *Polymer*. 2009. V. 50. P. 161.
32. Ang M.B.M.Y., Devanadera K.P.O., Duena A.N.R., Luo Z.-Y., Chiao Y.-H., Millare J.C., Aquino R.R., Huang S.-H., Lee K.-R. // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 80.
33. Avagimova N., Polotskaya G., Saprykina N., Toikka A., Pientka Z. // *Separation Science & Technology*. 2013. V. 48. P. 2513.
34. Hömmerich U., Rautenbach R. // *J. Membr. Sci*. 1998. V. 146. P. 53.
35. Wolińska-Grabczyk A. // *J. Membr. Sci*. 2007. V. 302. P. 59.
36. Cao S., Shi Y., Chen G. // *Polym. Int*. 2000. V. 49. P. 209.

Structure and Transport Properties of Cellulose Acetate/Montmorillonite Composites

G. A. Polotskaya¹, *, I. S. Kuryndin¹, N. N. Saprykina¹, and S. V. Bronnikov¹

¹*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199004 Russia*

*e-mail: g_polotskaya@mail.ru

On the basis of natural materials, cellulose acetate and montmorillonite (MMT), composites containing up to 5 wt. % MMT nanoparticles were created, and dense film membranes were prepared. Membrane morphology was studied by scanning electron microscopy. The transport properties of membranes were determined for the process of separating a mixture of methanol - methyl *tert*-butyl ether (MTBE). The equilibrium sorption degrees and the diffusion coefficients of methanol and MTBE in membranes were determined. The pervaporation of a methanol–MTBE mixture was studied in a wide range of feed compositions, including the azeotropic point. The best separation factor combined with high flux was found for a membrane containing 3% MMT. The study of the deformation behavior of membranes under uniaxial tension showed that they have good mechanical properties and with an increase in the MMT content, the elastic modulus increases with a slight decrease in strength.

Keywords: cellulose acetate, montmorillonite, membranes, pervaporation, sorption, structure, mechanical properties

УДК 66.081.6-278

КОМПОЗИЦИОННАЯ МЕМБРАНА ИЗ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2022 г. С. Е. Соколов^а, *, Е. А. Грушевенко^а, В. В. Волков^а,
И. Л. Борисов^а, С. Ю. Маркова^а, М. Г. Шалыгин^а, А. В. Волков^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 15.06.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

В работе впервые изучена проницаемость н-бутана и метана, а также их смеси через композиционную мембрану ПДецМС/МФФК при пониженных температурах до 0°C. Согласно данным СЭМ, толщина селективного слоя ПДецМС составляет 5 мкм. Показано, что с понижением температуры с 60 до 0°C возрастает как коэффициент проницаемости бутана, так и идеальная селективность бутан/метан, $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$. Так, при температуре 0°C коэффициент проницаемости бутана составляет 11400 Баррер. Важно подчеркнуть, что идеальная селективность бутан/метан ПДецМС/МФФК, равная 60 при 0°C, в два раза превышает аналогичные значения для мембраны МДК и ПДМС (27 и 32, соответственно). Это, прежде всего, связано с различием значений селективности сорбции α_S этих полимеров. Так, оцененные из энтальпии сорбции величины $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$ для ПДецМС и ПДМС при 0°C составляют 170 и 95, соответственно. Кроме того, различие энергий активации диффузии метана в ПДецМС, ПДМС и МДК обеспечивает более резкое увеличение селективности проницаемости бутан/метан для ПДецМС по сравнению с ПДМС и МДК при снижении температуры измерения. В случае смеси C₄H₁₀ (35 об. %)/CH₄, селективность проницаемости бутан/метан мембраны ПДецМС/МФФК снижается до 34, что характерно для всех мембран на основе полисилоксанов.

Ключевые слова: полидецилметилсилоксан, композиционная мембрана, проницаемость, сорбция, метан, н-бутан, смесь углеводородов

DOI: 10.31857/S2218117222060098

1. ВВЕДЕНИЕ

Рациональное использование попутного нефтяного газа (ПНГ) — одна из важных проблем нефтегазовой отрасли, наиболее остро стоящая в России, где значительные объемы ПНГ сжигаются в газовых факелах [1]. Так, согласно данным, опубликованным глобальным партнерством за сокращение масштабов сжигания газа на факельных установках (GGFR), объем сжигаемого на территории РФ ПНГ в 2020 г. составил 24.88 млн м³ [2]. Этот показатель вырос на 7% по сравнению с 2019 г. и на 11% по сравнению с 2016 годом. Последствиями сжигания ПНГ является не только потеря ценного углеводородного сырья, но и ухудшение экологической обстановки в районах нефтедобычи [1].

Компонентный состав ПНГ различных нефтяных месторождений варьируется в широком диапазоне, однако основными его составляющими являются легкие углеводороды (C1–C4) [3, 4]. Ос-

новным методом разделения углеводородов на промышленных установках является низкотемпературная сепарация [5]. За счет различий в температурах конденсации компонентов ПНГ и перепада давления при дросселировании происходит разделение на газовый конденсат и “сухой” газ, поступающий в трубопровод. Рентабельность и производительность данного процесса, однако, сильно зависят от величины пластового давления: после 3–5 лет разработки месторождения пластовое давление снижается, что приводит к снижению количества дешевого холода. Интеграция низкотемпературной сепарации с альтернативными разделительными технологиями представляется перспективным способом повышения эффективности процесса. Для решения данной задачи могут быть применены мембранные газоразделительные процессы, которые не требуют высоких капитальных вложений, обладают низким энергопотреблением (за счет отсутствия фазовых пе-

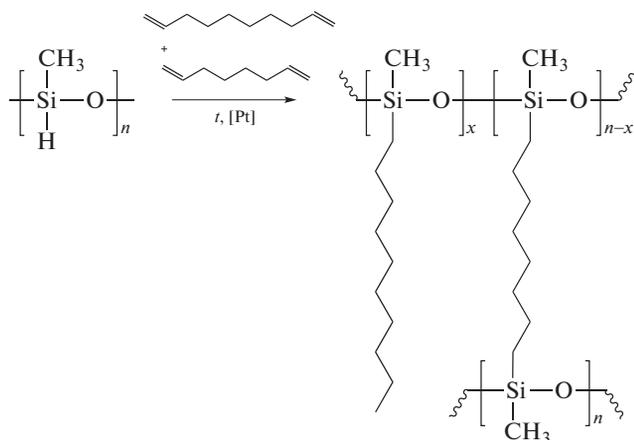


Рис. 1. Схема синтеза ПДецМС.

реходов), модульной структурой и возможностью изменения параметров процесса в широких диапазонах [6–8].

Среди перспективных полимеров для мембранного разделения углеводородов можно выделить полисилоксаны [9–17], полиацетилены [18–22] полибензодиоксаны [23, 24], полиалкилнорборнены [25, 26] и полиуретаны [27, 28]. Следует подчеркнуть, что реальное применение в настоящее время нашли только мембраны на основе полисилоксанов и, прежде всего, полидиметилсилоксана (ПДМС) [7, 29, 30]. С позиций модели “растворение-диффузия”, ПДМС и другие полисилоксаны представляют собой материалы, селективность которых определяется повышенной сорбцией преимущественно проникающего компонента. Именно повышенная сорбция углеводородов C_3+ в полисилоксанах обеспечивает селективное выделение, например, бутана из его смеси с метаном [31, 32]. При этом, коэффициент диффузии более крупных по размеру молекул бутана или пропана ниже, чем для метана [33]. Превалирование сорбции над диффузией возрастает при более низких температурах. Как результат, снижение температуры мембранного газоразделения повышает селективность отделения низших углеводородов от метана [32–35]. Так, в работе [33] было показано, что отечественные промышленные газоразделительные мембраны серии МДК (ЗАО НТЦ “Владипор”, г. Владимир) на основе сополимера ПДМС демонстрируют существенное увеличение селективности пропан/метан и бутан/метан при разделении смесей в условиях пониженных температур.

Ранее было показано, что разработанная нами композиционная мембрана с тонким селективным слоем из полидецилметилсилоксана (ПДецМС), нанесенным на микрофильтр МФФК в качестве пористой подложки, демонстрирует на 40% более высокую селективность разделения смеси бутан/метан, чем мембрана МДК при температуре 25°C [36]. Представляло интерес оценить про-

ницаемость и разделительные характеристики композиционной мембраны ПДецМС/МФФК при пониженных температурах до 0°C. С этой целью в настоящей работе впервые была изучена проницаемость бутана и метана, а также их смеси через композиционную мембрану ПДецМС/МФФК при температурах 0–60°C. Расширение области измерения до 60°C позволило увеличить достоверность определения величины энергии активации проницаемости углеводородов. Кроме того, впервые были выполнены прямые измерения сорбции метана и бутана в ПДецМС и получены изотермы сорбции метана при давлении до 10 атм и бутана при давлениях до $p/p_0 = 0.9$ при температурах 5, 10 и 35°C.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез ПДецМС

Синтез полидецилметилсилоксана (ПДецМС) проводили по реакции гидросилирования по методике, подробно изложенной в работе [11] (рис. 1).

Реакционную смесь готовили следующим образом: полиметилгидросилоксан (ПМГС, $M_n = 1900$ г/моль (АВСR, Германия)), 1-децен (94%, Sigma-Aldrich) и 1,7-октадиен (95%, Sigma-Aldrich) в мольном соотношении 10 : 9.4 : 2.6 растворяли в десятикратном избытке изооктана и вводили 0.5 мас. % катализатора Карстеда (комплекс платины (0) 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в ортоксололе, АВСR, Германия). Полученный раствор перемешивали в течение двух часов при равномерном нагреве до 60°C. Затем к реакционной смеси добавляли 12% мас. раствор ПДМС ($M_n = 25000$ г/моль (Sigma-Aldrich, США)) в изооктане и продолжали перемешивание в течение 1 ч при непрерывном нагреве до 60°C. По истечению данного времени к раствору добавляли 3 мас. % раствор ПМГС в изооктане, причем количество добавленного ПМГС составляло 8 мас. % от исходного количества ПМГС. Дальнейшее перемешивание реакционной смеси продолжали под контролем вязкости на вискозиметре Брукфильда DV2T-RV (Ametek Brookfield, США). Достижение значения вязкости равно 13 МПа с означало приготвление пригодного для получения композиционной мембраны полимерного раствора. Для окончания протекания реакции в полученный раствор полимера вводили ингибитор – диметилмалеат (96%, Sigma-Aldrich, США) – в количестве эквивалентном количеству катализатора Карстеда.

2.2. Получение композиционной мембраны

Композиционные мембраны получали методом касания, который заключается в протяжке пористой подложки над поверхностью формовочного раствора таким образом, чтобы образовывался мениск, что в целом предотвращает промокание подложки в формовочном раство-

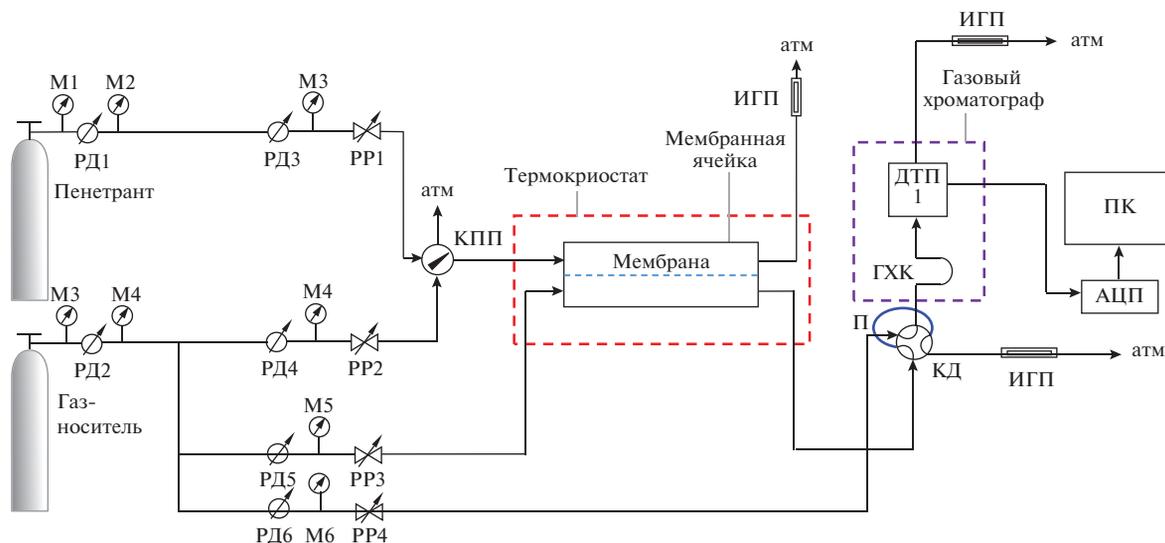


Рис. 2. Схема экспериментальной установки по определению проницаемости смеси: АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ДТП – детектор по теплопроводности; ГХК – газохроматографическая колонка; ИГП – измеритель газового потока; КД – кран-дозатор; КПП – кран переключения потока; М – манометр; П – петля; ПК – персональный компьютер; РД – регулятор давления; РР – регулятор расхода.

ре [37]. В качестве пористой подложки была выбрана микрофильтрационная мембрана МФФК-1 (ЗАО “НТЦ Владипор”) с фильтрующим пористым слоем на основе фторопласта Ф42Л, нанесенного на нетканую подложку из лавсана. Перед нанесением селективного слоя пористая подложка была предварительно импрегнирована водой. Методика получения композиционной мембраны ПДецМС/МФФК подробно изложена в работе [38].

2.3. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Поперечные сколы образцов композиционных мембран исследовались при помощи сканирующего электронного микроскопа “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран были получены путем разламывания в среде жидкого азота. С помощью магнетронного напылителя “Cressington 108 auto Sputter Coater” (Великобритания) на поверхность образцов наносился тонкий слой серебра (5–10 нм). Величина ускоряющего напряжения при измерении составляла 15 кЭв. Определение средней толщины селективного слоя, а также поверхностной пористости подложек по полученным микрофотографиям проводилось с помощью программного обеспечения “Gwyddion” (ver. 2.53). Для каждой композиционной мембраны были сделаны 3 микрофотографии поперечного скола с различных областей образца и 5 измерений толщины селективного слоя ПДецМС на каждом из снимков.

2.4. Измерение изотерм адсорбции

Изотермы сорбции метана и бутана на образце ПДецМС получены на гравиметрическом анализаторе сорбции (ХЕМИС-02, Hidden Isochema, Великобритания) при температурах 5, 10 и 35°C и давлениях до 10 атм (для CH_4) или до $p/p_0 = 0.8–0.9$ (для C_4H_{10}). Перед началом измерений образец вакуумировали при температуре 40°C в течение 24 ч. Для учета действующей на образец выталкивающей силы было использовано значение скелетной плотности, определенное при помощи гелиевого пикнометра ($\rho = 0.9540 \pm 0.005 \text{ г/см}^3$). Для определения абсолютной адсорбции было использовано предположение о том, что плотность адсорбата равна плотности жидкого адсорбтива в нормальной точке кипения ($\rho_{\text{CH}_4} = 0.423 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0.602 \text{ г/см}^3$). Согласно кинетике сорбции, время выхода на стационарное значение массы сорбата не превышало 60 мин. Изотермы сорбции для каждого газа были получены минимум по 3 раза для контроля сходимости результатов. Между каждым измерением образец вакуумировали в течение двух часов при температуре эксперимента. Энтальпию сорбции ΔH_S находили из температурной зависимости определенных коэффициентов растворимости S по:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right). \quad (1)$$

2.5. Измерение проницаемости

Измерение проницаемости метана и н-бутана проводили на лабораторном стенде, позволяющем работать в широком диапазоне температур

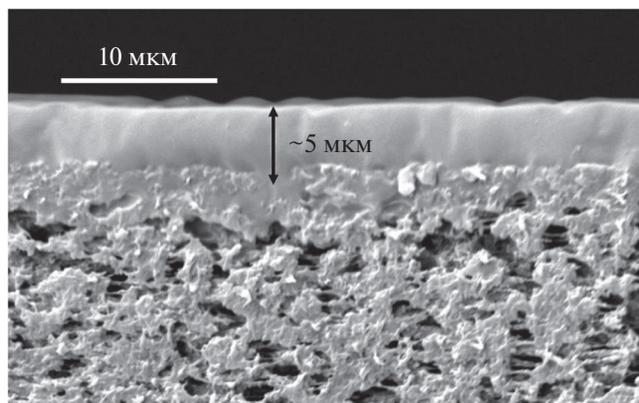


Рис. 3. Микрофотография поперечного скола образца композиционной мембраны ПДецМС/МФФК.

(от -40 до 160°C) (рис. 2). Образец композиционной мембраны закрепляли в диффузионной ячейке, находящейся в ванне термостата, поддерживающей температуру с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Исследуемый газ подавали в резервуар мембранной ячейки, скорость потока составляла 2 мл/с. В случае измерения проницаемости бутана была использована смесь $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{He}$ ($35/65$ об. %), поскольку при температуре 0°C и атмосферном давлении чистый бутан начинает конденсироваться. Скорость потока гелия в приемник ячейки составляла 1 мл/с. Помимо проницаемостей индивидуальных газов, также были измерены проницаемости компонентов в смеси $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ ($35/65$ об. %). Абсолютное давление по обе стороны мембраны было равно атмосферному. Газ, выходящий из приемника, анализировали с помощью газового хроматографа Shimadzu GC-17 (Киото, Япония) с детектором по теплопроводности (ДТП) и капил-

лярной колонкой GS-Tek 8253–5015. Измерения проводили при температурах 0 , 25 и 60°C ; рабочая площадь мембраны составила 3.2 см 2 .

Коэффициент газопроницаемости P определяли по формуле:

$$P_i = \frac{JC_{iK}l}{Ap_{\text{атм}}(C_{iH} - C_{iK})}, \quad (2)$$

где J (см 3 (н.у.)/с) – поток газа, выходящий из приемника; l (см) – толщина мембраны; C_{iH} (об. %) – средняя концентрация пенетранта в резервуаре; C_{iK} (об. %) – концентрация пенетранта в пермеате; A (см 2) – рабочая площадь мембраны; $p_{\text{атм}}$ (см рт. ст.) – давление во время эксперимента.

Энергию активации проницаемости E_P находили из температурной зависимости коэффициента газопроницаемости по формуле:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right). \quad (3)$$

Идеальная селективность мембраны $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}$ определялась через коэффициенты проницаемости чистых газов P_i :

$$\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{CH}_4}}. \quad (4)$$

Селективность мембраны в смеси $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}^{\text{mix}}$:

$$\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}^{\text{mix}} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\text{mix}}}{P_{\text{CH}_4}^{\text{mix}}}, \quad (5)$$

где P_i^{mix} – коэффициент проницаемости газа в смеси.

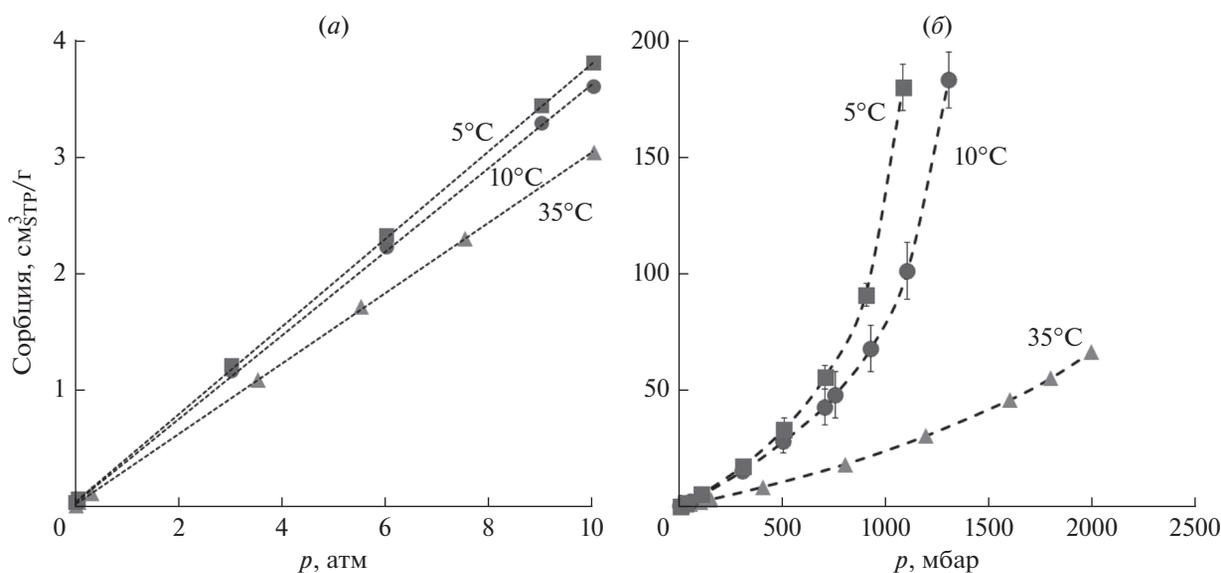


Рис. 4. Изотермы сорбции метана (а) и бутана (б) на ПДецМС при 5 , 10 и 35°C .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Сканирующая электронная микроскопия

На рис. 3 представлена микрофотография поперечного скола образца композиционной мембраны ПДецМС/МФФК. Средняя толщина селективного слоя мембраны, рассчитанная по нескольким микрофотографиям, составила $l = 5.0 \pm 0.2$ мкм.

3.2. Изотермы сорбции углеводородов в ПДецМС

Изотермы сорбции метана и бутана при разных температурах для ПДецМС представлены на рис. 4. Понижение температуры приводит к увеличению количества сорбата в полимере для обоих углеводородов.

Как видно из рис. 4а, изотермы сорбции метана линейны при всех изученных температурах в исследованном диапазоне давлений до 10 атм. В то же время, изотермы сорбции бутана в ПДецМС (рис. 4б) нелинейны и вогнуты относительно оси абсцисс, что наблюдалось ранее для системы ПДМС/бутан [31]. При этом, как видно из рис. 5, изотермы сорбции бутана ложатся на одну кривую в координатах зависимости величины сорбции от относительного давления паров бутана. Аналогичные результаты были получены в случае сорбции бутана в ПДМС [31].

Коэффициенты растворимости S , полученные из изотерм сорбции, представлены в табл. 1. В случае н-бутана коэффициенты S определялись по начальному участку изотерм сорбции, на котором наблюдалась линейная зависимость количества сорбата от давления. При понижении температуры с 35 до 5°C сорбционная селективность $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$, равная отношению коэффициентов растворимости газов, возрастает в 2 раза с 69 до 143.

3.3. Проницаемость композиционной мембраны

В табл. 2 представлены коэффициенты проницаемости композиционной мембраны ПДецМС/МФФК по бутану и селективности бутан/метан при разных температурах как в случае индивидуальных газов, так и для их смеси. Как видно из табл. 2, при уменьшении рабочей температуры с 60 до 0°C коэффициенты проницаемости бутана возрастают в 2.3 раза. При этом коэффициенты проницаемости бутана в смеси в пределах погрешности совпадают с коэффициентами прони-

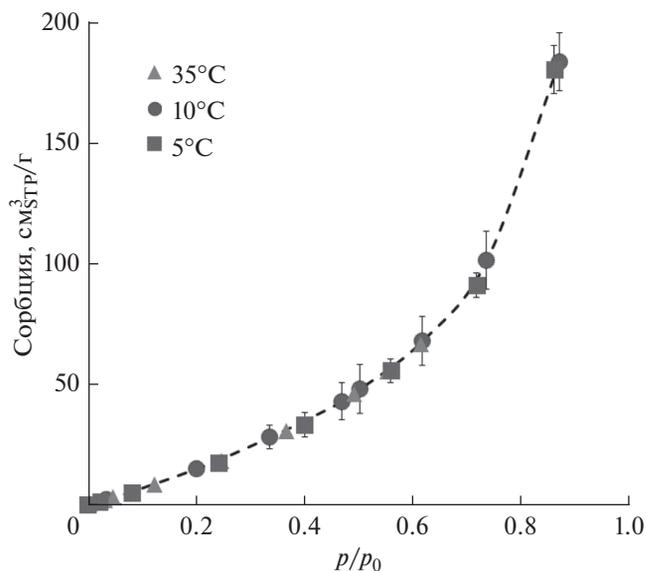


Рис. 5. Изотермы сорбции бутана на ПДецМС при разных температурах в координатах p/p_0 .

цаемости бутана, измеренными по индивидуальному газу. В отличие от бутана, проницаемость метана снижается в 2.8 раза при снижении температуры с 60 до 0°C. Более того, в отличие от бутана, проницаемость метана в мембранах ПДецМС/МФФК выше для смеси, чем для индивидуального газа. Важно отметить, что это различие увеличивается при снижении температуры. Так, при температуре до 0°C коэффициент проницаемости метана в смеси C_4H_{10} (35 об. %)/ CH_4 в 1.7 раза выше соответствующей величины для индивидуального газа (330 и 190 Баррер соответственно).

Идеальная селективность $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$ возрастает более, чем в 6 раз с 9.3 до 60 при снижении температуры с 60 до 0°C. В то же время, селективность мембраны в смеси оказывается меньше идеальной селективности. Разница между этими величинами возрастает с понижением температуры. Как видно из табл. 2, селективность разделения смеси при температуре 0°C (32) в два раза ниже идеальной селективности (60). Этот эффект типичен для мембран на основе силиконовых каучуков, что объясняется увеличением проницаемости метана в результате набухания полимера в присутствии бутана [32, 39].

Таблица 1. Коэффициенты растворимости алканов в ПДецМС

Температура, °C	Коэффициент растворимости S , 10^{-2} см ³ /(см рт.ст. см ³)		Селективность по сорбции $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$
	CH ₄	C ₄ H ₁₀	
5	0.44	63	143
10	0.42	57	136
35	0.35	24	69

Таблица 2. Проницаемость и селективность композиционной мембраны ПДецМС/МФФК при разных температурах

Температура, °С	P_{CH_4} , Баррер		$P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$, Баррер		$\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}$	
	индивидуальный газ	смесь	индивидуальный газ	смесь	индивидуальный газ	смесь
0	190 ± 10	330 ± 20	11 400 ± 500	11 200 ± 500	60	34
25	300 ± 20	380 ± 20	6700 ± 300	6300 ± 300	22	16.5
60	530 ± 20	570 ± 20	4900 ± 200	4750 ± 200	9.3	8.3

Таблица 3. Энергии активации диффузии, проницаемости и энтальпия сорбции метана и бутана в мембранах ПДецМС, ПДМС и МДК

	ПДецМС/МФФК		ПДМС [31, 32]		МДК* [33]	
	CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₄	C ₄ H ₁₀
ΔH_S , кДж/моль	-5.5 ± 0.2	-23.8 ± 0.5	-5.8 ± 0.3	-23.0 ± 0.5	-8.4	-23.4
E_D , кДж/моль	18.6 ± 0.5	13.1 ± 0.5	12.6 ± 0.7	17 ± 3	14.7	15.9
E_P , кДж/моль	13.1 ± 0.5	-10.7 ± 0.5	6.8 ± 0.6	-7 ± 2	6.3	-7.5

* МДК – газоразделительная композиционная мембрана (ЗАО “НТЦ Владипор”) с селективным слоем на основе ПДМС.

Как видно из табл. 2, коэффициент проницаемости бутана для мембраны из ПДецМС при 25°С составляет 6700 Баррер, что в 2.4 раза ниже соответствующего значения для ПДМС (16000 Баррер [32]). Однако величина идеальной селективности $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}$ для мембраны ПДецМС, равная 22, в полтора раза выше, чем для ПДМС (14.8 [32]). Это различие возрастает до двух раз при снижении температуры с 25 до 0°С (60 для ПДецМС и 32 для ПДМС [22]), что определяется, прежде всего, существенным различием значений селективности сорбции α_S . Так, оцененные из энтальпии сорбции величины $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}^S$ для ПДецМС (табл. 3) и ПДМС [33] при 0°С составляют 170 и 95 соответственно.

На рис. 6 представлены зависимости проницаемости газов и селективности от температуры. Как видно из рис. 6а, с уменьшением температуры коэффициент проницаемости бутана в ПДецМС растет, а коэффициент проницаемости метана – падает. Такая температурная зависимость коэффициента проницаемости бутана обусловлена существенным ростом его коэффициента растворимости, преобладающим над уменьшением коэффициента диффузии. В то же время, с уменьшением температуры коэффициент диффузии метана падает быстрее, чем растет его сорбция, и, как следствие, проницаемость мембраны по метану падает.

Из экспериментальных данных были также определены энергии активации проницаемости

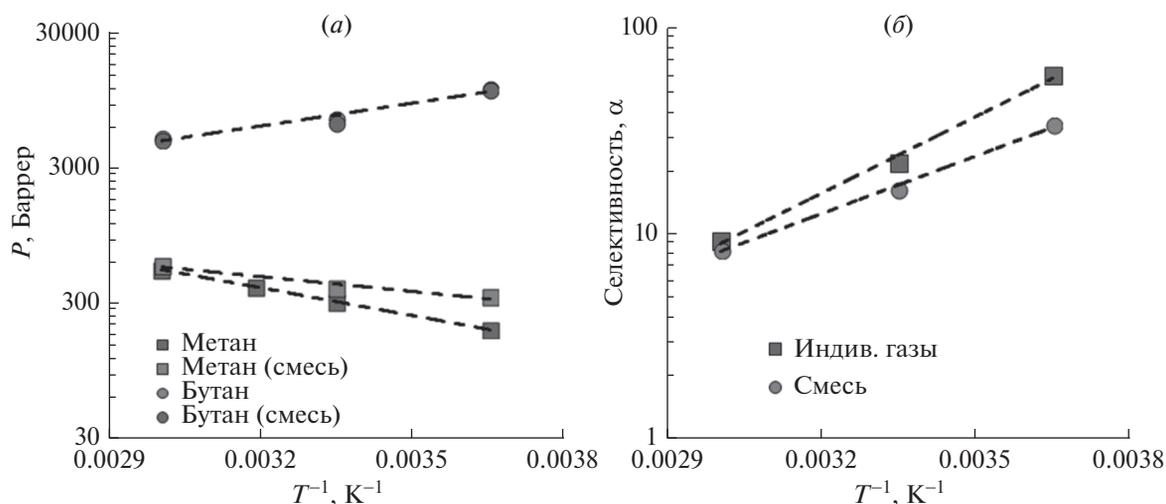


Рис. 6. График зависимости логарифмов коэффициента проницаемости метана и бутана (а) и селективности (б) от обратной температуры в случае однокомпонентной и двухкомпонентной C₄H₁₀/CH₄ (35/65 об. %) смеси.

E_p и энтальпия сорбции ΔH_S для метана и бутана в ПДецМС, представленные в табл. 3. Здесь же приведены энергии активации диффузии E_D , рассчитанные как разница между E_p и ΔH_S . Как видно из табл. 3, для всех мембран на основе полисилоксанов энергия активации проницаемости бутана отрицательна, а метана — положительна ($P_{C_4H_{10}}$ растет с понижением температуры, а $P_{C_4H_8}$ — падает).

Представленные в табл. 3 энергии активации проницаемости и диффузии, а также теплоты сорбции для бутана в случае мембран МДК и ПДМС довольно близки. Разница заметна только в величинах ΔH_S и E_D в случае метана, однако результирующая величина E_p для обеих мембран в пределах погрешности совпадает.

Для ПДецМС энтальпия сорбции бутана близка к величинам, полученным для ПДМС и МДК. Этого следовало ожидать, так как изотермы сорбции бутана в координатах относительного давления также ложатся на одну кривую (рис. 5), как и в случае ПДМС [31]. Энергия активации диффузии метана в ПДецМС, однако, оказывается больше, то есть с понижением температуры коэффициент диффузии метана в ПДецМС должен снижаться быстрее, чем в мембранах ПДМС и МДК. Немного меньшее значение имеет величина E_D для бутана в ПДецМС по сравнению с ПДМС и МДК. Таким образом, именно за счет разницы в энергиях активации диффузии, при понижении температуры наблюдается более резкое снижение коэффициента проницаемости метана, большее возрастание коэффициента проницаемости бутана и, соответственно, рост селективности проницаемости бутан/метан для ПДецМС по сравнению с ПДМС и МДК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследованы газотранспортные характеристики композиционной мембраны ПДецМС/МФФК в диапазоне температур 0–60°C. Согласно данным СЭМ, толщина селективного слоя ПДецМС составляет 5 мкм. При понижении температуры коэффициент проницаемости композиционной мембраны по бутану растет, а коэффициент проницаемости метана снижается в соответствии с величинами энергий активации проницаемости, равными $E_p = -10.7$ кДж/моль и $E_p = 13.1$ кДж/моль для бутана и метана соответственно.

Величина идеальной селективности проницаемости бутан/метан $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$ при 25°C для мембраны ПДецМС, равная 22, в полтора раза выше, чем для ПДМС (14.8 [32]). Это различие возрастает до двух раз при снижении температуры с 25 до 0°C (60 для ПДецМС и 32 для ПДМС [32]), что определяется, прежде всего, существенным различием значений селективности сорбции α_S . Так,

оцененные из энтальпии сорбции величины $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$ для ПДецМС и ПДМС при 0°C составляют 170 и 95, соответственно.

Из данных прямых измерений изотерм сорбции метана и бутана в ПДецМС при различных температурах и результатов измерения температурных зависимостей проницаемости этих газов через композиционную мембрану ПДецМС/МФФК были рассчитаны величины теплот сорбции, ΔH_S , и энергии активации проницаемости, E_p , метана и бутана в ПДецМС. Энергии активации диффузии, E_D , метана и бутана были оценены по разнице этих параметров температурных зависимостей ($E_D = E_p - \Delta H_S$). Показано, что энергия активации диффузии метана в ПДецМС выше, чем в случае мембран ПДМС и МДК, в то время как энергия активации диффузии бутана — меньше. Это объясняет более резкое увеличение селективности проницаемости бутан/метан для ПДецМС по сравнению с ПДМС и МДК при снижении температуры измерения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00647, <https://rscf.ru/project/19-19-00647/>). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eder L.V., Provornaya I.V., Filimonova I.V. // *Geography and Nat. Res.* 2019. V. 40. № 1. P. 9–14.
2. Gomes A.C.S., Shcherba V.A., Vorobyev, K.A., Chekushina T.V. // *Proceed. of the 5th Inter. Conf. on Constr., Arch. and Tech. Safety*, Springer, Cham, 2022. P. 442–452.
3. Буренина И.В., Мухаметьянова Г.З. // *Электронный научный журн. Нефтегазовое дело.* 2015. № 3. С. 524–542.
4. Озерский А.В., Никитин А.В., Зимин Я.С., Савченко В.И., Седов И.В., Арутюнов В.С. *Журн. прикладной химии.* 2021. Т. 94(7). С. 874–881.
5. Ильина М.Н. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* 2007. Т. 310. № 2. С. 167–171.
6. Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E. // *Fuel.* 2012. V. 96. P. 15–28.
7. Baker R.W., Lokhandwala K. // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. № 7. P. 2109–2121.
8. Yang J., Vaidya M.M., Duval S.A., Hamad F. *Polymer-Based Membranes for C3+ Hydrocarbon Removal from Natural Gas.* 2022.
9. Baker R.W., Low B.T. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. № 20. P. 6999–7013.
10. Schultz J., Peinemann K.V. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 110. № 1. P. 37–45.
11. Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhitin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V. // *Mater. Tod. Chem.* 2021. V. 22. P. 100598.

12. Yang J., Vaidya M.M., Harrigan D.J., Duval S.A., Hamad F., Bahamdan A.A. // Sep. and Pur. Tech. 2020. V. 242. P. 116774.
13. Безгин Д.А., Белов Н.А., Никифоров Р.Ю., Тебенева Н.А., Ямпольский Ю.П., Музафаров А.М. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 1. С. 32–41.
14. Cai W., Xie J., Luo J., Chen X., Wang M., Wang Y., Li J. // Separations. 2022. V. 9. № 3. P. 64.
15. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Волков А.В. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 5. С. 571–590.
16. Mushardt H., Müller M., Shishatskiy S., Wind J., Brinkmann T. // Membranes. 2016. V. 6. № 1. P. 16.
17. Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш., Грушевенко Е.А., Волков В.В., Борисов И.Л. // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. № 11. С. 1543–1552.
18. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin D., Hill A.J. // Science. 2002. V. 296. № 5567. P. 519–522.
19. Yave W., Shishatskiy S., Abetz V., Matson S., Litvinova E., Khotimskiy V., Peinemann K.V. // Macromol. Chem. and Phys. 2007. V. 208. № 22. P. 2412–2418.
20. Matson S.M., Litvinova E.G., Chernikov V.K., Bondarenko G.N., Khotimskiy V.S. // Polymer. 2021. V. 236. P. 124308.
21. Markova S.Y., Pelzer M., Shalygin M.G., Vad T., Gries T., Teplyakov V.V. // Sep. and Pur. Tech. 2021. V. 278. P. 119534.
22. Маркова С.Ю., Пелзер М., Шалыгин М.Г. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 477–484.
23. Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D. // J. Membr. Sci. 2009. V. 333. № 1–2. P. 125–131.
24. Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D. // J. Membr. Sci. 2009. V. 338. № 1–2. P. 1–4.
25. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Petukhov D.I., Bermeshev M.V., Volkov A.V., Finkelshtein E.S. // Macromol. Rap. Comm. 2019. V. 40. № 20. P. 1900206.
26. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Staranikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S. // J. Mat. Chem. A. 2018. V. 6. № 40. P. 19393–19408.
27. Fakhar A., Sadeghi M., Dinari M., Lammertink R. // J. Nat. Gas Sci. and Eng. 2022. V. 98. P. 104356.
28. Khosravi A., Sadeghi M., Banadkahi H.Z., Talakesh M.M. // Ind. & Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 5. P. 2011–2021.
29. Nunes S.P., Peinemann K.V. Membrane technology: in the chemical industry. John Wiley & Sons: 2001. 314 p.
30. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 10. P. 4638–4663.
31. Raharjo R.D., Freeman B.D., Sanders E.S. // J. Membr. Sci. 2007. V. 292. № 1–2. P. 45–61.
32. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. // J. Membr. Sci. 2007. V. 306. № 1–2. P. 75–92.
33. Zhmakin V.V., Teplyakov V.V. // Sep. and Pur. Tech. 2017. V. 186. P. 145–155.
34. Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I. // J. Pol. Sci. Part B: Pol. Phys. 2000. V. 38. № 3. P. 415–434.
35. Baker R.W., Wijmans J.G. Membrane separation of organic vapors from gas streams. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994. P. 353–397.
36. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov, A.V. // Sep. and Pur. Tech. 2020. V. 241. P. 116696.
37. Borisov I.L., Bakhtin D.S., Luque-alled J.M., Rybakova A., Makarova V., Foster A.B., Harrison W., Volkov V.V., Polevaya V., Gorgojo P., Prestat E., Budd P.M., Volkov A.V. // J. Mat. Chem. A. 2019. V. 7. № 11. P. 6417–6430.
38. Brunetti A., Zito P.F., Borisov I., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A., Barbieri G. // Fuel Proc. Tech. 2020. V. 210. P. 106550.
39. Pinnau I., He Z. // J. Membr. Sci. 2004. V. 244. № 1–2. P. 227–233.

A Thin-Film Composite Membrane Based on Polydecylmethylsiloxane for Hydrocarbon Mixtures Separation at Reduced Temperatures

S. E. Sokolov^{1, *}, E. A. Grushevenko¹, V. V. Volkov¹, I. L. Borisov¹,
S. Yu. Markova¹, M. G. Shalygin¹, and A. V. Volkov¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

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

In this work, pure and mixed gas n-butane and methane permeability in thin-film composite membrane PDecMS/MFFK were reported for the first time at temperatures from 0 to 60°C. According to SEM images, thickness of selective layer was 5 μm. It was shown that butane permeability and ideal selectivity $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$ increased as temperature decreased. Thus, butane permeability was 11400 Barrer at 0°C. It is important to emphasize that ideal butane/methane selectivity of PDecMS/MFFK membrane, equal to 60 at 0°C, was two times higher than those for MDK and PDMS membrane (27 and 32, respectively). This was primarily due to the difference in sorption selectivity α^S of these polymers. Thus, the values of $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$ estimated from enthalpy of sorption at 0°C were 170 and 95 for PDecMS and PDMS, respectively. In addition, difference in diffusion activation energies of methane in PDecMS, PDMS, and MDK provides a sharper increase in butane permeability and butane/methane selectivity for PDecMS compared to PDMS and MDC with decreasing temperature. In mixed-gas conditions (C₄H₁₀ (35 vol. %)/CH₄), butane/methane permeability selectivity of PDecMS/MFFK membrane dropped to 34, which is typical for membranes based on polysiloxanes.

Keywords: thin-film composite membrane, polydecylmethylsiloxane, sorption, permeability, methane, n-butane hydrocarbon mixtures

УДК 544.62

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПУЛЬСИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА СРЕДНЮЮ ПЛОТНОСТЬ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОМ ОБЕССОЛИВАНИИ ФОСФАТСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА

© 2022 г. О. А. Рыбалкина^а, *, К. В. Солонченко^а,
Д. Ю. Бутьльский^а, В. В. Никоненко^а, Н. Д. Письменская^а

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

*e-mail: olesia93rus@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2022 г.

После доработки 18.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Впервые исследовано влияние параметров пульсирующего электрического поля (ПЭП) на значения средних за период плотностей тока при электродиализном обессоливании растворов дигидрофосфата натрия. Показано, что в случае растворов дигидрофосфата натрия закономерности воздействия ПЭП в целом совпадают с известными для растворов сильных электролитов. С использованием визуализации электроконвективных течений в обедненном растворе у поверхности анионообменной мембраны установлено, что наблюдаемая разница в поведении мембранных систем обусловлена ослаблением электроконвекции в фосфат содержащих растворах. Высказана гипотеза, что еще одной причиной наблюдаемых отличий является воздействие ПЭП на депротонирование анионов $H_2PO_4^-$ при их попадании в объем анионообменной мембраны.

Ключевые слова: пульсирующее электрическое поле, электродиализ, фосфаты, электроконвекция

DOI: 10.31857/S2218117222060074

ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ (ЭД), является перспективным методом для извлечения анионов фосфорной кислоты из промышленных [1, 2] и животноводческих [3] стоков, а также из фильтратов мусорных полигонов [4]. Эти же анионы присутствуют в молочной сыворотке, деминерализация которой с применением ЭД стала уже коммерческой технологией [5]. Известно, что использование классического ЭД, когда процесс осуществляют при постоянном токе, зачастую приводит к генерации H^+ , OH^- ионов с участием фиксированных групп [6] и к фаулингу (засорению) ионообменных мембран (ИОМ) [7] органическими компонентами перерабатываемых жидких сред, а также к образованию органических и неорганических осадков на их поверхности. Эти явления приводят к деградации ИОМ, увеличивают энергозатраты и снижают производительность ЭД процессов [8, 9].

Для борьбы с такими нежелательными явлениями чаще всего используют реверсивный электродиализ (ЭДР) [10–12]. Этот метод известен с 70-х гг. прошлого века [12]. Он заключается в периодическом изменении направления электрического поля (переполосовке электродов) и одновременном изменении направления гидравлических потоков в ЭД аппарате. В этом случае камеры

концентрирования ЭДР становятся камерами обессоливания и наоборот. Такой прием способствует частичному или полному удалению осадков с поверхности ИОМ. В то же время применение ЭДР приводит к значительным потерям ценных целевых компонентов.

Ю.В. Карлин и В.Н. Кропотов [13] в 1995 г. предложили использовать в ЭД пульсирующее электрическое поле (ПЭП), в котором электрические импульсы постоянного тока чередуются с паузой, в течение которой ток равен нулю. Исследования последних лет позволяют заключить, что воздействие ПЭП в какой-то мере сходно с наблюдаемым в случае ЭДР. Во время паузы (когда ток равен нулю) обедненный и обогащенный диффузионные пограничные слои (ДПС) в растворе у поверхности ИОМ частично релаксируют (“размываются”). Приповерхностные концентрации электролитов со стороны обогащенного ДПС – уменьшаются, т.е. выходят из “опасной зоны”, в которой достигается локальное превышение произведения растворимости некоторых солей, вызывающее осадкообразование [14]. Приповерхностные концентрации электролитов со стороны обедненного ДПС увеличиваются, вызывая ослабление генерации H^+ , OH^- ионов на границе ИОМ/обедненный раствор. Локальные сдвиги рН у поверхности ИОМ по сравнению с объемом

раствора снижаются, что ведет к ослаблению электростатических взаимодействий некоторых отравляющих веществ, например, белков [15] с поверхностью ИОМ, а также к растворению некоторых (чувствительных к pH) осадков [9]. Кроме того, колебания приповерхностной концентрации электролитов создают электрическую неоднородность, которая способствует более быстрому (и более интенсивному), чем в случае непрерывного протекания электрического тока, развитию электроконвекции [16]. Последняя перемешивает обедненный раствор, обеспечивая дополнительную доставку целевого компонента к поверхности ИОМ и препятствуя осадкообразованию. Формирование и релаксация концентрационных профилей вблизи ИОМ является динамическим процессом. Поэтому соотношение длительности периодов импульса электрического поля и паузы (скважность), а также амплитуда этих импульсов во многом определяют количество переносимых зарядов, энергопотребление и эффективность противодействия фаулингу ИОМ [17–20].

Применение ПЭП не требует каких-либо изменений в режимах и направлении гидравлических потоков, что исключает потери целевого продукта и упрощает гидравлическую схему ЭД установок. Эти преимущества заставляют все большее количество исследователей применять ПЭП при ЭД многокомпонентных растворов для деминерализации молочной сыворотки, очистки воды от побочных продуктов в нефтегазовой промышленности и др. [21–23].

Заметим, что механизмы воздействия ПЭП на массоперенос и энергозатраты в основном исследовались применительно к растворам сильных электролитов [9, 24, 25]. Вместе с тем в последнее время появляется все больше исследований, согласно которым оптимальные параметры ПЭП во многом зависят от природы веществ, находящихся в перерабатываемом растворе. Например, Letau и соавторы показали [23], что при деминерализации сладкой молочной сыворотки высокочастотный режим ПЭП, в котором длительность импульса тока и паузы в цикле составляет 0.1 с – 0.1 с (5 Гц), препятствует осадкообразованию солей кальция и магния у поверхности катионообменной мембраны (КОМ) и требует почти такого же времени, включая продолжительность пауз между импульсами тока, что и режим непрерывного постоянного тока для достижения конечной скорости деминерализации 70%. Такой режим ПЭП был признан более предпочтительным по сравнению с режимом 1 с – 1 с, при котором электроконвективные вихри в растворе у поверхности КОМ успевали “рассосаться” в период паузы. В случае безреагентного подкисления казеинат содержащих растворов, осуществляемого ЭД с биполярными мембранами, режим ПЭП 10 с–50 с в комбинации с увеличением скорости прокачки ра-

бочего раствора обеспечивает минимальный фаулинг поверхности катионообменного слоя биполярной мембраны [26].

Несмотря на быстро возрастающее количество публикаций и расширение объектов исследований, открытым остается вопрос и об энергозатратах, требующихся для реализации ЭД в режиме ПЭП [27]. Некоторые исследователи считают, что применение ПЭП для достижения заданной деминерализации растворов приводит к снижению потребления энергии [28, 29] или, по крайней мере, остается на том же уровне [23], что и в случае классического ЭД. Согласно другим работам [30, 31] суммарные энергозатраты (и время, требующееся для деминерализации), значительно увеличиваются.

Заметим, что многие из перерабатываемых с применением ПЭП жидких сред (молочные сыворотки, бычий сывороточный альбумин, прошедшие предварительную обработку жидкие дижестаты (остатки после анаэробного сбраживания био-разлагаемого сырья) продуктов жизнедеятельности человека и животных [32–35]) содержат кислотные остатки фосфорной кислоты. Известно, что поведение фосфатов в системах с ионообменными мембранами в значительной мере отличается от поведения сильных электролитов [36, 37]. Вместе с тем воздействие ПЭП на массоперенос в растворах, которые содержат только соли фосфорной кислоты, пока никем не исследовалось.

Целью данной работы является изучение воздействия параметров ПЭП на средние за период значения плотностей тока при электродиализном обессоливании раствора дигидрофосфата натрия. Впервые для интерпретации полученных результатов привлечены экспериментальные данные по воздействию непрерывного электрического поля и ПЭП на степень развития электроконвекции, а также известные из предшествующих исследований сведения о механизмах переноса фосфатов в системах с анионообменными мембранами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Мембраны и растворы

Эксперименты были выполнены с использованием гетерогенной анионообменной мембраны МА-41П (ОАО Шекиноазот). Ее характеристики подробно описаны в [38]. Мембрана МА-41П выбрана, потому что она (а) обладает более высокой химической стабильностью в фосфат содержащих растворах по сравнению с гомогенными мембранами, например, АМХ или АМХ-Sb (Asotom, Япония) [39]; (б) высокая доля ее проводящей поверхности (0.26 в набухшем состоянии), способствуют развитию электроконвекции в растворах сильных электролитов (NaCl) [38]. В качестве вспомогательной использовалась гетерогенная катионообменная мембрана МА-41 (ОАО

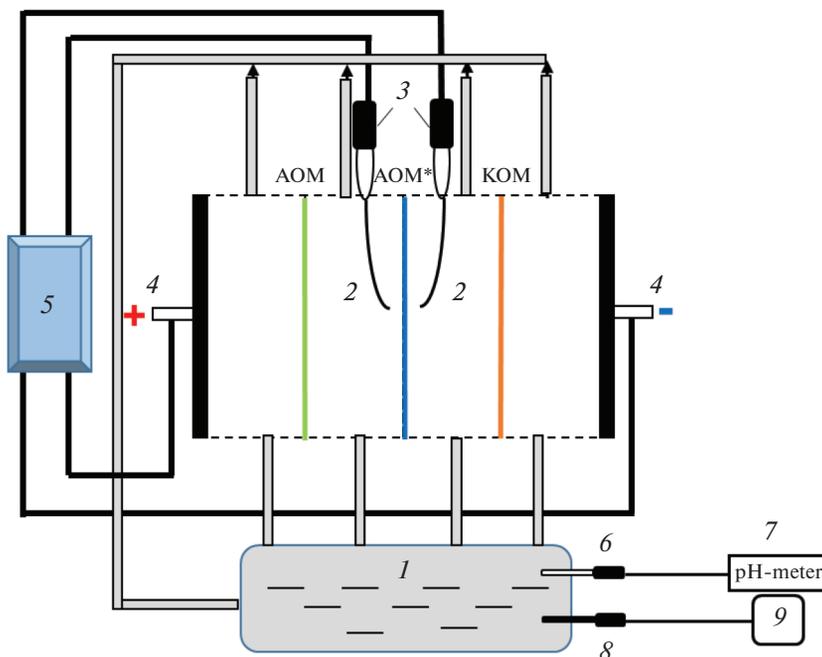


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения массообменных характеристик процесса электродиализного обессоливания 0.02 М раствора NaH_2PO_4 : АОМ* – исследуемая анионообменная мембрана; КОМ, АОМ – вспомогательные катионообменная (МК-40) и анионообменная (МА-41П) мембраны; 1 – емкость с исследуемым раствором; 2 – капилляры Луггина, соединенные с микроемкостями, в которые погружены измерительные Ag/AgCl электроды – 3; 4 – поляризующие платиновые электроды; 5 – электрохимический комплекс Autolab-100; 6 – комбинированный электрод (LE438), соединенный с pH-метром FER20 FiveEasy™ Plus (Mettler-Toledo) – 7; 8 – кондуктометрическая ячейка (LE703), соединенная с кондуктометром FER30 FiveEasy™ Plus (производитель Mettler-Toledo) – 9.

Щекиноазот). Ее характеристики подробно описаны в [40].

0.02 М растворы NaCl (рН 5.5) и NaH_2PO_4 (рН 4.4), готовили из кристаллических солей ч. д. а (производитель Вектон, Россия) и дистиллированной воды (электропроводность 1.0 ± 0.1 мкСм/см, рН 5.6).

2.2. Установка для исследования параметров ПЭП

Эксперименты проводили с использованием экспериментальной установки и проточной четырехкамерной ячейки (рис. 1), подробно описанных во многих статьях, например, в [41]. Принципиальная схема этой установки представлена на рис. 1. 0.02 М раствор NaH_2PO_4 прокачивали через все камеры лабораторной электродиализной ячейки со средней линейной скоростью, V , равной 0.4 см/с. Межмембранное расстояние, h , составляло 0.66 см. Длина пути обессоливания, L , была 2.0 см.

Объем растворов, циркулировавших через каждый тракт электродиализной ячейки равнялся 1000.0 см³. Электропроводность, рН и температуру этого раствора контролировали через равные промежутки времени с использованием комбинированного электрода (LE438), соединенного с pH-метром FER20 FiveEasy™ Plus (Mettler-Toledo), и кондуктометрической ячейки (LE703), соеди-

ненной с кондуктометром FER30 FiveEasy™ Plus (производитель Mettler-Toledo).

В случае получения вольтамперных характеристик (ВАХ) скорость развертки постоянного тока составляла 0.02 мА/с. Скачок потенциала регистрировали с использованием капилляров Луггина (5), соединенных с микроемкостями, в которые были помещены измерительные Ag/AgCl электроды (6). Расстояние от поверхности анионообменной мембраны (АОМ) до кончика капилляра Луггина составляло 0.08 см. Электрическое поле, непрерывное постоянное (НЭП) и пульсирующее (ПЭП), задавали с использованием поляризующих платиновых электродов, соединенных с электрохимическим комплексом Autolab-100 (производитель Metrohm Autolab BV, Нидерланды).

В случае НЭП плотность тока, i_{DC} , задавалась, а скачок потенциала, $\Delta\phi_{DC}$, равнялся измеряемому значению скачка потенциала между капиллярами Луггина в заданный момент времени. Плотность тока определяли как $i = I/S$, где I – задаваемая сила тока, S – площадь поляризуемой поверхности ИОМ. Пульсирующее электрическое поле представляло собой чередование периодов, каждый из которых состоял из импульса постоянного скачка потенциала длительностью T_{on} и паузы ($\Delta\phi = 0$) длительностью T_{off} . Частоту ПЭП определяли как, $f = 1/T$, где $T = T_{on} + T_{off}$ (рис. 2).

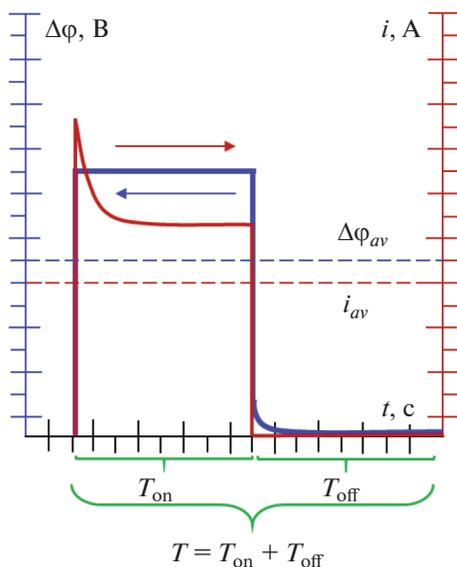


Рис. 2. Зависимость скачков потенциала и соответствующих им плотностей тока от времени в режиме ПЭП, когда задается скачок потенциала. Пунктирными линиями указаны средние за период значения $\Delta\varphi_{av}$ и i_{av} .

Значения коэффициента заполнения периода (скважность) ПЭП, α , находили как: $\alpha = T_{on}/T$. Среднее значение скачка потенциала при применении ПЭП определяли, как $\Delta\varphi_{av} = \Delta\varphi\alpha$, где $\Delta\varphi$ – это скачок потенциала, задаваемого в момент импульса электрического поля (в период T_{on}). Например, чтобы в режиме ПЭП ($\alpha = 1/2$) обеспечить среднее значение скачка потенциала $\Delta\varphi_{av} = \Delta\varphi_{DC} = 0.4$ В, задаваемое значение $\Delta\varphi$ должна равняться 0.8 В.

Диапазон параметров ПЭП (частоты от 0.01 до 20 Гц и скважности 3/4, 2/3, 1/2, 1/3 и 1/4) был аналогичен исследованному в работах [24, 25], выполненных в растворах NaCl.

Среднюю за период плотность тока для ПЭП с задаваемым значением $\Delta\varphi$ рассчитывали по формуле:

$$i_{av} = \frac{1}{T} \int_0^t i dt. \quad (1)$$

2.3. Визуализация электроконвективных течений

Для визуализации электроконвективных течений (ЭК) у поверхности анионообменной мембраны (АОМ) и параллельного получения хронопотенциограмм использовали экспериментальную установку, электродиализную ячейку и методику, описанную в [37]. Необходимость задания плотности тока и регистрации скачка потенциала была предопределена особенностями визуализации ЭК вихрей. Принципиальная схема этой установки и электродиализной ячейки аналогична представ-

ленной на рис. 1. Однако электродиализная ячейка имеет другие параметры: $h = 0.32$ см, $L = 0.53$ см, расстояние между исследуемой мембраной и кончиком капилляра Лuggина – 0.15 см. В 0.02 М растворы NaCl или NaH_2PO_4 , прокачиваемые со средней линейной скоростью 0.07 см/с через камеру обессоливания (КО) и камеру концентрирования (КК) добавлен 10 μM Родамина 6G (RG6), диаметр частиц которого равен 16 Å. Известно [42], что в нейтральных и кислых растворах, R6G диссоциирует, образуя анионы Cl^- и катионы R6G^+ . Последние флуоресцируют в диапазоне длин волн 540–630 нм, придавая раствору, обогащенному катионами R6G^+ (и Na^+) светло-серый цвет на видео, регистрируемых с использованием CMOS камеры оптического микроскопа SOPTOP CX40M. Раствор, в котором эти ионы отсутствуют, имеет черный цвет.

В этих экспериментах значения средней за период плотности тока определяли, как $i_{av} = i\alpha$, где i – это плотность тока, задаваемого в момент импульса электрического поля (в период T_{on}). Например, чтобы в режиме ПЭП ($\alpha = 1/2$) обеспечить среднее за период значение плотности тока $i_{av} = i_{DC} = 5$ А/см² задаваемое значение i должна равняться 10 А/см².

Среднее за период значение скачка потенциала находили по формуле:

$$\Delta\varphi_{av} = \frac{1}{T} \int_0^t \Delta\varphi dt. \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Вольтамперные характеристики и механизмы транспорта фосфатов

На рис. 3 представлена вольтамперная характеристика мембраны МА-41П в 0.02 М растворе NaH_2PO_4 . Штрихпунктирная линия – это плотность тока, равная значению предельного тока (i_{lim}^{Lev}), рассчитанному по уравнению Левека:

$$i_{lim}^{Lev} = \frac{FDC}{h(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} \right]. \quad (3)$$

Здесь F – постоянная Фарадея, D и t_1 – коэффициент диффузии электролита и электромиграционное число переноса противоиона в бесконечно разбавленном растворе, C – молярная концентрация электролита в растворе. Число переноса противоионов в мембране, T_1 , считалось равным единице.

Форма ВАХ является типичной для анионообменных мембран в растворах NaH_2PO_4 [39,41]. Кривая имеет слабо выраженное наклонное плато I (рис. 3б) в области i_{lim}^{Lev} . Оно соответствует достижению минимальных концентраций электролита в обедненном растворе, граничащем с МА-41П, и

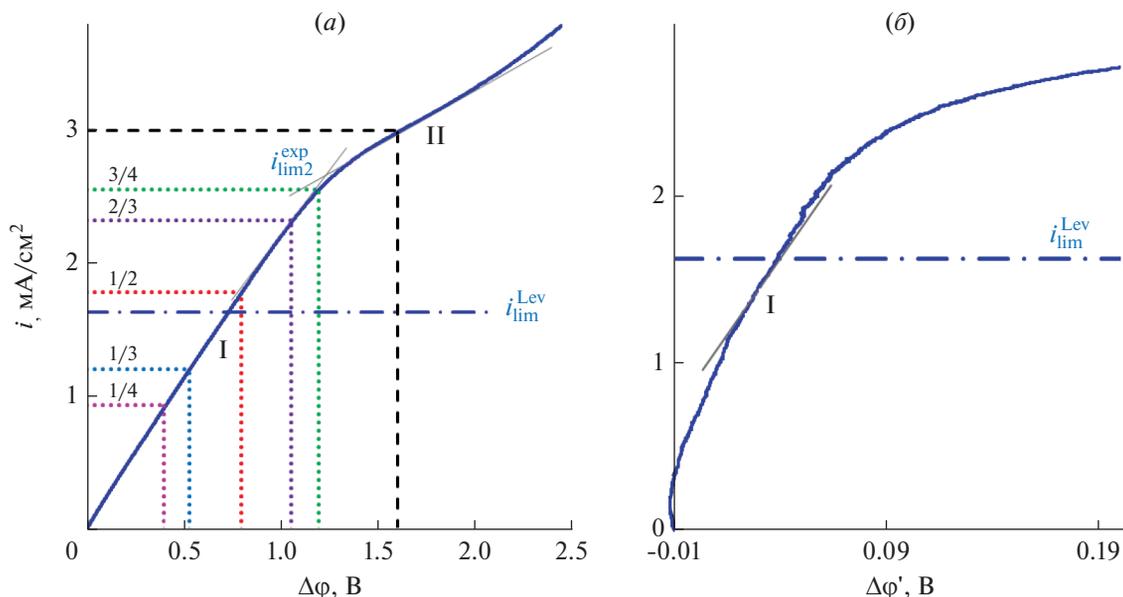


Рис. 3. Вольтамперная характеристика мембраны МА-41П в 0.02 М NaH_2PO_4 (а) и фрагмент той же кривой, из которой вычтена омическая составляющая скачка потенциала (б). Штрихпунктирная линия соответствует предельному току, $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1.62 \text{ mA/cm}^2$, рассчитанному по уравнению (5). Точечными линиями обозначены значения скачков потенциала $\Delta\phi_{DC}$ и соответствующих им плотностей токов, i_{DC} , с которыми сравниваются данные, полученные в режиме ПЭП при $\Delta\phi = \text{const} = 1.61 \text{ V}$ (обозначен пунктирной линией).

максимальному парциальному току анионов H_2PO_4^- в мембране [36]. Рост тока сверх $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ обусловлен частичным депротонированием анионов H_2PO_4^- , попадающих в МА-41П, результатом которого является превращение однозарядных анионов в двухзарядные анионы HPO_4^{2-} и доннановское исключение протонов в обедненный раствор. Механизм этого явления, которое для краткости далее обозначается термином “диссоциация кислоты” представлен на рис. 4б.

Хорошо выраженное плато II (рис. 3а) регистрируется примерно при двукратном превышении ($i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$). Оно соответствует ситуации, при которой подавляющее большинство анионов H_2PO_4^- уже подверглись депротонированию и переносятся через МА-41П в виде двухзарядных анионов. Поэтому дальнейшее увеличение скачка потенциала не вызывает заметного приращения плотности тока. Следующий за плато II заметный рост плотности тока в основном вызван генерацией H^+ , OH^- ионов на границе мембрана/раствор с участием фиксированных групп МА-41П [36], а также электроконвективным перемешиванием обедненного раствора. Как показано в работах [37, 43] электроконвекция в растворах NaH_2PO_4 развивается гораздо слабее по сравнению с растворами NaCl (рис. 4а).

Причиной ослабления ЭК в фосфат содержащих растворах является более существенное, чем в растворах NaCl , снижение области пространственного заряда (ОПЗ). Действительно, в растворах NaCl протоны, поступление которых от поверхности АОМ в обедненный раствор вызывает снижение ОПЗ, генерируются только благодаря диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны. В фосфатсодержащих растворах к этому механизму добавляется “диссоциация кислоты”. Знание этих различий в поведении мем-

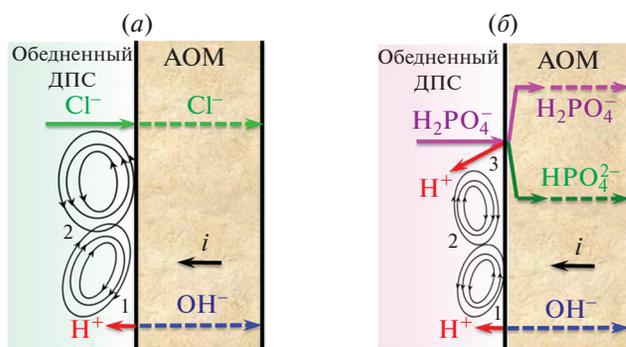


Рис. 4. Схема переноса анионов и генерации протонов в системах АОМ/раствор NaCl (а) или раствор NaH_2PO_4 (б). Цифрами обозначены: генерация H^+ , OH^- ионов с участием фиксированных групп АОМ (1); электроконвекция (2); генерация H^+ ионов благодаря депротонированию анионов фосфорной кислоты (“диссоциация кислоты”) (3). Пояснения в тексте. Адаптировано из [43].

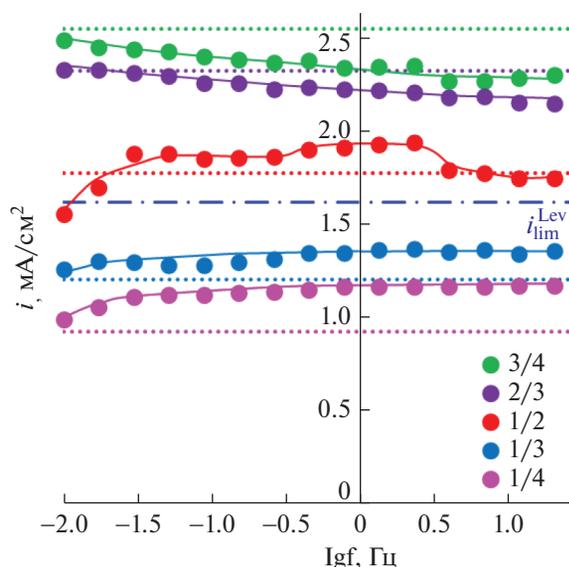


Рис. 5. Частотные зависимости значений средних за период ПЭП плотностей тока, полученные для мембраны МА-41П в 0.02 М растворе NaH_2PO_4 при скачке потенциала в момент импульса электрического поля $\Delta\phi = 1.61$ В. Маркеры соответствуют значениям i_{av} , полученным при скважностях 1/4 (розовый цвет); 1/3 (голубой цвет); 1/2 (красный цвет); 2/3 (фиолетовый цвет); 3/4 (зеленый цвет). Точечные линии тех же цветов — это плотности тока для каждой из скважностей ПЭП (табл. 1), которые соответствуют значениям $\Delta\phi_{DC}$ на ВАХ (режим НЭП), равных $\Delta\phi_{av}$. Штрихпунктирная линия — предельный ток, рассчитанный по уравнению (3). Пояснения в тексте.

бренных систем в растворах сильных электролитов (NaCl) и амфолитов (анионы фосфорной кислоты) позволяет объяснить экспериментальные результаты, представленные на рис. 5–8.

3.2. Пульсирующее электрическое поле: $\Delta\phi = const$ ($i = const$)

Рисунок 5 демонстрирует зависимости средних за период значений плотностей тока от частоты

накладываемого ПЭП, полученные для мембраны МА-41П в 0.02 М растворе NaH_2PO_4 при фиксированных значениях скачка потенциала в момент импульса электрического поля, $\Delta\phi = 1.61$ В, но разных величинах скважностей периода. Соответствующие им значения $\Delta\phi_{av}$ при исследованных величинах скважностей суммированы в табл. 1. В случае скважностей 1/4 и 1/3 плотности тока, отвечающие $\Delta\phi_{av} = \Delta\phi_{DC}$ на ВАХ (рис. 2), находятся в области допредельных токов ($i < i_{lim}^{Lev}$). При $\alpha = 1/2$ эта плотность тока немногим превышает i_{lim}^{Lev} . Для значений скважностей 2/3 и 3/4 — это область плотностей токов $i_{lim}^{Lev} \ll i < i_{lim}^{exp}$.

На первый взгляд представленные на рис. 5 зависимости в целом подчиняются закономерностям, известным для растворов сильных электролитов, например, NaCl [44]. Значения i_{av} растут с увеличением T_{on} , т.е. в ряду $1/4 < 1/3 < 1/2 < 2/3 < 3/4$. При скважностях 1/4 и 1/3 значения i_{av} растут в области низких частот, но при более высоких частотах ($f > 0.5-0.8$) достигают максимума и перестают существенно зависеть от частоты. При скважностях 2/3 и 3/4 средняя за период плотность тока принимает максимальное значение в области малых частот и становится минимальной в области больших частот. Скважность $\alpha = 1/2$, по-видимому, является переходным вариантом: максимальные значения i_{av} наблюдаются в области средних частот $0.45 < f < 2.3$.

Такой вид зависимостей $i_{av}(f, \alpha)$, согласно исследованию Ибла [45], определяется природой воздействия ПЭП на обедненный диффузионный пограничный слой (ДПС). Его можно условно разделить на две зоны. Зона ДПС, граничащая с объемом раствора, является стационарной, в то время как зона у поверхности мембраны является осциллирующей. В момент импульса электрического поля концентрация электролита в осциллирующей зоне существенно снижается. Во время паузы имеет место частичная релаксация концентраци-

Таблица 1. Средние значения скачка потенциала за период ПЭП при исследованных скважностях и соответствующие им значения постоянного тока на ВАХ (рис. 3), достигаемые при скачке потенциала 1.61 В в момент импульса электрического поля

α	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4
$\Delta\phi_{av}, B$	0.40	0.53	0.80	1.06	1.20
i_{DC}	0.94	1.21	1.79	2.33	2.56
i_{av}^{max}	1.18	1.37	1.93	2.33	2.49
i_{av}^{max}/i_{DC}	1.25	1.13	1.08	1.00	0.97
i_{av}^{min}	0.99	1.26	1.56	1.88	2.27
i_{av}^{min}/i_{DC}	1.05	1.04	0.87	0.80	0.89

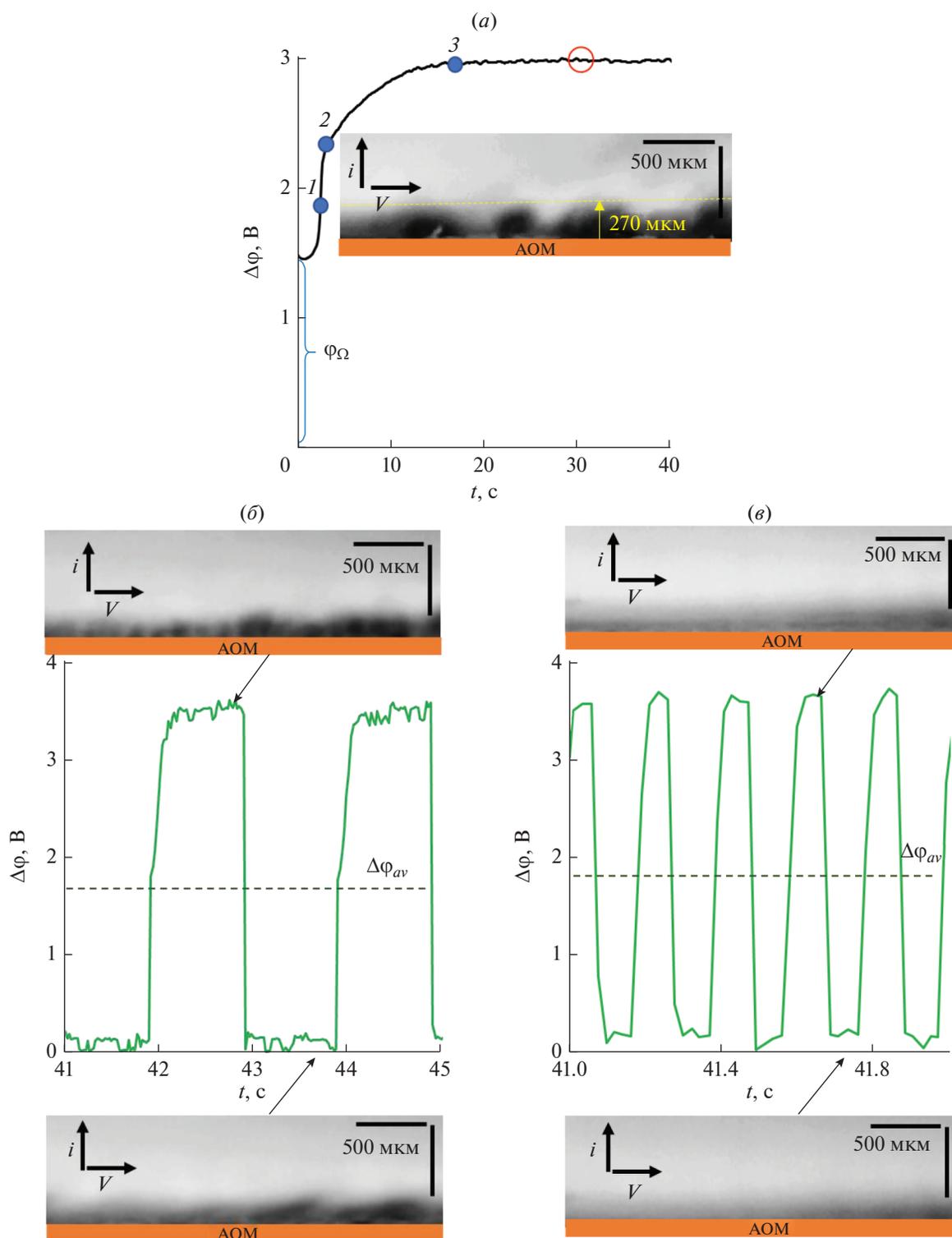


Рис. 6. Хронопотенциограммы и визуализация ЭК вихревых структур в обедненном растворе у поверхности мембраны АМХ, полученные в режиме НЭП (а), а также в режиме ПЭП при $\alpha = 1/2, f = 0.5$ Гц (б) и $\alpha = 1/2, f = 5.0$ Гц (в). Исследования выполнены в 0.02 М растворе NaCl при плотности тока в момент импульса электрического поля 10.11 mA/cm^2 ($i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 3.0$); $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 3.39 \text{ mA/cm}^2$ рассчитан по уравнению (3).

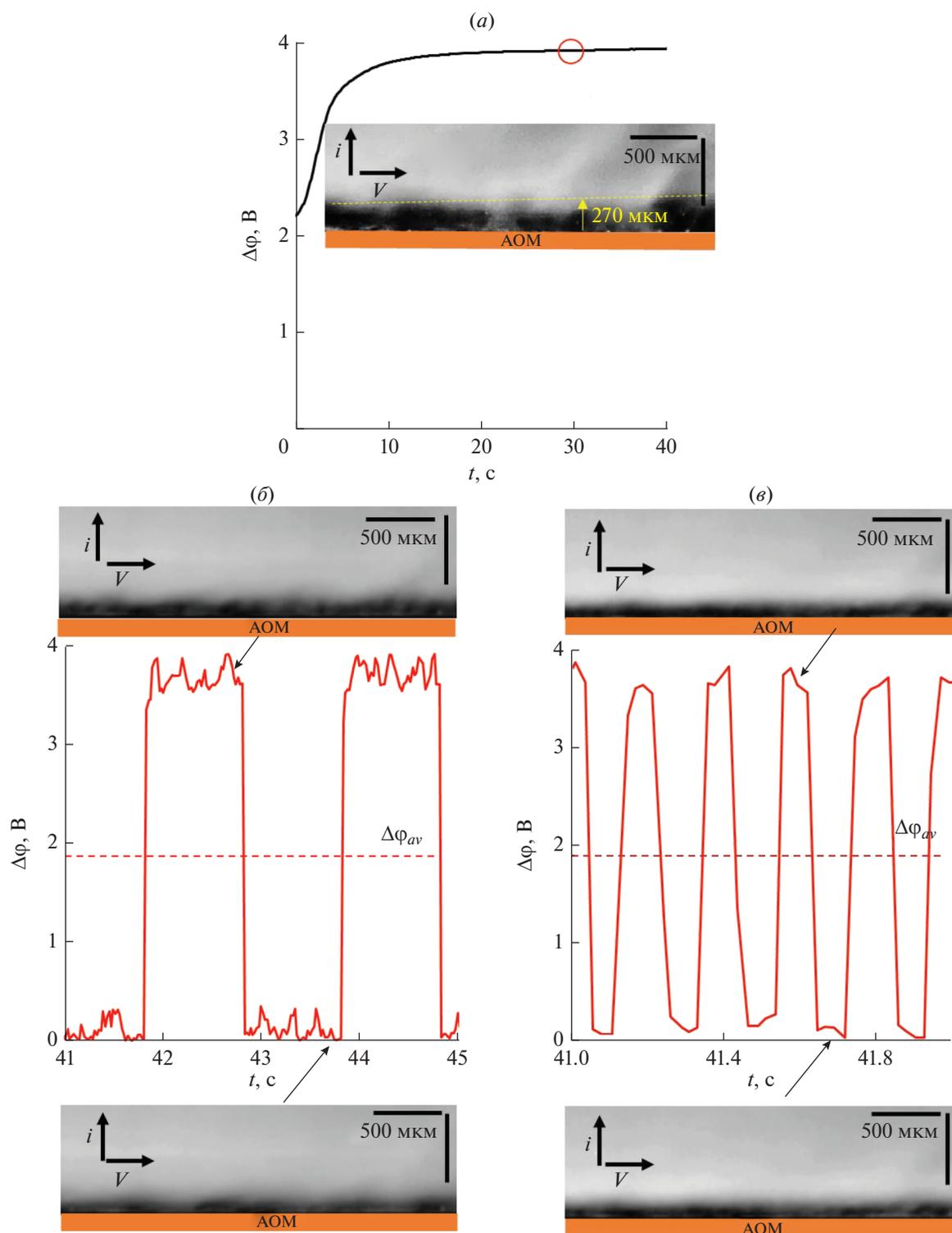


Рис. 7. Хронопотенциограммы и визуализация ЭК вихревых структур в обедненном растворе у поверхности мембраны АМХ, полученные в режиме НЭП (а), а также в режиме ПЭП при $\alpha = 1/2, f = 0.5$ Гц (б) и $\alpha = 1/2, f = 5.0$ Гц (в). Исследования выполнены в 0.02 М растворе NaH_2PO_4 при плотности тока в момент импульса электрического поля 10.11 mA/cm^2 ($i/V_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 5.5$); $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1.85 \text{ mA/cm}^2$, рассчитан по уравнению (3).

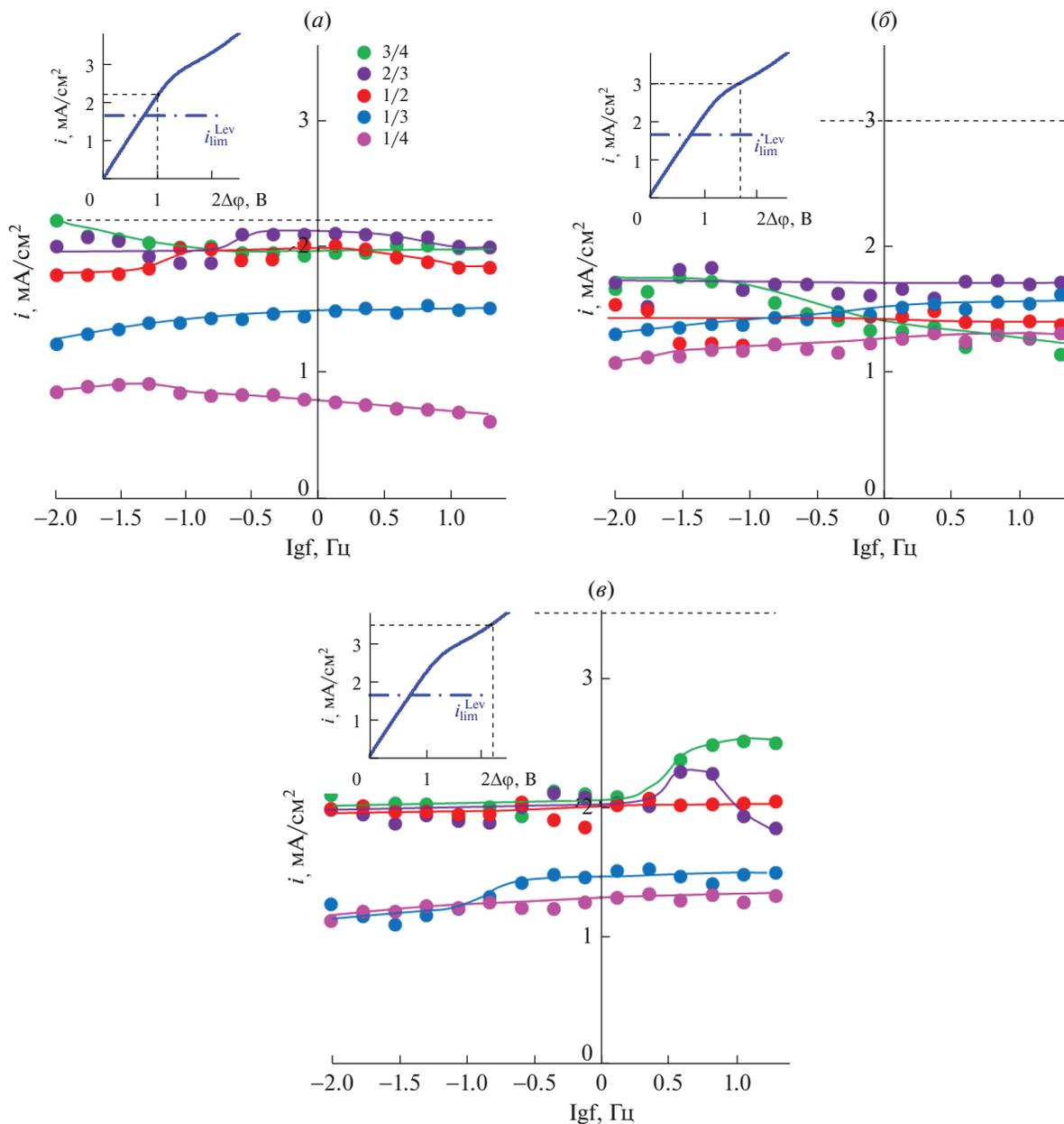


Рис. 8. Частотные зависимости средних за период ПЭП значений плотностей тока, полученные для мембраны МА-41П в 0.02 М растворе NaH_2PO_4 при средних за период скачках потенциала 1.00 В (а), 1.60 В (б) и 2.19 В (е). Эти значения соответствуют токам $i_{DC} = 1.36i_{lim}^{Lev}$ (а), $1.85i_{lim}^{Lev}$ (б) и $2.16i_{lim}^{Lev}$ (е), которые обозначены пунктирной линией черного цвета. Процедура определения этих токов на ВАХ показана на вкладках. Цифры у маркеров обозначают скважность периода. Пояснения в тексте.

онного профиля, которая приводит к существенному снижению сопротивления примембранного раствора. В начале следующего периода ПЭП $\Delta\phi$ прикладывается к системе с более низким сопротивлением, чем в случае НЭП. Поэтому достигаемое значение i_{av} превышает i_{DC} при $\Delta\phi_{av} = \Delta\phi_{DC}$. Средний за период ПЭП выигрыш в скорости массопереноса по сравнению с НЭП обусловлен высоким вкладом электромиграционного пере-

носа при повторном задании $\Delta\phi$. Ширина осциллирующей зоны обедненного ДПС и степень его релаксации растут с увеличением T_{off} , которая определяет значения f и α (рис. 2). Верхний предел i_{av} (скорости массопереноса) достигается, когда толщина осциллирующей зоны ДПС становится пренебрежимо малой по сравнению с его полной толщиной. Нижний предел i_{av} достигается, когда период колебаний осциллирующей зо-

ны оказывается много больше времени релаксации концентрационного профиля [24].

Следует заметить, что превышение i_{av} над i_{DC} (более значительное в области $i_{av} \ll i_{lim}^{Lev}$ и менее существенное при i_{av} близких к i_{lim}^{Lev}) является характерным и в случае раствора NaCl [44], и в случае раствора NaH_2PO_4 (рис. 5). Различия в поведении этих систем возникают, если $i_{av} \gg i_{lim}^{Lev}$. Действительно, в растворе NaCl (мембрана Nafion-117) [43] удается достичь максимального (до 33%) прироста i_{av} над i_{DC} по сравнению с допредельными токовыми режимами, если $\alpha = 1/2$; при $\alpha > 1/2$ максимальные и минимальные значения i_{av} всегда превышают i_{DC} или близки к нему. В растворе NaH_2PO_4 (рис. 5) $i_{av}^{max}/i_{DC \approx 1} > 1$, а $i_{av}^{min} < i_{DC}$ (табл. 1).

Чтобы понять причины наблюдаемых различий, сравним параметры ЭК вихрей, получаемых в режимах НЭП и ПЭП в растворах NaCl (рис. 6) и NaH_2PO_4 (рис. 7) при одинаковой задаваемой плотности тока в момент импульса электрического поля, равной 0.65 mA/cm^2 . Как было показано в предшествующих исследованиях [1, 43], при таком токе в режиме НЭП ЭК вихри отчетливо визуализируются в обеих исследуемых системах. В случае ПЭП частоты 0.5 и 5 Гц при $\alpha = 1/2$ обеспечивают оптимальное увеличение выходов по току сильных электролитов при сохранении тех же энергзатрат, что и в режиме НЭП [17, 23].

Закономерности развития ЭК в системах ионообменная мембрана/раствор сильного электролита хорошо изучены. Результаты этих исследований обобщены в нескольких обзорах, например, в [46]. Наибольшее воздействие на распределение концентраций электролита в обедненном растворе у поверхности мембраны оказывает неравновесная ЭК, которую называют электроконвекцией Рубинштейна–Зальцмана. Она характеризуется образованием кластеров крупных вихрей и развивается при $i > i_{lim}^{Lev}$ в пороговом режиме после снижения концентрации электролита в примембранном растворе до минимальных значений. Причем, зона примембранного раствора, перемешиваемая ЭК вихрями расширяется с увеличением i/i_{lim}^{Lev} .

Благоприятные для старта ЭК значения скачка потенциала в режиме НЭП достигаются в точке 2 хронопотенциограммы, ХП, (рис. 6а) после включения тока [42]. Однако максимальные (для заданного тока) размеры вихрей формируются только в точке 3 (то есть примерно через 24 с с момента включения тока), обеспечивая стационарные значения регистрируемого на ХП скачка потенциала. О наличии этих вихрей свидетельствуют осцилляции $\Delta\phi$ на ХП, а также каплевидные темные области на кадрах видео. Согласно расчетам, выпол-

ненным с использованием 2D модели [1, 42], эти наиболее затемненные каплеобразные области характеризуются наименьшей скоростью вращения ЭК вихрей и поэтому являются наиболее обессоленными.

Из результатов математического моделирования [16] следует, что в случае ПЭП после выключения тока кластеры крупных ЭК вихрей быстро (в течение 0.02 с) затухают, потому что исчезает движущая сила – электрическое поле. Однако остаточные слабые вихри продолжают существовать достаточно длительное время благодаря сохранению электроосмотических потоков жидкости. Эти потоки обусловлены неравномерным распределением концентрации противоионов внутри двойного электрического слоя на границе АОМ/раствор. В результате неравномерное распределение объемной электрической силы подпитывает ЭК вихри [16].

Время релаксации концентрационного поля может составлять несколько секунд. Поэтому подпитка ЭК вихрей химической энергией этого неоднородного электрического поля может длиться достаточно долго. После наложения следующего импульса электрического поля после паузы ЭК может восстановиться значительно быстрее, чем после включения тока в режиме НЭП. Причиной является неоднородность остаточного поля концентраций, которая усиливает тангенциальную составляющую электрического поля, то есть действует аналогично электрической неоднородности поверхности мембраны [47]. Действительно, в случае $f = 0.5 \text{ Гц}$ и $\alpha = 1/2$ ($T_{on} = 1 \text{ с}$, $T_{off} = 1 \text{ с}$) через тот же интервал времени с момента начала эксперимента, как и в случае НЭП (рис. 6а) осцилляции $\Delta\phi$ на ХП появляются уже через 0.2 с после включения тока и не исчезают в течение паузы (рис. 6б). Вместе с тем размеры кластеров вихрей (вернее их наиболее обессоленной части) в момент включения тока оказываются меньше, а значение $\Delta\phi$ – выше по сравнению с режимом НЭП. По-видимому, за столь короткое время отдельные ЭК вихри не успевают объединиться в более крупные кластеры. К завершению паузы обедненный ДПС не релаксирует полностью: толщина зоны с неоднородным распределением концентраций электролита у поверхности АОМ оказывается сопоставимой с толщиной обедненного ДПС в момент импульса тока.

Увеличение частоты до значения 5 Гц ($T_{on} = 0.1 \text{ с}$, $T_{off} = 0.1 \text{ с}$), то есть на порядок (рис. 6в), позволяет сохранить примерно те же значения $\Delta\phi$, что и в случае, представленном на рис. 6б. Однако, распределение концентраций NaCl в обедненном ДПС в момент импульса и в момент паузы является более равномерным по сравнению с рис. 6а, 6б. По-видимому, с одной стороны, быстрая смена импульсов тока и пауз не позволяет сформироваться обессоленному ядру кластеров вихрей. С другой

Таблица 2. Значения скачков потенциала в момент импульса электрического тока, $\Delta\phi$, обеспечивающих достижение исследованных величин $\Delta\phi_{av}$ и α

$\Delta\phi_{av}$, В	α				
	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4
1.00	4.00	3.00	2.00	1.50	1.33
1.60	6.44	4.83	3.22	2.41	2.15
2.19	8.76	6.57	4.38	3.29	2.92

стороны, релаксация обедненного ДПС находится на начальной стадии, поэтому $\Delta\phi$ в момент паузы не достигают нулевых значений (рис. 6в).

Следует подчеркнуть, что задаваемая плотность тока в момент импульса составляет $3.0i_{lim}^{Lev}$ (NaCl) и $5.5i_{lim}^{Lev}$ (NaH_2PO_4). Несмотря на значительное превышение i/i_{lim}^{Lev} размеры вихрей в системе с раствором NaH_2PO_4 оказываются меньше (рис. 7а) а интенсивность их окраски глубже по сравнению с раствором NaCl. Эта разница обусловлена более интенсивным поступлением протонов от мембраны в обедненный раствор NaH_2PO_4 . Действительно, в случае NaCl (рис. 4а) источником этих протонов является генерация H^+ , OH^- ионов с участием фиксированных групп, тогда как в растворах NaH_2PO_4 к этому механизму присоединяется механизм “диссоциации кислоты” (рис. 4б). Катионы H^+ , поступающие в примембранный раствор, уменьшают (по абсолютной величине) плотность объемного электрического заряда, знак которого изначально формируют противоионы H_2PO_4^- .

Условия для развития ЭК ухудшаются; вихри вращаются медленнее, а раствор в их ядре обессоливается сильнее по сравнению с NaCl. Меньшая подвижность анионов H_2PO_4^- по сравнению с анионами Cl^- является причиной более высокого сопротивления раствора NaH_2PO_4 по сравнению с NaCl. Это обстоятельство обеспечивает более значительный омический скачок потенциала (ϕ_{Ω}) в момент включения тока, а также более медленную релаксацию обедненного ДПС во время паузы (рис. 6, 7). В пользу последнего обстоятельства свидетельствуют более быстрое появление осцилляций $\Delta\phi$ и ЭК вихрей в момент включения тока (которое регистрируется на видео); более значительные осцилляции скачка потенциала и более интенсивная окраска примембранного раствора NaH_2PO_4 во время паузы. В остальном закономерности развития электроконвекции в обеих исследованных системах являются сходными.

Более слабое развитие ЭК в момент импульса тока (скачка потенциала) может быть причиной менее существенного приращения i_{av} по сравнению с i_{DC} в растворах NaH_2PO_4 по сравнению с

NaCl, наблюдаемого при скважностях 1/4, 1/3 и 1/2 (рис. 7). Однако, природа снижения i_{av} по сравнению с i_{DC} при $\alpha = 2/3$ и 3/4 остается не вполне понятной. Чтобы объяснить наблюдаемый ход кривых, необходимо принять во внимание, что в режиме ПЭП увеличение примембранной концентрации NaH_2PO_4 благодаря облегчению развития ЭК и/или частичной релаксации обедненного слоя должно способствовать росту i_{av} (как и в случае сильных электролитов). Вместе с тем подавление превращения анионов H_2PO_4^- в двухзарядные анионы HPO_4^{2-} (рис. 4б), напротив, может способствовать снижению i_{av} по сравнению с i_{DC} . Причем такое снижение можно расценивать как положительный эффект от применения ПЭП, потому что его результатом может стать рост выхода по току по целевому компоненту – фосфору [36]. Действительно, один атом фосфора содержится в любом анионе фосфорной кислоты. Поэтому превращение всех однозарядных анионов в двухзарядные увеличит регистрируемый ток в 2 раза, при этом полезный массоперенос останется неизменным. По-видимому, наблюдаемые нами закономерности воздействия ПЭП на частотные зависимости средних за период плотностей тока (рис. 5) являются результирующей этих двух разнонаправленных факторов. Причем, именно повышение концентрации NaH_2PO_4 у поверхности АОМ благодаря развитию ЭК, вероятно, способствует сдерживанию превращения однозарядных анионов фосфорной кислоты в двухзарядные. Этот фактор должен в большей степени проявляться при высоких значениях скачков потенциала (плотностей тока) в момент импульса электрического поля. В следующем разделе представлены результаты исследования именно таких интенсивных токовых режимов.

3.3. Пульсирующее электрическое поле в интенсивных токовых режимах: $\Delta\phi_{av} = const$

На рис. 8 показаны зависимости средних за период значений плотностей тока от частоты накладываемого ПЭП, полученные для мембраны МА-41П в 0.02 М растворе NaH_2PO_4 при средних за период скачках потенциала, $\Delta\phi_{av}$, равных 1.00,

1.60 и 2.19 В. Соответствующие им значения $\Delta\phi$, при исследованных величинах скажностей периодов ПЭП суммированы в табл. 2.

Как видно из рис. 8а, описывающего случай $\Delta\phi_{av} = 1.0 \text{ В}$ ($i_{lim}^{Lev} < i_{DC} < i_{lim2}^{exp}$), ход частотных зависимостей средней за период плотности тока имеет следующий вид. При $\alpha = 1/4$ значение i_{av} в режиме ПЭП растет с увеличением частоты и достигает максимума, равного $0.4i_{DC}$, при $f \approx 0.05 \text{ Гц}$ ($T \approx 16 \text{ с}$). Увеличение α до $1/3$ приводит к росту численных значений средних за период плотностей тока и к изменению хода кривой: i_{av} медленно нарастает с увеличением частоты ПЭП и достигает постоянных значений, равных $0.68i_{DC}$, при $f \approx 0.36 \text{ Гц}$ ($T \approx 0.7 \text{ с}$). Увеличение α до $1/2$ и $2/3$ сопровождается дальнейшим ростом i_{av} , причем максимальные значения, равные $(0.9-0.95)i_{DC}$ наблюдаются в диапазоне частот $0.2-2.0 \text{ Гц}$ ($5 > T > 0.5 \text{ с}$). Использование $\alpha = 3/4$ дает примерно те же i_{av} , что и в случае скажностей $1/2$ и $2/3$, однако максимальные значения средней за период плотности тока достигаются при самой низкой из исследованных частот ($f = 0.01 \text{ Гц}$, $T = 100 \text{ с}$), затем немного снижаются и перестают изменяться при $f > -0.25 \text{ Гц}$ ($T < 4 \text{ с}$).

При $\Delta\phi_{av} = 1.6 \text{ В}$ ($i_{DC} \approx i_{lim2}^{exp}$), рост i_{av} при увеличении скажности периода ПЭП сохраняется (рис. 8б). Однако, значения всех средних за период плотностей тока находятся в интервале от $(0.43$ до $0.56) i_{DC}$ и демонстрируют слабую зависимость от частоты ПЭП. Исключение составляет только кривая для $\alpha = 3/4$, которая характеризуется небольшим снижением i_{av} при $f > 0.05 \text{ Гц}$ ($T < 20 \text{ с}$). Если же $\Delta\phi_{av} = 2.19 \text{ В}$ ($i_{DC} > i_{lim2}^{exp}$), эти кривые делятся на две группы (рис. 8в). Одна из них ($\alpha = 1/4$ и $\alpha = 1/3$) соответствует средним за период плотностям токов $0.38 < i_{av}/i_{DC} < 0.42$, другая ($1/2 < \alpha < 3/4$) локализована в окрестностях $i_{av} \approx 0.58i_{DC}$. Рост i_{av} с увеличением частоты наблюдается только в случае $\alpha = 1/3$ при $f > 0.15 \text{ Гц}$ ($T < 6.7 \text{ с}$), а также $\alpha = 2/3$ и $\alpha = 3/4$ при $f > 2.3 \text{ Гц}$ ($T < 0.4 \text{ с}$).

Таким образом, во всех представленных на рис. 8 случаях выполняется тенденция, характерная и для сильных электролитов [43]: в целом, i_{av} растет с увеличением α . Вместе с тем, явления, связанные с протонированием-депротонированием частиц фосфорной кислоты в растворе и объеме мембраны, вносят свои коррективы в ход получаемых зависимостей.

При $\Delta\phi_{av} = 1.00 \text{ В}$ (рис. 8а) высокие значения скачка потенциала в момент импульса электрического поля, характерные для $\alpha = 1/4$ и $\alpha = 1/3$ (табл. 2) вызывают развитие электроконвекции [37], увеличивающей плотность тока в момент им-

пульса электрического тока. По-видимому, максимум на кривой $\alpha = 1/4$ (рис. 8а) соответствует частотам, при которых электроконвекция в момент импульса развивается в полной мере и ЭК вихри не успевают рассосаться в момент паузы. При более высоких частотах ЭК не успевает развиваться до такой степени, чтобы обеспечить низкое сопротивление примембранного раствора в момент паузы. Следует заметить, что для высоких значений скачков потенциала в момент импульса тока ($\Delta\phi = 4.0$ при $\alpha = 1/4$) характерна интенсивная генерация H^+ , OH^- ионов с участием фиксированных групп, результатом которой является превращение анионов H_2PO_4^- в PO_4^{3-} в режиме НЭП [36, 41]. В том случае, если в режиме ПЭП удастся ослабить это явление, можно ожидать, что отношение i_{av}/i_{DC} станет меньше 0.5, что и наблюдается в эксперименте.

Снижение $\Delta\phi$ при $\alpha = 1/3$ приводит к сокращению T_{off} , в течение которого идет релаксация обедненного ДПС. Поэтому в этом случае побеждает другая известная для сильных электролитов тенденция, а именно, рост i_{av} с увеличением f [43]. Разница заключается в том, что отношение i_{av}/i_{DC} в случае раствора NaH_2PO_4 оказывается ниже по сравнению с раствором NaCl . Мы предполагаем, что в паузах между импульсами электрического поля уменьшается движущая сила, способствующая переносу протонов из объема мембраны в обедненный ДПС. Результатом этого снижения является ослабление превращения однозарядных анионов фосфорной кислоты в двухзарядные и, соответственно, уменьшение регистрируемой плотности тока. При скажностях $1/2$, $2/3$ и $3/4$ значения $\Delta\phi$ оказываются недостаточными для формирования крупных ЭК вихрей [37, 41]. Поэтому максимумы на кривых $\alpha = 1/2$ и $\alpha = 2/3$, скорее всего, обусловлены конкурированием тенденций 1 (в области малых частот i_{av} растет с увеличением α [44]) и 2 (в области больших частот i_{av} растет с уменьшением α [44]). В случае $\alpha = 3/4$ доминирует тенденция 1. Сокращение T_{off} уменьшает время, в течение которого ослабляется исключение протонов из объема АОМ. Поэтому при скажностях $1/2$, $2/3$ и $3/4$ значения i_{av} мало отличаются от значений i_{DC} .

Слабое влияние частот и скажностей периодов ПЭП на значения i_{av} при $\Delta\phi_{av} = 1.68 \text{ В}$ (рис. 8б) можно объяснить тем, что при достигаемых в момент импульса значениях $\Delta\phi$ (табл. 2) конкуренция описанных выше явлений в основном приводит к ослаблению трансформации однозарядных анионов фосфорной кислоты в трехзарядные.

При увеличении $\Delta\phi_{av}$ до значения 2.19 В при $\alpha = 1/4$ и $\alpha = 1/3$ доминирует ослабление превращения анионов фосфорной кислоты в трехзарядную форму в объеме мембраны. В случае скаж-

ностей $1/2$, $2/3$ и $3/4$ росту i_{av} способствует формирование кластеров крупных ЭК вихрей при наложении более длительного, чем при $\alpha = 1/4$ и $\alpha = 1/3$, импульса электрического поля.

Заметим, что представленная нами интерпретация хода частотных зависимостей i_{av} в режимах ПЭП основываются на проведенных ранее исследованиях, но все же являются гипотезой. Для проверки этой гипотезы требуется осуществить математическое моделирование изучаемых процессов, а также провести эксперименты по электродиализному обессоливанию растворов NaH_2PO_4 и сравнить массообменные характеристики электродиализа в режимах НЭП и ПЭП. Эти исследования планируется выполнить в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что закономерности воздействия пульсирующего электрического поля (ПЭП) на систему АОМ/раствор NaH_2PO_4 в целом аналогичны полученным ранее для случая растворов сильных электролитов, в частности, NaCl . При постоянной величине задаваемого в момент импульса ПЭП скачка потенциала ($\Delta\varphi$) значения средней за период плотности тока (i_{av}) растут с увеличением $T_{он}$, т.е. в ряду $1/4 < 1/3 < 1/2 < 2/3 < 3/4$. При скважностях $1/4$ и $1/3$ i_{av} растет в области низких частот и остается практически неизменным при более высоких частотах ($f > 0.5-0.8$). При скважностях $2/3$ и $3/4$ средняя за период плотность тока принимает максимальное значение в области малых частот и становится минимальной в области больших частот. Скважность $\alpha = 1/2$, по-видимому, является переходным вариантом: максимальные значения i_{av} наблюдаются в области средних частот: $0.45 < f < 2.3$. Такой вид зависимостей $i_{av}(f, \alpha)$ определяется существенным снижением сопротивления примембранного раствора благодаря частичной релаксации концентрационного профиля в момент паузы по сравнению с достигаемому в период импульса. В начале следующего периода ПЭП электрическое поле прикладывается к системе с более низким сопротивлением, чем в случае непрерывного постоянного электрического поля (НЭП). Поэтому достигаемое значение i_{av} превышает i_{DC} , если $i_{av} \leq i_{lim}^{Lev}$. Вместе с тем, в случае раствора NaCl удается достичь значительно большего прироста i_{av} над i_{DC} по сравнению с раствором NaH_2PO_4 .

При $i_{av} \gg i_{lim}^{Lev}$, в системе АОМ/раствор NaH_2PO_4 значения i_{DC} всегда превышают i_{av} . Результаты визуализации электроконвективных течений в обедненном растворе у поверхности АОМ в режимах НЭП и ПЭП позволяют заключить, что наблюда-

емая разница в поведении мембранных систем обусловлена ослаблением электроконвекции в фосфат содержащих растворах по сравнению с растворами NaCl . Высказана гипотеза, согласно которой еще одной причиной наблюдаемых отличий является воздействие ПЭП на депротонирование анионов H_2PO_4^- при их попадании в объем анионообменной мембраны. Это полезное для увеличения выходов по току явление может приводить к уменьшению регистрируемых значений i_{av} . Проверку этой гипотезы планируется выполнить в дальнейших исследованиях, сравнив степени электродиализного обессоливания растворов NaCl и NaH_2PO_4 в режимах НЭП и ПЭП.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rotta E.H., Bitencourt C.S., Marder L., Bernardes A.M. // J. Memb. Sci. 2019. V. 573. P. 293–300.
2. Melnikov S., Loza S., Sharafan M., Zabolotskiy V. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 157. P. 179–191.
3. Wang X., Zhang X., Wang Y., Du Y., Feng H., Xu T. // J. Memb. Sci. 2015. V. 490. P. 65–71.
4. Oliveira V., Dias-Ferreira C., González-García I., Labrincha J., Horta C., García-González M.C. // Waste Manag. 2021. V. 125. P. 293–302.
5. Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L. // Membranes. 2020. V. 10. № 1. P. 14.
6. Tanaka Y., Senō M. // J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1986. V. 82. № 7. P. 2065–2077.
7. Cifuentes-Araya N., Pourcelly G., Bazinet L. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 361. № 1. P. 79–89.
8. Malek P., Ortiz J.M., Richards B.S., Schäfer A.I. // J. Membr. Sci. 2013. V. 435. P. 99–109.
9. Mikhaylin S., Nikonenko V., Pourcelly G., Bazinet L. // J. Membr. Sci. 2014. V. 468. P. 389–399.
10. Lee H.J., Moon S.H. // Korean J. Chem. Eng. 2004. V. 21. № 3. P. 629–634.
11. Shi L., Xie S., Hu Z., Wu G., Morrison L., Croot P., Hu H. // J. Memb. Sci. 2019. V. 573. P. 560–569.
12. Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A. // Chem. Eng. 2020. V. 380. № 122231.
13. Karlin Yu.V., Kropotov V.N. // Russ. J. Electrochem. 1995. V. 31. № 5. P. 472.
14. Zhao D., Lee L.Y., Ong S.L., Chowdhury P., Siah K.B., Ng H.Y. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 213. P. 339–347.
15. Bazinet L., Geoffroy T.R. // Membranes. 2020. V. 10. P. 1–72.
16. Uzdanova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Nikonenko V.V. // Electrochem. Commun. 2015. V. 51. P. 1–5.
17. Lemay N., Mikhaylin S., Bazinet L. // Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 2019. V. 52. P. 221–231.
18. Gonzalez-Vogel A., Rojas O.J. // Desalination 2020. P. 474. P. 114190.
19. Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L. // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 797.

20. *De Jaegher B., De Schepper W., Verliefe A., Nopens I.A.* // J. Memb. Sci. 2022. V. 642. P. 119975.
21. *Merkel A., Ashrafi A.M.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 20. № 8. P. 1918.
22. *Sosa-Fernandez P.A., Post J.W., Ramdhan M.S., Leermakers F.A.M., Bruning H., Rijnaarts H.H.M.* // Desalination. 2020. V. 484. P. 114424.
23. *Lemay N., Mikhaylin S., Mareev S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* // J. Memb. Sci. 2020. V. 603. № 117878.
24. *Sistat P., Huguet P., Ruiz B., Pourcelly G., Mareev S.A., Nikonenko V.V.* // Electrochimica Acta. 2015. V. 164. P. 267–280.
25. *Butylskii D., Moroz I., Tsygurina K., Mareev S.* // Membranes. 2020. V. 10. № 3. P. 40.
26. *Nichka V., Mareev S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* // Membranes. 2022. V. 12. P. 193.
27. *Martí-Calatayud M. C., Sancho-Cirer Poczatek M., Pérez-Herranz V.* // Membranes. 2021. V. 11. № 1. P. 43.
28. *Sosa-Fernandez P., Post J., Ramdhan M., Leermakers F., Bruning H., Rijnaarts H.* // Desalination. 2020. V. 484. P. 114424.
29. *Gao Q., Li Q., Lei C., Fu R., Wang W., Li Q., Liu Z.* // Materials. 2020. V. 13. P. 2501.
30. *Liu R., Wang Y., Wu G., Luo J., Wang S.* // Chem. Eng. 2017. P. 322. P. 224–233.
31. *Monetti J., Ledezma P., Viridis B., Freguia S.* // ACS Omega. 2019. V. 4. № 1. P. 2152–2159.
32. *Zhang Y., Van der Bruggen B., Pinoy L., Meesschaert B.* // J. Memb. Sci. 2009. V. 332. P. 104–112.
33. *Ghyselbrecht K., Jongbloet A., Pinoy L., Meesschaert B.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 6. P. 104492.
34. *Shi L., Xie S., Hu Z., Wu G., Morrison L., Croot P., Hu H., Zhan X.* // J. Memb. Sci. 2019. V. 573. P. 560–569.
35. *Shi L., Xiao L., Hu Z., Zhan X.* // Water Cycle. 2020. V. 1. P. 54–62.
36. *Rybalkina O.A., Sharafan M.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D.* // J. Memb. Sci. 2022. V. 651. P. 120449.
37. *Рыбалкина О.А., Мороз И.А., Горобченко А.Д., Письменская Н.Д., Никоненко В.В.* // мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 38–46. [Rybalkina O.A., Moroz I.A., Gorobchenko A.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2022. V. 4. № 1. P. 31–38.]
38. *Pismenskaya N.D., Pokhidnia E.V., Pourcelly G., Nikonenko V.V.* // J. Memb. Sci. 2018. V. 566. P. 54–68.
39. *Рыбалкина О.А., Цыгурина К.А., Сарпулова В.В., Мареев С.А., Никоненко В.В., Письменская Н.Д.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 131–145. [Rybalkina O.A., Tsygurina K.A., Sarapulova V.V., Mareev S.A., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 2. P. 107–119.]
40. *Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Демин А.В.* // Коллоидный журн. 2017. Т. 79. № 3. С. 259–269. [Demina O.A., Kononenko N.A., Falina I.V., Demin A.V. // Colloid J. 2017. V. 79. № 3. P. 317–327.]
41. *Rybalkina O., Tsygurina K., Melnikova E., Mareev S., Moroz I., Nikonenko V., Pismenskaya N.* // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. № 14. P. 3593.
42. *Magut P.K.S., Das S., Fernandv V.E., Losso J., McDonough K., Naylor B.M., Aggarwal S., Warner I.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 15873–15879.
43. *Pismenskaya N., Rybalkina O., Moroz I., Mareev S., Nikonenko V.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13518.
44. *Зырянова С.В., Бутыльский Д.Ю., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Пурсели Ж.* // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 10. С. 885–892. [Zyryanova S.V., Butyl'skii D.Y., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Pourcelly G. // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 10. P. 775–781.]
45. *Ibl N.* // Surface Technology. 1980. V. 10. № 2. P. 81–104.
46. *Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Пурсели Ж.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 10. С. 1266–1289. [Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pourcelly G. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 10. P. 1122–1144.]
47. *Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O.* // J. Memb. Sci. 1997. V. 125. P. 17.

Influence of Pulsed Electric Fields Parameters on the Average Current Density in the Electrodialysis Desalination of a Phosphate-Containing Solution

O. A. Rybalkina^{1,*}, K. V. Solonchenko¹, D. Yu. Butylskii¹, V. V. Nikonenko¹, and N. D. Pismenskaya¹

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

*e-mail: olesia93rus@mail.ru

For the first time, the influence of the parameters of a pulsed electric field (PEF) on the values of the current densities averaged over a period during electrodialysis desalination of sodium dihydrogen phosphate solutions was studied. It is shown that in the case of solutions of sodium dihydrogen phosphate, the regularities of the effect of PEF generally coincide with those known for solutions of strong electrolytes. Using the visualization of electroconvective flows in a depleted solution near the surface of an anion-exchange membrane, it was found that the observed difference in the behavior of membrane systems is due to the weakening of electroconvection in phosphate-containing solutions. It is hypothesized that another reason for the observed differences is the effect of PEF on the deprotonation of H_2PO_4^- anions when they enter the volume of the anion-exchange membrane.

Keywords: pulsed electric field, electrodialysis, ampholyte, vortex structures

УДК 547.569.4544.6.018.47-036.5544.6.018.462.42

ИОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗАПОЛНЕНИЕМ ПОР ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН СУЛЬФИРОВАННЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ

© 2022 г. Д. В. Голубенко^{а, *}, П. А. Юрова^а,
А. В. Десятков^б, И. А. Стенина^а, С. А. Косарев^с, А. Б. Ярославцев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия

^бРоссийский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

^сГосударственный научный центр Российской Федерации “Троицкий институт инновационных
и термоядерных исследований”, ул. Пушкиновых, вл. 12, Троицк, Москва, 108840 Россия

*e-mail: golubenkodaniel@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

В работе представлен синтез протон-проводящих материалов на основе трековых мембран из поливинилиденфторида и сульфированного сшитого полистирола. Синтез проводили заполнением треков исходной или дополнительно гамма-облученной трековой мембраны путем сополимеризации стирола/дивинилбензола с последующим сульфированием полистирола хлорсульфоновой кислотой. Полученные мембраны исследованы методом сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии; измерены ионная проводимость, газопроницаемость по водороду, ионообменная емкость и влагопоглощение. Ионная проводимость при 30°C достигает 51.7 мСм/см, что почти втрое выше, чем для мембран Nafion®, однако одновременно повышается и газопроницаемость полученных материалов.

Ключевые слова: трековые мембраны, ионообменные мембраны, протонная проводимость, сульфирование полистирола, поливинилиденфторид

DOI: 10.31857/S2218117222060025

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов получения ионообменных мембран является полимеризация функциональных мономеров внутри материала с неупорядоченной пористостью. В англоязычной литературе полученные этим методом материалы называются “pore filling membranes” [1–6]. Заполняющий поры полимер обеспечивает функциональные свойства синтезируемого материала, а пористая матрица определяет толщину мембраны и ее механические свойства. Полимеризацию внутри пор можно инициировать как добавлением традиционных химических инициаторов, таких как бензоилпероксид [7], так и облучением, например, УФ- [8], гамма- [9] или бета-радиацией [10].

Однако более перспективным представляется использование материалов с упорядоченной пористостью, которая преимущественно ориентирована перпендикулярно поверхности мембран. Это должно оптимизировать расположение каналов проводимости в синтезируемом материале. С этой точки зрения в качестве пористой матрицы целесообразно использовать трековые мембра-

ны, представляющие собой пленки со сквозными порами, форма которых близка к цилиндрической [11]. Трековые мембраны обычно используют для фильтрации различных сред [12, 13] или как удобный объект для изучения механизма диффузии ионов и молекул [13, 14].

Самым популярным подходом получения ионпроводящих мембран на основе трековых мембран является радиационная прививка стирола в латентном треке пленок, обработанных потоком тяжелых ионов, с последующим сульфированием полистирола [15–18]. Этот подход основан на пост-эффекте и заключается в инициировании сополимеризации стирола захваченными радикалами в структуре облученных (еще не протравленных) пленок. Недавно разработан подход, состоящий в расширении латентного трека пленок полиэтилентерефталата за счет УФ-облучения до субнанометровых размеров [19]. В этом случае за ионную проводимость в треке отвечают карбоксильные группы, обеспечивающие проводимость порядка 2–3 мСм/см в К-форме (≈ 0.02 М КСI, комнатная температура, разностный метод).

Целью данной работы являлись синтез протон-проводящих материалов посредством полимеризации стирола в трековых мембранах из поливинилиденфторида (ПВДФ) с последующим сульфированием и исследование их свойств. Насколько нам известно, для получения ионпроводящих мембран методом заполнения пор трековые мембраны ранее не использовали. Для улучшения связанности полимера ряд образцов трековых мембран перед полимеризацией дополнительно активировался гамма-излучением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы

Стирол (99%, “extra pure, stabilized”, “Acros Organics”); изопропанол (ХИММЕД “ХЧ”); Ag (99.993%, “Эр Ликид”); 1,2-дихлорэтан (ХИММЕД “ХЧ”); хлорсульфоновая кислота (99% “Sigma-Aldrich”); HCl, NaCl, NaOH, CaCl₂ (б/в) (ХИММЕД “ХЧ”), Nafion® 212 (The Chemours Company FC, США). Облучение трековых мембран проводили с помощью источника Cs-137 (активность источника 1.8 Гр/мин) до накопления дозы 20 кГр.

Стирол очищали от ингибитора обработкой гидроксидом натрия в течение 24 ч и трехкратной промывкой дистиллированной водой, затем сушили над безводным хлоридом кальция в течение 24 ч и перегоняли при 70°C под вакуумом при остаточном давлении 60 мм рт. ст. Вакуум создавали с помощью вакуумного насоса PC 3001 VARIO PRO (Vacuumbrand, Германия) с контролером давления SVC 3000. Дивинилбензол очищали, пропуская его через колонку, заполненную сорбентом для удаления 4-трет-бутилкатахола (Sigma-Aldrich).

Изготовление трековых мембран

Мембраны изготавливали из полимерной поливинилиденфторидной пленки марки Solef 1008 путем экспонирования тяжелыми ионами на ускорителе заряженных частиц с последующей химической обработкой. Экспонирование проводилось пучками ускоренных ионов Xe с плотность 1×10^8 см⁻². Химическая обработка проводилась в следующем порядке: травление, предварительная промывка после травления, чистовая промывка после травления, осветление, предварительная промывка после осветления, чистовая промывка после осветления, сушка. Травление экспонированной пленки проводили в растворе, содержащем гидроксид натрия с массовой долей 13%, хлористый натрий с массовой долей 15% и перманганат калия с массовой долей 20%. Рабочая температура травильного раствора соответствовала температуре кипения при нормальном давлении (примерно 110°C). Продолжительность травления – 125 мин.

Синтез полимерного композита заполнением пор

Для синтеза композита заполнением пор использовали два типа материалов – исходную трековую мембрану и гамма-облученную. Трековую мембрану помещали между листами целлофановой пленки и пропитывали мономерной смесью, состоящей из стирола, инициатора и дивинилбензола, используемого в качестве сшивающего агента. Для иницирования полимеризации использовали бензоилпероксид (20 г/л смеси). Затем пленки зажимали между стальными пластинами и помещали в сушильный шкаф при 120°C на 2 ч. После этого пленки разбедняли и промывали в 1,2-дихлорэтаноле с последующим высушиванием на воздухе. Сульфирование полученных композитов проводили в 2% (об.) растворе хлорсульфоновой кислоты в 1,2-дихлорэтаноле в течение 3 ч. После сульфирования пленки промывали в изопропанол, сушили на воздухе и гидратировали в дистиллированной воде при 80–90°C в течение 3–4 ч. Полученные композиционные мембраны на основе исходной трековой мембраны в дальнейшем обозначали как ЗП, а на основе гамма-облученной трековой мембраны – ЗП-г.

Характеризация материалов

Для оценки изменения размера мембран при гидратации квадратный кусок влажной мембраны размером 4×4 см² помещали между листами фильтровальной бумаги для удаления избытка влаги и измеряли его точные размеры с помощью штангенциркуля. Затем мембрану помещали в сушильный шкаф на 2 ч при 80°C и снова измеряли ее размеры. Степень растяжения при гидратации (СР, %) рассчитывали, как отношение площади влажной мембраны к площади сухой мембраны.

Остальные методики характеристики мембран подробно описаны в работе [20]. Ниже приведено лишь краткое описание экспериментов, обозначений и используемых для расчета формул. Во всех экспериментах, за исключением исследования методом сканирующей электронной микроскопии, мембраны находились в протонной форме.

Ионную проводимость (σ , мСм/см) мембран, выдержанных в деионизованной воде, измеряли в двухэлектродной контактной ячейке в диапазоне температур 24–80°C с помощью импедансной спектроскопии на потенциостате-гальваностате Р-40Х с модулем измерения импеданса (ООО “Элинс”, Россия).

Влагопоглощение мембран (WU , %) определяли по потере массы образцов, уравновешенных с деионизованной водой, после высушивания в сушильном шкафу при 80°C в течение 2 ч.

Ионообменную емкость (ИОЕ, мг-экв./г) определяли с помощью кислотно-основного титрования и рассчитывали на массу сухой мембраны.

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

$$\lambda = \frac{WU}{\text{ИОЕМ}_w}, \quad (1)$$

где M_w — молярная масса воды.

Проницаемость водорода ($P(\text{H}_2)$, $\text{см}^2/\text{с}$) измеряли в двухсекционной ячейке по потоку увлажненного водорода по методике, описанной в работе [21]. Перед определением газопроницаемости образцы уравнивали в эксикаторе с постоянной относительной влажностью 95% в течение 48 ч.

Измерение ИК-Фурье спектров в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) проводили на ИК-спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, США) с использованием приставки Quest Specac с алмазным кристаллом (спектральный диапазон $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, 32 скана, разрешение 2 см^{-1}).

Морфологию мембран в цезиевой форме и распределение элементов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Amber (Чехия), оснащенного системой AZtec (Oxford Instruments) для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура и состав мембран

После заполнения пор сшитым полистиролом на ИК-спектрах пленок появляется интенсивный пик в области $680\text{--}720\text{ см}^{-1}$, соответствующий деформационным колебаниям С-Н связей в ароматическом кольце, серия пиков при $1492, 1600\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям С-С в бензольном кольце, а также серия пиков при $2847, 2921, 3058, 3083\text{ см}^{-1}$ со сравнительно низкой интенсивностью, соответствующая валентным колебаниям С-Н связей в алифатической и ароматической части молекул полистирола [22].

В результате сульфирования полученных композитов в ИК-спектре исчезает интенсивный сигнал в области $680\text{--}720\text{ см}^{-1}$, появляются хорошо разрешенные пики при $574, 674, 1000\text{ см}^{-1}$, увеличивается интенсивность широкого сигнала в районе 1100 см^{-1} , который перекрывается с интенсивными пиками валентных колебаний связей С-Ф поливинилиденфторида. В частности, новые сигналы в районе $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ соответствуют симметричным и ассиметричным валентным колебаниям сульфогрупп. Перечисленные новые сигналы соответствуют колебаниям полистиролсульфоновой кислоты [23], что подтверждает успешное протекание реакции сульфирования полистирола. Кроме того, за счет гидратации сульфогрупп появляются

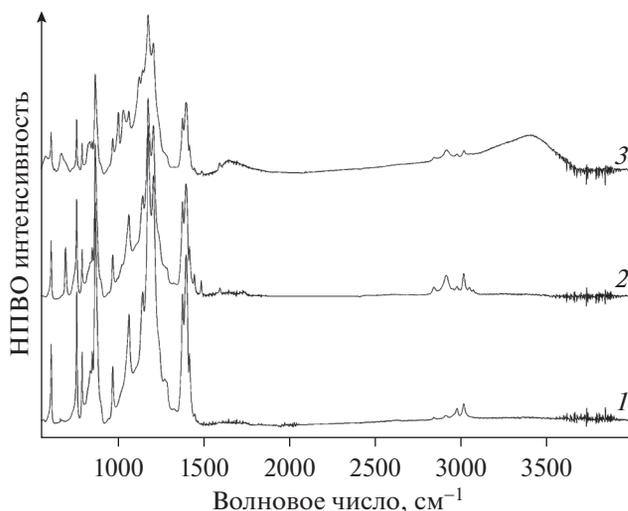


Рис. 1. НПВО ИК-спектры исследуемых материалов: 1 — исходная трековая мембрана из ПВДФ, 2 — композиты с полистиролом, 3 — композиты с сульфированным полистиролом.

пики, характерные для деформационных и валентных колебаний сорбированной воды с максимумами при 1653 и 3390 см^{-1} . Причем полоса валентных колебаний О-Н проявляется в виде широкого гало, типичного для систем с сильными водородными связями, включая гидратные оболочки протонов кислот.

По завершении сульфирования часть сформированного полимера отслаивается от поверхности мембраны. Это связано с тем, что полимеризация мономерной смеси происходит как внутри пор, так и на поверхности трековой мембраны, причем связанность полистирола с поверхностью мембраны оказывается достаточно слабой.

Исходная трековая мембрана имеет поры с диаметром порядка 200 нм и общую пористость около 23% (рис. 2, 1, 2). С помощью полимеризации удается заполнить полистиролом почти все треки, что особенно хорошо видно на СЭМ-изображениях, полученных в режиме обратно отраженных электронов (рис. 2, 4, 7). Ввиду содержания ионов цезия полученной полистиролсульфоновой кислоте соответствуют более светлые области. Однако новая полимерная фаза присутствует не только в порах, но и образует агломераты на поверхности. Особенно много таких агломератов формируется на поверхности гамма-облученной мембраны ЗП-г. Эти данные согласуются с большим содержанием серы и цезия в мембранах ЗП-г (табл. 1).

Физико-химические и транспортные свойства мембран

Количество титруемых кислотных групп в исходной трековой мембране пренебрежимо мало

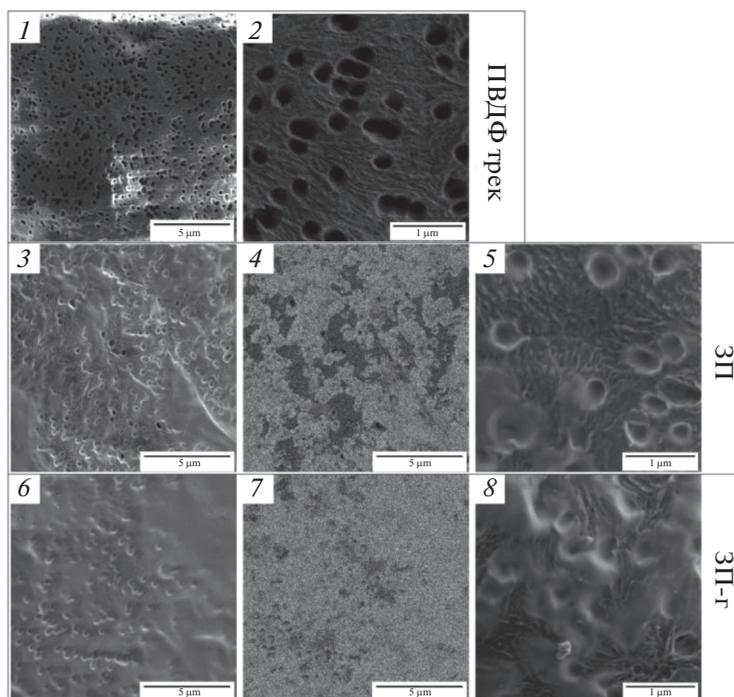


Рис. 2. СЭМ-изображения исходной трековой мембраны (1, 2), мембран, полученных заполнением пор: ЗП-1 (3, 4, 5), ЗП-г (6, 7, 8). Изображения 4, 7 получены с помощью детектора обратно отраженных электронов.

(табл. 2). После погружения в воду матовая трековая мембрана становится прозрачной, что говорит о заполнении пор водой. В то же время после контакта с фильтровальной бумагой остаточная вода быстро испаряется со стенок треков, и, согласно данным термогравиметрии, потеря массы в результате дегидратации составляет всего 0.6%. Таким образом, исходная трековая мембрана содержит крайне низкое количество функциональных (наиболее вероятно, карбоксильных) групп, и вода удерживается в ней преимущественно за счет капиллярных сил. Несмотря на вышесказанное, исходная трековая мембрана имеет проводимость около 0.1 мСм/см, видимо, за счет переноса протонов, образующихся в результате диссоциации карбоксильных групп, по сорбированной на поверхности треков воде. Описанные особенности отличают исследуемую трековую мембрану от аналогичного материала на основе полиэтилен-терефталата, обладающего высокой ионной проводимостью в солевых растворах за счет содержания значительного количества сульфокислотных

групп [24]. По всей видимости, такое различие связано с химическими свойствами полимеров – в отличие от поливинилиденфторида, полиэтилен-терефталат при травлении дает высокое содержание карбоксильных групп на поверхности трека.

На успешное заполнение треков сульфированным полистиролом указывает значительное понижение газопроницаемости мембран относительно исходной трековой мембраны (табл. 2), однако она остается несколько более высокой, чем для мембран Nafion® 212. Причем для мембран ЗП-г, полученных из облученных трековых мембран, газопроницаемость оказалась заметно выше, чем для мембран из необлученных пленок.

В результате гамма-облучения исходной трековой мембраны в последней генерируются радикалы, за счет которых происходит как прививка полистирола, так и некоторые изменения в структуре ПВДФ. Кроме того, в результате нагрева при температуре 120°C (при полимеризации стирола) также может происходить как частичная деструкция самой пленки, так и привитого на ее поверхности полистирола, что приводит к значительному отличию его свойств от таковых полистирола, полученного в объеме (треках) мембраны (последний получается более газоплотным). Для оценки влияния эффекта деградации основы под воздействием облучения и термообработки, мы провели дополнительное измерение газопроницаемости трех образцов пленки ПВДФ толщиной 50 мкм: ис-

Таблица 1. Содержание фтора, серы и цезия (в атомных процентах) на поверхности некоторых исследуемых мембран, полученное методом РСМА

Мембрана	C	O	F	S	Cs
ЗП	69	5.9	21.6	1.8	1.8
ЗП-г	70	9.2	14.6	3.2	3.2

Таблица 2. Толщина, влагосодержание (WU), ионообменная емкость (ИОЕ), степень гидратации (λ), газопроницаемость ($P(H_2)$), ионная проводимость (σ) и степень растяжения при гидратации (СР) исследуемых мембран

Мембрана	Толщина, мкм	WU , %	ИОЕ, мг-экв./г	λ , $H_2O/-SO_3H$	$P(H_2) \times 10^8$, cm^2/c	$\sigma_{H^+}^{30^\circ C}$, мСм/см	$\sigma_{H^+}^{80^\circ C}$, мСм/см	СР, %
ЗП	15	34.5	1.09	26.9	31.2	30.8	38.3	27
ЗП-г	35	47.5	1.76	28.5	82	51.7	76.6	35
ПВДФ (трековая)	12	0.6	<0.0034	—	>1830	0.07	—	—
Nafion®212 [25]	50.8	17.8	0.87	13.8	21.4	16.8	24.8	—

ходной, гамма-облученной, гамма-облученной и прогретой при $120^\circ C$, значения которой составили $(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-9}$, $(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-9}$ и $(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-9} cm^2/c$ соответственно. Гамма-облучение приводит к некоторому повышению проницаемости, однако вклад его оказывается достаточно малым. Таким образом можно полагать, что повышение удельной газопроницаемости в первую очередь обусловлено повышением толщины мембран ЗП-г за счет нанесения на поверхность слоя полистиролсульфата с высокой газопроницаемостью, что подтверждается сходным соотношением газопроницаемостей и толщин пленок ЗП-г и ЗП. То есть дополнительный рыхлый слой полистиролсульфата на поверхности этих мембран (рис. 2) практически не влияет на поток водорода через них.

Теоретическое значение ионообменной емкости из расчета на сухую мембрану можно оценить, исходя из полного заполнения треков полистиролом с плотностью 1.05 г/моль, который затем сульфирован с образованием полистиролсульфоновой кислоты с эквивалентной массой 184 г/моль. Теоретическое значение ионообменной емкости для трековой мембраны с пористостью 23%, заполненной сульфированным полистиролом, равно 1.29 мг-экв./г. Отклонение наблюдаемых величин ионообменной емкости мембран ЗП (табл. 2) в меньшую сторону объясняется тем, что степень заполнения пор и сульфирования меньше 100%. Превышение теоретически оцененного значения мембран ЗП-г обусловлено дополнительной полимеризацией стирола на поверхности пленок.

Значения протонной проводимости при $30^\circ C$ для полученных мембран оказываются в 2–3 раза выше, чем для мембран Nafion®212, и это различие сохраняется при повышении температуры. Причем для материалов, полученных из облученных трековых мембран, проводимость оказывается примерно в полтора раза выше, чем для необлученных. Высокая проводимость композиционных материалов на основе трековых мембран, полученных методом радиационной прививки на латентный трек, отмечалась ранее [15–18]. Она обусловлена наличием 1D-цилиндрических каналов перпендикулярных плоскости мембраны, заполненных сульфированным стиролом с высокой степенью гид-

ратации. Согласно теории перколяции [26] такая структура обеспечивает наикратчайший высокопроводящий диффузионный путь и дает выигрыш по сравнению с традиционными мембранами такими как Нафион, система пор и каналов, в которых имеет 3D-разветвленную структуру с более длинным путем диффузии. Кроме того, высокая концентрация функциональных групп в сульфированном полистироле определяет его высокое влагопоглощение и ионную проводимость. Так, например, при двукратном повышении емкости перфторированных гомогенных мембран их проводимость повышается на 3 порядка [27]. К сожалению, плохие механические свойства, в том числе в цикле гидратации-дегидратации не позволяет получать мембраны из чистого полистиролсульфата, который обычно совмещают с пластификатором и закрепляют армирующей сеткой. В данном случае их роль выполняет матрица трековой мембраны из ПВДФ, которая не гидратируется и ограничивает изменения объема полистиролсульфата.

Поэтому еще одним важным преимуществом материалов, полученных на основе трековых мембран, является невысокое увеличение площади при гидратации (табл. 2). Для мембран, полученных заполнением пор, она чрезвычайно низка относительно радиационно-привитых мембран [28] и изменяется в диапазоне 17–27%. Этот параметр важен с точки зрения стабильности мембран при работе, например, в топливных элементах, поскольку значительное изменение размера при увлажнении приводит к отслаиванию каталитического слоя и падению производительности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом заполнения пор синтезированы ионопроводящие мембраны на основе трековой мембраны из ПВДФ и сульфированного сшитого полистирола. Ионопроводящая мембрана из необлученной трековой мембраны имеет ионообменную емкость 1.09 мг-экв./г, протонную проводимость 30.8 мСм/см при $30^\circ C$, что почти вдвое выше проводимости мембран Nafion®212. Значимым преимуществом таких мембран является малое изме-

нение размеров при гидратации. Дополнительное гамма-облучение исходной пленки приводит к лучшей адгезии полистирола и существенному повышению протонной проводимости. Однако это одновременно приводит к росту их газопроницаемости. Учитывая высокую ионную проводимость и высокую селективность, разработанные материалы могут представлять интерес для таких приложений, как электродиализ, обратный электродиализ, проточные батареи и другие.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках проекта ВЭ-479 “Разработка научно-практических основ создания наноструктурированной мембраны с высокой протонной проводимостью для низкотемпературных топливных элементов” по заказу Частного учреждения по обеспечению научного развития атомной отрасли “Наука и инновации”. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song H.-B., Kim D.-H., Kang M.-S. Thin-Reinforced Anion-Exchange Membranes with High Ionic Contents for Electrochemical Energy Conversion Processes // *Membranes (Basel)*. 12 (2022) 196. <https://doi.org/10.3390/membranes12020196>
2. Yang S.C., Choi Y.W., Choi J., Jeong N., Kim H., Jeong H., Byeon S.Y., Yoon H., Kim Y.H. Green fabrication of pore-filling anion exchange membranes using R2R processing // *J. Memb. Sci.* 584 (2019) 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.075>
3. Chavan V., Agarwal C., Adya V.C., Pandey A.K. Hybrid organic-inorganic anion-exchange pore-filled membranes for the recovery of nitric acid from highly acidic aqueous waste streams // *Water Res.* 133 (2018) 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.023>
4. Xiao X., Shehzad M.A., Yasmin A., Zhang Z., Liang X., Ge L., Zhang J., Wu L., Xu T. Covalent bonding-triggered pore-filled membranes for alkaline fuel cells // *J. Memb. Sci.* 597 (2020) 117776. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117776>
5. Yamaguchi T., Miyata F., Nakao S. Pore-filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell // *J. Memb. Sci.* 214 (2003) 283–292. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00579-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00579-3)
6. Wang N., Ji S., Li J., Zhang R., Zhang G. Poly(vinyl alcohol)-graphene oxide nanohybrid “pore-filling” membrane for pervaporation of toluene/n-heptane mixtures // *J. Memb. Sci.* 455 (2014) 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.023>
7. Zhao Y., Yu H., Xie F., Liu Y., Shao Z., Yi B. High durability and hydroxide ion conducting pore-filled anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications // *J. Power Sources*. 269 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.026>
8. Kim D.H., Park J.S., Choun M., Lee J., Kang M.S. Pore-filled anion-exchange membranes for electrochemical energy conversion applications // *Electrochim. Acta*. 222 (2016) 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.041>
9. Hwang D.S., Sherazi T.A., Sohn J.Y., Noh Y.C., Park C.H., Guiver M.D., Lee Y.M. Anisotropic radio-chemically pore-filled anion exchange membranes for solid alkaline fuel cell (SAFC) // *J. Memb. Sci.* 495 (2015) 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.067>
10. Nasef M.M., Zubir N.A., Ismail A.F., Khayet M., Dahlan K.Z.M., Saidi H., Rohani R., Ngah T.I.S., Sulaiman N.A. PSSA pore-filled PVDF membranes by simultaneous electron beam irradiation: Preparation and transport characteristics of protons and methanol // *J. Memb. Sci.* 268 (2006) 96–108. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.009>
11. Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Y.P., Yaroslavtsev A.B. Prospects of Membrane Science Development // *Membr. Membr. Technol.* 1 (2019) 45–63. <https://doi.org/10.1134/S2517751619020021>
12. Apel P.Y., Velizarov S., Volkov A.V., Eliseeva T.V., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Popov K.I., Yaroslavtsev A.B. Fouling and Membrane Degradation in Electromembrane and Baromembrane Processes // *Membr. Membr. Technol.* 4 (2022) 69–92. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020032>
13. Butylskii D.Y., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Nikonenko V.V. Highly selective separation of singly charged cations by countercurrent electromigration with a track-etched membrane // *J. Memb. Sci.* 635 (2021) 119449. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119449>
14. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Larchet C., Dammak L., Grande D., Apel P.Y. In situ investigation of electrical inhomogeneity of ion exchange membrane surface using scanning electrochemical microscopy // *Pet. Chem.* 56 (2016) 1006–1013. <https://doi.org/10.1134/S0965544116110037>
15. Sawada S. ichi, Goto M., Koshikawa H., Kitamura A., Higa M., Yamaki T. Ion and water transport properties of cation exchange membranes prepared by heavy-ion-track grafting technique // *Sep. Sci. Technol.* 55 (2020) 2211–2216. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1648510>
16. Sproll V., Handl M., Hiesgen R., Friedrich K.A., Schmidt T.J., Gubler L. Membrane architecture with ion-conducting channels through swift heavy ion induced graft copolymerization // *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 24826–24835. <https://doi.org/10.1039/c7ta07323b>
17. Jana K.K., Prakash O., Shahi V.K., Avasthi D.K., Maiti P. Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoro ethylene) Nanohybrid Membrane for Fuel Cell // *ACS Omega*. 3 (2017) 917–928. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01635>
18. Yamaki T., Kozono Y., Hiroki A., Hosoi K., Asano M., Kubota H., Yoshida M. Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications Prepared by Ion Track Technology // *Electrochemistry*. 75 (2007) 175–178. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.175>
19. Apel P.Y., Blonskaya I.V., Ivanov O.M., Kristavchuk O.V., Lizunov N.E., Nechaev A.N., Orelovich O.L., Polezhaeva O.A., Dmitriev S.N. Creation of Ion-Selective Membranes from Polyethylene Terephthalate Films Irradiated

- with Heavy Ions: Critical Parameters of the Process // *Membr. Membr. Technol.* 2 (2020) 98–108. <https://doi.org/10.1134/S251775162002002X>
20. Голубенко Д.В., Малахова В.Р., Юрова П.А., Евсюнина М.В., Стенина И.А. О влиянии условий сульфирования на свойства ионпроводящих мембран на основе полистирола, привитого на гамма-облученные пленки поливинилиденфторида // *Мембраны и Мембранные Технологии.* 12 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.31857/S2218117222040034>
 21. Stenina I.A., Yurova P.A., Titova T.S., Polovkova M.A., Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B. The influence of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modification on the transport properties and fuel cell performance of Nafion-117 membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 50644. <https://doi.org/10.1002/app.50644>
 22. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts // *Occup. Med. (Lond).* 62 (2001) 347.
 23. Shishlov N.M., Khursan S.L. Effect of ion interactions on the IR spectrum of benzenesulfonate ion. Restoration of sulfonate ion symmetry in sodium benzenesulfonate dimer // *J. Mol. Struct.* 1123 (2016) 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.030>
 24. Саранулова В.В., Пасечная Е.Л., Титорова В.Д., Письменская Н.Д., Апель П.Ю., Никоненко В.В. Электрохимические свойства ультрафильтрационных и нанофильтрационных мембран в растворах хлоридов натрия и кальция // *Мембраны и Мембранные Технологии.* 10 (2020) 350–370. <https://doi.org/10.1134/s2218117220050065>
 25. Safronova E.Y., Osipov A.K., Yaroslavtsev A.B. Short Side Chain Aquivion Perfluorinated Sulfonated Proton-Conductive Membranes: Transport and Mechanical Properties // *Pet. Chem.* 58 (2018) 130–136. <https://doi.org/10.1134/S0965544118020044>
 26. Sung B.J., Yethiraj A. Lateral diffusion and percolation in membranes // *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.228103>
 27. Prikhno I.A., Safronova E.Y., Stenina I.A., Yurova P.A., Yaroslavtsev A.B. Dependence of the Transport Properties of Perfluorinated Sulfonated Cation-Exchange Membranes on Ion-Exchange Capacity // *Membr. Membr. Technol.* 2 (2020) 265–271. <https://doi.org/10.1134/s2517751620040095>
 28. Holmberg S., Näsman J.H., Sundholm F. Synthesis and Properties of Sulfonated and Crosslinked Poly [(vinylidene fluoride)-graft-styrene] Membranes // *Polym. Adv. Technol.* 9 (1998) 121–127. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199802\)9:2<121::AID-PAT724>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199802)9:2<121::AID-PAT724>3.0.CO;2-M)

Pore-Filled Ion Conducting Membranes Based on Track-Etched Membranes and Sulfonated Polystyrene

D. V. Golubenko^{1, *}, P. A. Yurova¹, A. V. Desyatov²,
I. A. Stenina¹, S. A. Kosarev³, and A. B. Yaroslavtsev¹

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

²*Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia*

³*Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research, Troitsk, 108840 Russia*

*e-mail: golubenkodaniel@yandex.ru

Synthesis of proton-conducting materials based on track-etched membranes from polyvinylidene fluoride and sulfonated cross-linked polystyrene is described. The synthesis was carried out by filling the pores of the original or gamma-irradiated track membrane by copolymerization of styrene/divinylbenzene followed by sulfonation of polystyrene with chlorosulfonic acid. The resulting membranes were studied by scanning electron microscopy and ATR-IR spectroscopy. Membrane ionic conductivity, hydrogen gas permeability, ion-exchange capacity and water absorption were measured. The ionic conductivity at 30°C reaches 51.7 mS/cm, which is almost three times higher than for Nafion®212 membranes; however, the gas permeability of the obtained materials also increases simultaneously.

Keywords: track-etched membranes, ion-exchange membranes, proton conductivity, sulfonated polystyrene, polyvinylidene fluoride

УДК 66.081.6

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПТМСП И СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ И ТЕРМОПЕРВАПОРАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© 2022 г. Г. С. Голубев^а, *, С. Е. Соколов^а, Т. Н. Рохманка^а,
Д. С. Бахтин^а, И. Л. Борисов^а, А. В. Волков^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 06.06.2022 г.

После доработки 02.08.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

С целью повышения эффективности мембран в процессах разделения газов и термопервапорационного выделения летучих органических соединений из водных сред, впервые были получены и экспериментально исследованы мембраны со смешанной матрицей на основе политриметилсилилпропина (ПТМСП) с содержанием частиц сверхсшитого полистирола (ССПС) до 50 мас. %. Выбор промышленного ССПС сорбента Purolite Macronet™ MN200 обусловлен его высокой сорбционной емкостью к летучим органическим соединениям. Показано, что частицы ССПС неоднородно распределены по объему мембраны и при содержании ССПС более 30 мас. % в ПТМСП у мембран проявляется явная асимметрия. На поперечном срезе мембраны представляют собой композиционные мембраны с тонким селективным слоем (ПТМСП) и пористой подложкой (ССПС). Установлено, что коэффициенты проницаемости по легким газам возрастают при увеличении концентрации MN200 в материале мембраны с 0 до 20 мас. %. Введение ССПС более 20 мас. % в ПТМСП приводит к увеличению коэффициентов проницаемости в 4–7 раз, при снижении селективности. Свойства ПТМСП мембран с различным наполнением ССПС были исследованы при термопервапорационном разделении как бинарных растворов бензол-вода, толуол-вода, о-ксилол-вода, так и при разделении многокомпонентной смеси БТК-вода. Установлено, что поток пермеата и фактор разделения возрастают с увеличением содержания ССПС в ПТМСП для всех исследуемых растворов. Максимальные значения фактора разделения (>900) для всех обрабатываемых растворов были получены для ПТМСП мембраны с содержанием ССПС 30 мас. %.

Ключевые слова: бензол, толуол, ксилол, БТК, термопервапорация, газопроницаемость, ПТМСП, ССПС, мембраны со смешанной матрицей

DOI: 10.31857/S2218117222060037

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные процессы являются одними из наиболее эффективных технологий для разделения газов и жидкостей, благодаря низким капитальным затратам и небольшим размерам установок, по сравнению с другими методами разделения, требующими твердых адсорбентов, жидких сорбентов или таких процессов, как дистилляция, которая требует энергетически дорогостоящего фазового перехода [1–4]. Гидрофобные стеклообразные полимеры с большим свободным объемом (или полимеры с собственной микропористостью), такие как дизацетиленовые полиацетилены, полибензодиоксан (PIM-1) и полинорбор-

нены, считаются перспективными мембранными и сорбирующими материалами для разделения газов и жидкостей [5–13]. Среди всех стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) [14] является наиболее изученным полимером в процессах первапорации, так как обладает наибольшей проницаемостью и селективностью органика/вода [3, 15–17]. Большая доля свободного объема формируется за счет жесткости полимерных цепей [1]. Однако практическое использование стеклообразных полимеров с большим свободным объемом ограничено быстрым старением и постепенным снижением транспортных свойств с течением

времени [18, 19]. Это создает серьезную проблему для коммерческого применения этих полимеров. Например, в случае пленки поли[1-(триметилсил)-1-пропин]а (ПТМСП), толщиной 3 мкм, проницаемость для азота или гелия снижается более чем в 2 раза после их испытания в течение 200 ч [18].

Металлоорганические каркасы (MOF), наночастицы кремнезема, графен и оксид графена (GO) и сверхсшитые полистиролы (HCPS) [46] используют в качестве добавок для улучшения характеристик мембран.

Одним из простых и эффективных способов уменьшить старение мембран является введение фазы наполнителя с получением так называемых мембран со смешанной матрицей (mixed-matrix membranes (МММ)) [20–22]. Молекулярные сита [23], металлоорганические каркасы (MOF) [24–27], пористые ароматические каркасные структуры (PAF) [28–33], сверхсшитые полистиролы (ССПС) [34–38], графен и оксид графена (GO) [39] используют в качестве таких добавок. Так, например, первапорационные мембраны со смешанной матрицей для удаления летучих органических соединений (ЛОС) из сточных вод, наполненные молекулярными ситами, цеолитами, активированными углеродистыми адсорбентами демонстрируют повышенные значения селективности и проницаемости в сравнении с немодифицированной мембраной [40–45]. Для модифицированной углем мембраны удаление толуола после одного цикла испытаний составляло около 80% [42]. Наполнение мембран фуллеренолами (содержание 5 мас. % в мембране) позволяет увеличить поток пермеата, селективность и механические свойства в процессе первапорационного разделения водно-спиртовых смесей по сравнению с немодифицированными мембранами [46]. MOF могут повышать газопроницаемость, селективность и механические свойства полимерных матриц. Однако эти улучшения кратковременны, поскольку эти нанокомпозиты претерпевают ускоренное физическое старение [24]. Частицы PAF первоначально уменьшают механическую прочность пленок стеклообразного полимера, но со временем стабилизируются и являются механически более прочными, чем старенные мембраны со смешанной матрицей, наполненные MOF [28]. Введение PAF в высокопроницаемые стеклообразные полимеры улучшает их характеристики газопроницаемости благодаря увеличению свободного объема полимера и заметно подавляет физическое старение из-за снижения подвижности макроцепей в результате частичного сорбции/внедрения сегментов полимера в пористые наполнители. В работе [29] было показано, что сплошные пленки на основе ПТМСП и PIM-1, содержащие 10 мас. % PAF, демонстрируют только 5–7% снижения проницаемости для

CO₂ в течение 240 дней, в то время как немодифицированные ПТМСП и PIM-1 показали более выраженное снижение транспорта газа на 38–62% [29]. Хотя такие функциональные добавки, как MOF, PAF, GO, демонстрируют хороший потенциал для создания мембран со смешанной матрицей с улучшенной селективностью, проницаемостью и стабильностью во времени, производство данных добавок является дорогостоящим и трудно масштабируемым [47]. Наилучшими кандидатами в качестве функциональных добавок являются ССПС, получаемые путем простого сшивания ароматических мономеров по реакции Фриделя–Крафтса. Они обладают пористостью, аналогичной MOF и PAF. ССПС, впервые полученные Даванковым, Рогожиным и Цюрупой в 1970-х гг., представляют собой класс нанопористых материалов с широким спектром практических и потенциальных применений, таких как сорбция и разделение газов, гетерогенный катализ и хроматографическое разделение, удаление металлов из водных сред [48–53]. Ранее было показано, что промышленный образец ССПС (Purolite MN202) был эффективно использован в качестве адсорбента для выделения бензола, толуола и о-ксилола (БТК). При сравнении с такими промышленными адсорбентами, как активированный уголь (Carbon CD500) и бентонитовая глина (Claytone-40), ССПС продемонстрировал максимальную способность поглощения бензола, толуола и о-ксилола (0.8 ± 0.1 ; 0.70 ± 0.08 и 0.63 ± 0.06 ммоль/г при 26°C), что говорит о перспективности данных материалов при выделении БТК из водных сред [54]. Введение ССПС в PIM-1 привело не только к увеличению проницаемости, но также к значительному замедлению старения полимера и увеличению селективности со временем [36]. Комбинирование преимуществ сорбционного и первапорационного методов разделения, путем создания мембран на основе ПТМСП и высокоэффективных сорбентов, позволило бы существенно интенсифицировать процессы газоразделения и выделения ЛОС из воды.

В этой статье впервые получены и исследованы принципиально новые мембраны со смешанной матрицей на основе коммерческих ПТМСП (Gelest, Inc., USA) и ССПС (Purolite Ltd., Macronet™ MN200, UK) с содержанием до 50 мас. %, где сорбционную функцию по большей части выполняет мелкодисперсный ССПС, а транспортные, механические и пленкообразующие свойства обеспечивает ПТМСП. Провели исследования транспортных и разделительных свойств ПТМСП/ССПС мембран в процессе газоразделения и термопервапорации при разделении модельных бинарных смесей бензол-вода, толуол-вода, ксилол-вода и многокомпонентной модельной смеси бензол-толуол-ксилол-вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реагенты

ПТМСП (SSP-070, lot 9D-35578) был приобретен у компании Gelest, Inc. (США). Коммерческий сорбент Macronet™ MN200 (партия 113X/18/15) был приобретен в Purolite Ltd.

Формование ПТМСП и ПТМСП/ССПС мембран

Для приготовления мембран использовали 1.5 мас. % раствор ПТМСП в хлороформе. Сплошные ПТМСП мембраны получали путем заливки раствора ПТМСП-хлороформ на целлофан и последующей сушкой в течение 200 ч при комнатной температуре. Исходный диаметр пленки составлял 7.5 см. После снятия мембраны с целлофана, образованное в процессе сушки утолщение по краю мембраны срезали ножницами. Толщина полученных сплошных ПТМСП мембран варьировалась в пределах 35–45 мкм. Толщину пленок определяли при помощи электронного микрометра Mitutoyo® ABSOLUTE Digimatic 293 с точностью ± 1 мкм.

Для получения гибридных мембран использовали промышленный сорбент бипористого типа Macronet™ MN200 (Внутренняя удельная поверхность составляет 1100 м²/г, плотность – 0.48 г/см³) [55]. Исходный размер сферических зерен MN200 варьируется в пределе 300–1200 мкм. Дисперсию полимера получали при размоле гранул сорбентов в набухшем состоянии в шаровой вибромельнице.

ПТМСП/ССПС суспензию с различным содержанием наполнителя (0, 1.0, 2.5, 5, 10, 30 и 50 мас. %) готовили путем смешивания двух растворов в хлороформе, содержащих 1.5 мас. % ПТМСП и 1.5 мас. % ССПС. Методика получения гибридных мембран подробно описана в работе [38].

Сканирующая электронная микроскопия

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

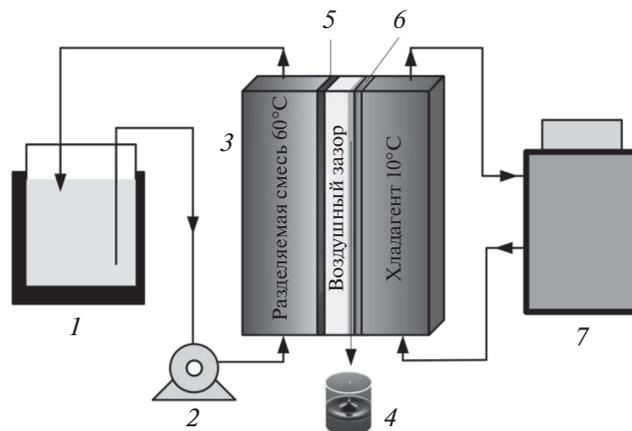


Рис. 1. Принципиальная схема термопервапорационной установки: 1 – термостат с разделяемой смесью, 2 – перистальтический насос, 3 – мембранный модуль, 4 – сборник для пермеата, 5 – мембрана, 6 – металлическая поверхность конденсации, 7 – криостат.

Газопроницаемость

Коэффициенты проницаемости (P) для чистых газов O₂, N₂, CO₂, CH₄ измеряли на установке HZG TimeLag machine [56], при давлении над мембраной 0.1–0.8 бар и температуре 30°C. Идеальная селективность (α) по паре газов рассчитывалась, как отношение проницаемостей отдельных газов. Площадь исследуемых образцов мембран составляет 13.8 см².

Термопервапорация (ТПВ)

Термопервапорационные эксперименты проводились на установке, показанной на рис. 1. Описание установки и проведение термопервапорационных экспериментов подробно представлено в работе [38].

Исходные концентрации целевых компонентов в бинарных растворах были максимально близкие к их растворимости в воде, например, для бензола максимальная растворимость в воде при 20°C составляет 0.18% [57], для толуола – 0.052% [58], а для о-ксилола – 0.02% [59]. Для многокомпонентного раствора бензол-толуол-ксилол-вода концентрации компонентов составляли 0.01-0.01-0.01-99.97 мас. %. Данный состав многокомпонентной смеси БТК наиболее распространен в литературных источниках и близок к содержанию летучих органических соединений в сточных водах нефтехимических производств [60].

Содержание органических компонентов определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М. Хроматограф оснащен пламенно-ионизационным детектором (температура испарения – 200°C, температура колонки –

120°C и температура детектора – 150°C). Использовали капиллярную колонку Phenomenex Zebrow ZB-FFAP (длина 50 м, диаметр 0.32 мм, толщина фазы 0.50 мкм).

Общий поток пермеата ($J_{\text{общ}}$), кг/(м² ч), определяли весовым методом по формуле (1):

$$J_{\text{общ}} = \frac{m}{St}, \quad (1)$$

где m – это общая масса пермеата (кг), проникшего через мембрану площадью S (м²) за время t , ч.

Фактор разделения (β) определяли по формуле (2):

$$\beta = \frac{y_o x_w}{y_w x_o}, \quad (2)$$

где x_o и x_w – массовые доли органического компонента и воды в разделяемой смеси, а y_o и y_w – массовые доли органического компонента и воды в пермеате.

Массовые потоки компонентов в пермеате определяли, как $J_i = J y_o$.

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

$$\text{PSI} = J(\beta - 1). \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии мембран

Путем смешения растворов ПТМСП и ССПС в хлороформе были получены мембраны с варьируемым содержанием частиц ССПС от 1 до 50 мас. %. Как видно из рис. 2а исходная ПТМСП мембрана имеет гладкую однородную поверхность. На изображении поперечного среза ПТМСП/ССПС мембран (рис. 2б–2з) видно, что на одной из поверхностей мембраны наблюдается увеличенное содержание частиц ССПС. При этом частицы ССПС, расположенные на поверхности мембраны, агрегируют с образованием отдельных объектов до 30 мкм. Скорее всего это происходит в процессе формирования мембраны из-за разности в плотности полимеров (ССПС (0.5 г/см³), ПТМСП (0.75–0.79 г/см³)). Более очевидно данный факт проявляется на рис. 3ж, 2з, где содержание ССПС в ПТМСП составляет 30 и 50 мас. %. У мембран проявляется явная асимметрия и на поперечном срезе мембраны схожи с композиционными мембранами (ярко выраженный тонкий сплошной слой из ПТМСП и толстый пористый слой из ССПС). Выраженный слой ПТМСП, толщиной 4–10 мкм, также содержит частицы ССПС. Стоит

отметить, что слой, состоящий из ССПС, имеет толщину 120–200 мкм и прекрасно удерживается в мембране за счет ПТМСП, исполняющего роль связующего компонента. Скорее всего, механические свойства данных мембран в основном обеспечиваются тонким слоем ПТМСП. При увеличении содержания ССПС до 60 мас. % мембрана является хрупкой и разрушается при снятии с барабана.

Исследование газопроницаемых свойств мембран

На рис. 3 представлены зависимости коэффициентов проницаемости различных пенетрантов (а) и селективности по парам газов CO₂/N₂, CO₂/O₂, CO₂/CH₄, O₂/N₂ (б) в диапазоне концентрации ССПС 0–50 мас. %. Коэффициенты проницаемости по всем пенетрантам возрастают в 1.2–1.7 раза при увеличении концентрации MN200 в материале мембраны с 0 до 20 мас. %, так по азоту коэффициент проницаемости увеличивается с 3200 до 3800 Баррер, а по углекислому газу с 21800 до 38200 Баррер (рис. 3а). При содержании ССПС более 20 мас. % проницаемость по газам значительно увеличивается и при содержании ССПС в ПТМСП 50 мас. % коэффициент проницаемости по азоту составляет 23000 Баррер, а по углекислому газу 81000 Баррер. При этом идеальная селективность по всем парам газов незначительно увеличивается при добавлении до 5 мас. % ССПС в ПТМСП (рис. 3б). В диапазоне концентраций ССПС 5–20 мас. % идеальная селективность по всем парам газов практически не изменяется. При содержании ССПС более 20 мас. % селективность по всем парам газов снижается и достигает значений ниже, чем у исходной ПТМСП мембраны.

Увеличение коэффициентов проницаемости мембран при добавлении до 20 мас. % ССПС в ПТМСП скорее всего связано с увеличением свободного объема материала, так как сверхсшитые полистиролы обладают большим свободным объемом (более 30%). Данный факт коррелирует с литературными данными, так включение различных добавок MOF, PAF, ССПС в стеклообразные полимеры (PIM-1 и ПТМСП) также приводит к увеличению проницаемости при селективности, аналогичной или близкой к контрольному образцу [29–31, 38, 61]. Что касается мембран с содержанием ССПС более 20 мас. % значительное увеличение коэффициентов проницаемости при падении селективности по всем парам газам с большей вероятностью связано с наличием дефектов в исследуемых образцах мембран. Слой ПТМСП при добавке ССПС 50 мас. % составляет около 4 мкм и также включает частицы сорбента, что может приводить к неоднородности и нарушению сплошного селективного слоя ПТМСП.

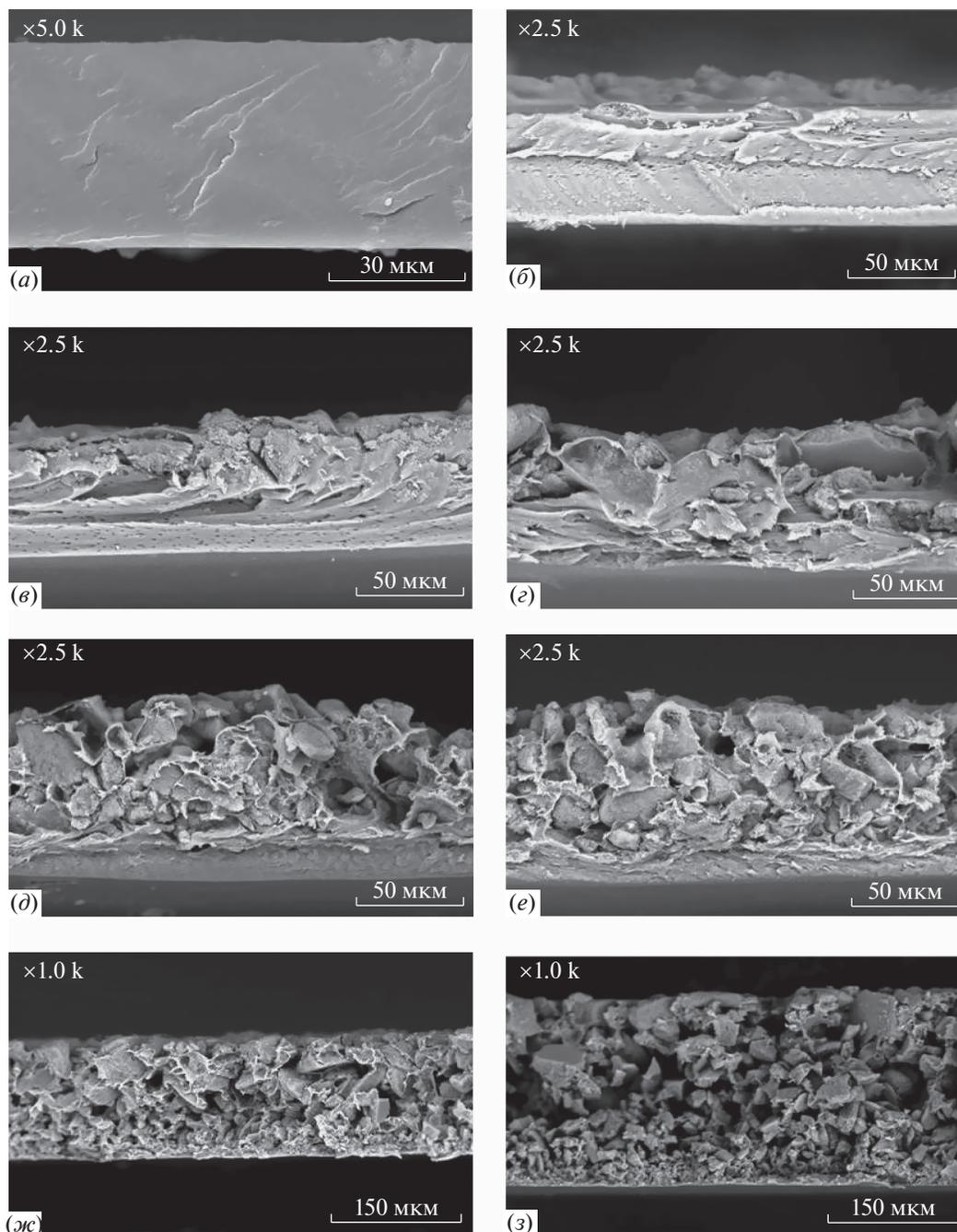


Рис. 2. СЭМ изображения мембран: *a* – поперечный срез ПТМСП мембраны, увеличение $\times 5000$; *б* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 1.0 мас. %, увеличение $\times 2500$; *в* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 2.5 мас. %, увеличение $\times 2500$; *г* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 5 мас. %, увеличение $\times 2500$; *д* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 10 мас. %, увеличение $\times 2500$; *е* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 20 мас. %, увеличение $\times 2500$; *ж* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 30 мас. %, увеличение $\times 1000$; *з* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 50 мас. %, увеличение $\times 1000$.

Исследование термопервапорационных свойств мембран

Исходная ПТМСП мембрана и ПТМСП мембраны, содержащие от 5 до 50 мас. % ССПС были исследованы при термопервапорационном разде-

лении модельных бинарных растворов, содержащих 0.15 мас. % бензола в воде, 0.05 мас. % толуола в воде и 0.016 мас. % о-ксилола в воде. Концентрации органических компонентов в растворах были максимально близки к их растворимости в

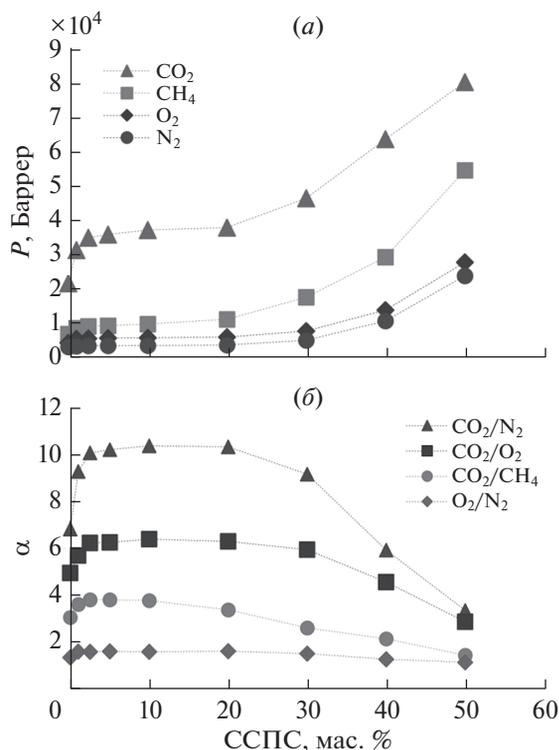


Рис. 3. Зависимости коэффициентов проницаемости по легким газам (N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4) (а) и идеальной селективности CO_2/N_2 , CO_2/O_2 , CO_2/CH_4 , O_2/N_2 (б) от содержания ССПС в ПТМСП.

воде [57–59]. Термопервапорационные эксперименты проводились при температуре разделяемого раствора 60°C и температуре хладагента 10°C . Данные о потоке пермеата и факторе разделения от содержания ССПС в ПТМСП приведены на рис. 4. Поток пермеата для всех трех бинарных растворов возрастает с увеличением содержания ССПС в ПТМСП. Так, по сравнению с исходной ПТМСП мембраной, поток пермеата для мембраны ПТМСП/ССПС 50 мас. % был в 4 раза выше при разделении о-ксилол-вода ($0.12\text{--}0.47\text{ кг/м}^2\text{ ч}$), в 6 раз выше при разделении толуол-вода ($0.075\text{--}0.43\text{ кг/м}^2\text{ ч}$) и в 7 раз выше при разделении бензол-вода ($0.14\text{--}0.96\text{ кг/м}^2\text{ ч}$). Данное увеличение потока пермеата можно связать с значительно меньшим сплошным слоем ПТМСП в случае ПТМСП/ССПС мембран. По результатам СЭМ сплошной слой из ПТМСП в мембранах со смешанной матрицей, где содержание ССПС варьируется в пределах 30–50 мас. %, составляет 4–10 мкм. Рост потока пермеата в ряду о-ксилол < толуол < бензол объясняется большим содержанием бензола в разделяемом растворе и видимо лучшей сорбцией. Обычно с уменьшением толщины мембраны, возрастает поток пермеата, но снижается селективность разделения. Однако

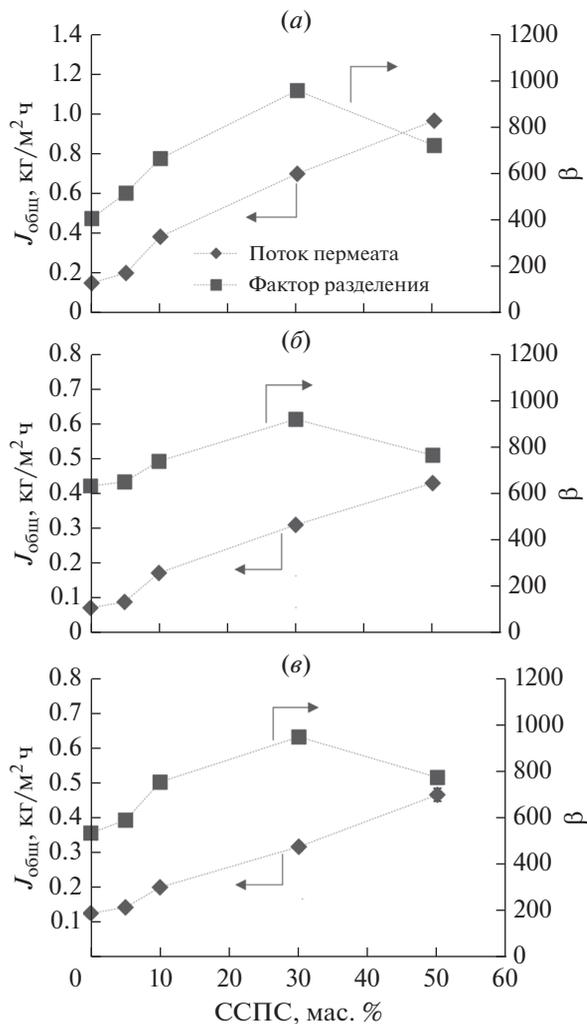


Рис. 4. Зависимость потока пермеата и фактора разделения от содержания ССПС в ПТМСП при термопервапорационном разделении бинарных растворов: а – бензол-вода, б – толуол-вода, в – о-ксилол-вода. Условия процесса: $T_{\text{р-ра}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{хлад}} = 10^\circ\text{C}$, $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5\text{ мм}$.

полученные в работе ПТМСП/ССПС мембраны показали существенное увеличение фактора разделения (в 1.5–2 раза) в сравнении с исходной ПТМСП мембраной. Максимальные значения фактора разделения (>900) для всех обрабатываемых растворов были получены для ПТМСП мембраны с содержанием ССПС 30 мас. %. При содержании ССПС до 50 мас. % фактор разделения органика/вода снижался. Такая зависимость фактора разделения от содержания ССПС в ПТМСП может объясняться либо достижением оптимума содержания ССПС (30 мас. %), либо возможными дефектами в сплошном слое ПТМСП для мембран с содержанием 50 мас. % ССПС.

Результаты термопервапорационного разделения многокомпонентной смеси БТК для ПТМСП

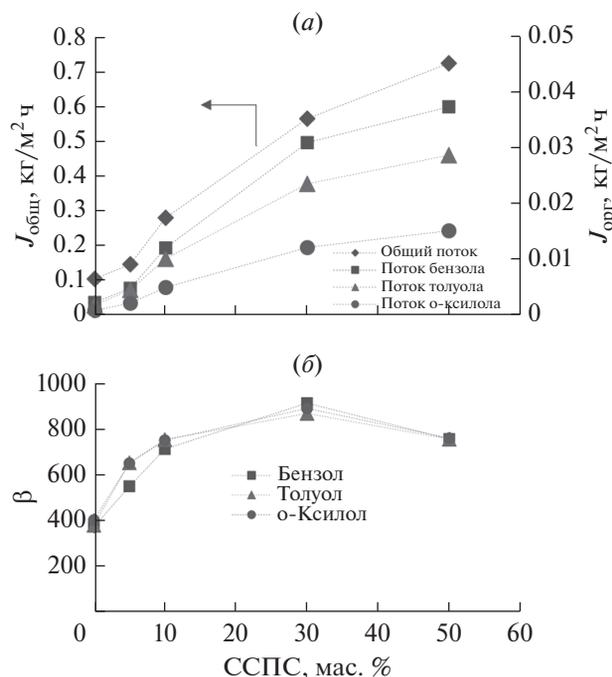


Рис. 5. Зависимость потока пермеата, потока органических компонентов (а) и фактора разделения (б) от содержания ССПС в ПТМСП при термопервапорационном разделении многокомпонентной смеси БТК. Условия процесса: $T_{\text{p-ра}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{хлад}} = 10^{\circ}\text{C}$, $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5$ мм.

мембран с различным содержанием ССПС представлены на рис. 5. Концентрация каждого из органических компонентов (бензол, толуол, о-ксилол) в растворе составляла 0.01 мас. %, таким образом, общее содержание БТК составляло 0.03 мас. %. Как и в случаи разделения бинарных растворов, поток пермеата при термопервапорационном разделении многокомпонентной БТК смеси возрастает в 6.5 раз с увеличением добавки ССПС (рис. 5а) и для ПТМСП/ССПС 50 мас. % мембрана составляет 0.73 кг/м² ч. Увеличение потоков органических компонентов с добавлением ССПС более существенно. Так, поток бензола в сравнении с исходной ПТМСП мембраной вырос в 13 раз при содержании 50 мас. % ССПС в ПТМСП (0.0027–0.035 кг/м² ч). Для каждой мембраны потоки органических компонентов увеличивались в следующем ряду: о-ксилол < толуол < бензол (рис. 5а). При выделении БТК из многокомпонентного модельного раствора удалось добиться увеличения фактора разделения более чем в 2 раза по всем органическим компонентам в сравнении с исходной ПТМСП мембраной. Данный факт может говорить о том, что ССПС, обладающие великолепными сорбирующими свойствами, эффективно сорбируют органические компоненты из водного раствора. В результате чего ПТМСП/ССПС мембрана набухает, что увеличивает транспорт целевых компонентов через тонкий слой ПТМСП, так-

же содержащий частицы ССПС. Причем, фактор разделения для многокомпонентного БТК раствора, как и в случае для бинарных растворов имеет максимум при содержании ССПС 30 мас. % в ПТМСП. При этом факторы разделения органика/вода для каждой в отдельности мембраны демонстрируют довольно схожие значения.

Сравнение первапорационных результатов, полученных в данной работе и ранее опубликованных в литературных источниках, представлено в табл. 1. Для сравнения эффективности мембран в литературе широко применяется индекс первапорационного разделения (PSI), который включает в себя как поток пермеата, так и фактор разделения. Как можно заметить ПТМСП/ССПС мембраны, полученные в данной работе, демонстрируют лучшие характеристики, чем мембраны, представленные в других источниках при первапорационном выделении бензола, толуола и о-ксилола из водных сред. Таким образом, в рамках данной работы были получены мембраны со смешанной матрицей, содержащие до 50 мас. % ССПС с высокими транспортными и разделительными характеристиками, что является важным шагом на пути к применению первапорации, как перспективного метода удаления летучих органических соединений из воды.

Таблица 1. Сравнение первапорационных характеристик

Мембраны	Условия	Содержание органики, мас. %	Поток пермеата, кг/м ² ч	Фактор разделения	PSI, кг/м ² ч	Источник
Поливинилиденфторид (полое волокно)	ВПВ*, 25°C; 0.025 бар	0.08 (Бензол)	0.26	250	65	[64]
Полидиметилсилоксан (ПДМС)	ВПВ, 60°C; 0.01 бар	0.14 (Бензол)	0.15	3302	495.2	[65]
Поли(этилметакрилат)-ПДМС	ВПВ, 40°C; 1.3×10^{-5} бар	0.06 (Бензол)	0.018	2400	43.2	[66]
Поли(этилметакрилат)-ПДМС	ВПВ, 40°C; 1.3×10^{-5} бар	0.05 (Бензол)	0.017	3700	63	[66]
Полиэфир-блок-амид (ПЭБА)	ВПВ, 0.01 бар	0.03 (Толуол)	0.085	60	5	[67]
ПЭБА с 2% NaX наноцеолита	ВПВ, 0.01 бар	0.03 (Толуол)	0.11	60	6.5	[67]
ПЭБА	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.02 (Толуол)	0.02	2450	49	[42]
ПЭБА с 15% сажи	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.02 (Толуол)	0.033	1800	59.4	[42]
ПДМС	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.02 (Толуол)	0.7	80	55.3	[42]
ПДМС с 15% сажи	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.02 (Толуол)	0.3	200	59.7	[42]
ПЭБА	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.05 (Толуол)	0.03	1500	45	[68]
ПЭБА с 15% сажи	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.05 (Толуол)	0.049	920	45	[68]
MFI	ВПВ, 30°C	0.01 (Бензол)	0.12	64	7.6	[69]
		0.01 (Толуол)	0.25	53	13	
		0.01 (о-Ксилол)	0.18	35	4.3	
ПТМСП	ТПВ*, $T_{p-pa} = 60^\circ\text{C}$, $T_{xлад} = 10^\circ\text{C}$ $l_{в.з} = 2.5$ мм	0.15 (Бензол)	0.14	400	56.5	Данная работа
		0.05 (Толуол)	0.075	637	47.7	
		0.016 (о-Ксилол)	0.125	534	66.7	

Таблица 1. Окончание

Мембраны	Условия	Содержание органики, мас. %	Поток пермеата, кг/м ² ч	Фактор разделения	PSI, кг/м ² ч	Источник
ПТМСП/ССПС 5 мас. %	ТПВ, $T_{p-ра} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{хлад} = 10^{\circ}\text{C}$ $l_{в.з} = 2.5$ мм	0.15 (Бензол)	0.19	509	97.4	Данная работа
		0.05 (Толуол)	0.092	655	60.0	
		0.016 (о-Ксилол)	0.14	590	83.6	
ПТМСП/ССПС 10 мас. %	ТПВ, $T_{p-ра} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{хлад} = 10^{\circ}\text{C}$ $l_{в.з} = 2.5$ мм	0.15 (Бензол)	0.37	659	246	Данная работа
		0.05 (Толуол)	0.175	743	130	
		0.016 (о-Ксилол)	0.20	755	151	
ПТМСП/ССПС 30 мас. %	ТПВ, $T_{p-ра} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{хлад} = 10^{\circ}\text{C}$ $l_{в.з} = 2.5$ мм	0.15 (Бензол)	0.69	1125	778	Данная работа
		0.05 (Толуол)	0.31	924	289	
		0.016 (о-Ксилол)	0.32	951	301	
ПТМСП/ССПС 50 мас. %	ТПВ, $T_{p-ра} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{хлад} = 10^{\circ}\text{C}$ $l_{в.з} = 2.5$ мм	0.15 (Бензол)	0.96	740	709	Данная работа
		0.05 (Толуол)	0.43	770	333	
		0.016 (о-Ксилол)	0.47	775	361	

* ВПВ – вакуумная переработка; ТПВ – термопереработка.

ВЫВОДЫ

В работе были получены ПТМСП мембраны с большим содержанием частиц сорбента ССПС (до 50 мас. %) для задач газоразделения и термопервапорационного выделения летучих органических соединений из воды. Выбор промышленного ССПС сорбента Purolite Macronet™ MN200 обусловлен его высокой сорбционной емкостью к летучим органическим соединениям. Методом СЭМ было установлено, что при содержании ССПС более 30 мас. % в ПТМСП у мембран проявляется явная асимметрия и на поперечном срезе мембраны представляют собой композиционные мембраны с тонким селективным слоем (ПТМСП) и пористой подложкой (ССПС). Выраженный слой ПТМСП, толщиной 4–10 мкм, также содержит частицы ССПС. Стоит отметить, что слой, состоящий из ССПС, достигает толщины 120–200 мкм и прекрасно удерживается в мембране за счет ПТМСП, исполняющего роль связующего компонента.

Исследовано влияние состава композиций ПТМСП/ССПС на газопроницаемость полученных мембран по легким газам (N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4). Установлено, что коэффициенты проницаемости по легким газам возрастают при увеличении концентрации MN200 в материале мембраны с 0 до 20 мас. %. Введение ССПС более 20 мас. % в ПТМСП приво-

дит увеличению коэффициентов проницаемости в 4–7 раз, при снижении селективности.

Свойства ПТМСП мембран с различным наполнением ССПС были исследованы при термопервапорационном разделении как бинарных растворов бензол-вода, толуол-вода, о-ксилол-вода, так и при разделении многокомпонентной смеси БТК-вода. Поток пермеата значительно возрастал (в 4–7 раз) с увеличением содержания ССПС в ПТМСП для всех исследуемых растворов. Данное увеличение потока пермеата связывается с значительно меньшей толщиной слоя ПТМСП в случае ПТМСП/ССПС мембран. Помимо улучшения транспортных свойств, полученные в работе ПТМСП/ССПС мембраны показали существенное увеличение фактора разделения (в 1.5–2 раза) в сравнении с исходной ПТМСП мембраной. Максимальные значения фактора разделения (>900) для всех обрабатываемых растворов были получены для ПТМСП мембраны с содержанием ССПС 30 мас. %. При загрузке ССПС до 50 мас. % фактор разделения органика/вода снижался. Было проведено сравнение первапорационных результатов, полученных в данной работе и ранее опубликованных в литературных источниках. ПТМСП/ССПС мембраны, полученные в данной работе, демонстрируют лучшие характеристики, чем мембраны представленные в литературе при первапораци-

онном выделении бензола, толуола и о-ксилола из водных сред.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00363). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИХХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D. // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 4729.
2. Pulyalina A., Rostovtseva V., Faykov I., Tataurov M., Dubovenko R., Shugurov S. // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 990.
3. Volkov V., Borisov I., Golubev G., Vasilevsky V., Matveev D., Bondarenko G., Volkov A. // *J. Chemical Technology & Biotechnology*. 2020. V. 95. P. 40.
4. Buonomenna M.G. // *RSC Advances*. 2013. V. 3. P. 5694.
5. Yampolskii Y. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 3298.
6. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. V. 48. P. 4638.
7. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Andreyanov F.A., Borisov I.L., Zarezin D.P., Bakhtin D.S., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F. // *Reactive and Functional Polymers*. 2020. V. 149. P. 104513.
8. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. // *Progress in Polymer Science*. 2001. V. 26. P. 721.
9. Karpov G.O., Borisov I.L., Volkov A.V., Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 1282.
10. Yampolskii Y., Starannikova L., Belov N., Bermeshev M., Gringolts M., Finkelshtein E. // *J. Membrane Science*. 2014. V. 453. P. 532.
11. Borisov I.L., Golubev G.S., Patrusheva E.V., Sinekov S.P. // *Chemical Engineering Transactions*. 2018. V. 64. P. 43.
12. McKeown N.B., Budd P.M. // *Chemical Society Reviews*. 2006. V. 35. P. 675.
13. Talluri V., Patakova P., Moucha T., Vopicka O. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 1943.
14. Masuda T., Isobe E. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. P. 841.
15. Borisov I.L., Volkov V.V. // *Separation and Purification Technology*. 2015. V. 146. P. 33.
16. Volkov V.V., Fadeev A.G., Khotimsky V.S., Litvinova E.G., Selinskaya Y.A., McMillan J.D., Kelley S.S. // *J. Applied Polymer Science*. 2004. V. 91. P. 2271.
17. Golubev G., Volkov V., Borisov I., Volkov A. // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2022. V. 36. P. 100788.
18. Dorkenoo K.D., Pfromm P.H. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 3747.
19. Nagai K., Nakagawa T. // *J. Membrane Science*. 1995. V. 105. P. 261.
20. Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko Y.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B. // *Membranes and Membrane Technologies*. 2019. V. 1. P. 45.
21. Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Sokolova M.P., Chen B., Plisko T.V., Markelov D.A., Ermakov S.S. // *J. Materials Science*. 2016. V. 51. P. 7652–7659.
22. Pulyalina A., Rostovtseva V., Polotskaya G., Vinogradova L., Zoolshoev Z., Simonova M., Hairullin A., Toikka A., Pientka Z. // *Polymer*. 2019. V. 172. P. 355.
23. Vu D.Q., Koros W.J., Miller S.J. // *J. Membrane Science*. 2003. V. 211. P. 311.
24. Smith S.J., Konstas K., Lau C.H., Gozukara Y.M., Easton C.D., Mulder R.J., Ladewig B.P., Hill M.R. // *Crystal Growth & Design*. 2017. V. 17. P. 4384.
25. Dai Z., Laining V., Deng J., Ansaloni L., Deng L. // *Membranes*. 2018. V. 8. P. 76.
26. Suhaimi N.H., Yeong Y.F., Ch'ng C.W.M., Jusoh N. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 2042.
27. Penkova A.V., Kuzminova A.I., Dmitrenko M.E., Surkova V.A., Liamin V.P., Markelov D.A., Komolkin A.V., Poloneeva D.Y., Laptenkova A.V., Selyutin A.A., Mazur A.S., Emeline A.V., Thomas S., Ermakov S.S. // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 263. P. 118370.
28. Smith S.J., Hou R., Konstas K., Akram A., Lau C.H., Hill M.R. // *Accounts of Chemical Research*. 2020. V. 53. P. 1381.
29. Lau C.H., Nguyen P.T., Hill M.R., Thornton A.W., Konstas K., Doherty C.M., Mulder R.J., Bourgeois L., Liu A.C., Sprouster D.J. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. V. 53. P. 5322.
30. Lau C.H., Konstas K., Thornton A.W., Liu A.C., Mudie S., Kennedy D.F., Howard S.C., Hill A.J., Hill M.R. // *Angewandte Chemie*. 2015. V. 127. P. 2707.
31. Volkov A.V., Bakhtin D.S., Kulikov L.A., Terenina M.V., Golubev G.S., Bondarenko G.N., Legkov S.A., Shandryuk G.A., Volkov V.V., Khotimskiy V.S. // *J. Membrane Science*. 2016. V. 517. P. 80.
32. Bakhtin D.S., Kulikov L.A., Legkov S.A., Khotimskiy V.S., Levin I.S., Borisov I.L., Maksimov A.L., Volkov V.V., Karakhanov E.A., Volkov A.V. // *J. Membrane Science*. 2018. V. 554. P. 211.
33. Bakhtin D., Bazhenov S., Polevaya V., Grushevenko E., Makaev S., Karpacheva G., Volkov V., Volkov A. // *Membranes*. 2020. V. 10. P. 419.
34. Bhavsar R.S., Mitra T., Adams D.J., Cooper A.I., Budd P.M. // *J. Membrane Science*. 2018. V. 564. P. 878.
35. Mitra T., Bhavsar R.S., Adams D.J., Budd P.M., Cooper A.I. // *Chemical Communications*. 2016. V. 52. P. 5581.
36. Hou R., O'Loughlin R., Ackroyd J., Liu Q., Doherty C.M., Wang H., Hill M.R., Smith S.J. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. V. 59. P. 13773.
37. Lau C.H., Mulet X., Konstas K., Doherty C.M., Sani M.-A., Separovic F., Hill M.R., Wood C.D. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. V. 55. P. 1998.
38. Golubev G.S., Borisov I.L., Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Bakhtin D.S., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V. // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. P. 498.
39. Olivieri L., Ligi S., De Angelis M.G., Cucca G., Petti-nau A. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. V. 54. P. 11199.
40. Ong Y.K., Shi G.M., Le N.L., Tang Y.P., Zuo J., Nunes S.P., Chung T.-S. // *Progress in Polymer Science*. 2016. V. 57. P. 1.

41. Ji W., Sikdar S.K. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1996. V. 35. P. 1124.
42. Panek D., Konieczny K. // Separation and purification technology. 2007. V. 57. P. 507.
43. Jeong D., Oh J., Yum I., Lee Y. // Desalination and Water Treatment. 2010. V. 17. P. 242.
44. Jia Z., Wu G. // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 235. P. 151.
45. Yu S., Jiang Z., Ding H., Pan F., Wang B., Yang J., Cao X. // J. Membrane Science. 2015. V. 481. P. 73.
46. Penkova A.V., Acquah S.F., Sokolova M.P., Dmitrenko M.E., Toikka A.M. // J. Membrane Science. 2015. V. 491. P. 22.
47. Cheng X.Q., Wang Z.X., Jiang X., Li T., Lau C.H., Guo Z., Ma J., Shao L. // Progress in Materials Science. 2018. V. 92. P. 258.
48. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // Reactive Polymers. 1990. V. 13. P. 27.
49. Wood C.D., Tan B., Trewin A., Su F., Rosseinsky M.J., Bradshaw D., Sun Y., Zhou L., Cooper A.I. // Advanced Materials. 2008. V. 20. P. 1916.
50. Woodward R.T., Stevens L.A., Dawson R., Vijayaraghavan M., Hasell T., Silverwood I.P., Ewing A.V., Ratvijitvech T., Exley J.D., Chong S.Y. // J. American Chemical Society. 2014. V. 136. P. 9028
51. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Reactive and Functional Polymers. 2006. V. 66. P. 768.
52. Castaldo R., Gentile G., Avella M., Carfagna C., Ambrogio V. // Polymers. 2017. V. 9. P. 651.
53. Urban J., Svec F., Fréchet J.M. // J. Chromatography A. 2010. V. 1217. P. 8212.
54. Hackbarth F.V., Vilar V.J., De Souza G.B., de Souza S., De Souza A.A.U. // Adsorption. 2014. V. 20. P. 577.
55. Polymeric Adsorbent Resins for Industrial Applications. Brochure 2020, 15. URL: <http://www.puro-lite.com> (дата обращения 10.04.2022).
56. Shishatskiy S.M., Yampolskii Yu.P., Peinemann K.V. // J. Membrane Science. 1996. V. 112. P. 275.
57. Coker A.K., Ludwig E.E. Eds. Ludwig's Applied Process Design for Chemical And Petrochemical Plants. V. 1, Elsevier, Oxford, United Kingdom. 2007.
58. GESTIS Substance Database. URL: <https://gestis-database.dguv.de/> (дата обращения 10.04.2022).
59. Pocket Guide to Chemical Hazards: NIOSH, CDC. URL: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/default.html> (дата обращения 10.04.2022).
60. Anjum H., Johari K., Gnanasundaram N., Appusamy A., Thanabalan M. // J. Cleaner Production. 2019. V. 221. P. 3238.
61. Ghalei B., Sakurai K., Kinoshita Y., Wakimoto K., Isfahani A.P., Song Q., Doitomi K., Furukawa S., Hirao H., Kusuda H. // Nature Energy. 2017. V. 2. P. 1.
62. Jian K., Pintauro P.N. // J. Membrane Science. 1997. V. 135. P. 41.
63. Wu H., Liu L., Pan F., Hu C., Jiang Z. // Separation and purification technology. 2006. V. 51. P. 352.
64. Uragami T., Yamada H., Miyata T. // J. Membrane Science. 2001. V. 187. P. 255.
65. Matavos-Aramyan S., Bagheri G., Jazebizadeh M.H. // Silicon. 2019. V. 11. P. 1725.
66. Panek D., Konieczny K. // Desalination. 2008. V. 222. P. 280.
67. Torkaman R., Kazemian H., Soltanieh M. // Iranian J. Chemistry and Chemical Engineering. 2010. V. 29. P. 91.

Membranes Based on PTMSP and Hiper-Crosslinked Polystyrene for Gas Separation and Thermopervaporation Removal of Volatile Organic Compounds from Aqueous Media

G. S. Golubev^{1,*}, S. E. Sokolov¹, T. N. Rokhmanka¹, D. S. Bakhtin¹, I. L. Borisov¹, and A. V. Volkov¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

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

In order to increase the efficiency of membranes in the processes of gas separation and thermopervaporation removal of volatile organic compounds from aqueous media, for the first time, mixed-matrix membranes based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) with a content of hypercrosslinked polystyrene particles (SHPS) up to 50 wt % were obtained and experimentally studied. The industrial sorbent Purolite Macronet™ MN200, with a high sorption capacity for organic solvents, was chosen as HCPS. It was found that HCPS particles are nonuniformly distributed over the volume of the membrane, and at a HCPS content of more than 30 wt % in PTMSP, membranes show a clear asymmetry. On the cross-sections reveal composite membranes with a thin selective layer (PTMSP) and a porous support (HCPS). It is shown that the permeability coefficients for light gases (N₂, O₂, CO₂, CH₄) increase by a factor of 1.2–1.7 with an increase in the MN200 concentration in the membrane material from 0 to 20 wt %. The introduction of HCPS more than 20 wt % in PTMSP leads to an increase in permeability coefficients by 4–7 times, with a decrease in selectivity. The properties of PTMSP membranes with different fillings of HCPS were studied during the thermopervaporation separation of both binary solutions of benzene-water, toluene-water, o-xylene-water, and in the separation of a multicomponent mixture of BTX-water. It was found that the permeate flux and the separation factor increase with an increase in the content of HCPS in PTMSP for all the studied solutions. The maximum values of the separation factor (>900) for all studied solutions were obtained for the PTMSP membrane with a 30 wt % HCPS content.

Keywords: benzene, toluene, o-xylene, BTX, thermopervaporation, gas separation, PTMSP, HCPS, mixed matrix membranes

УДК 544.6.018.47-036.5:544.6.018.462.42:546.284-31:546.824-31:546.831.4

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ NAFION® И ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ

© 2022 г. Е. Ю. Сафронова^а*, О. В. Корчагин^б, В. А. Богдановская^б, А. Б. Ярославцев^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: safronova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Повышение химической стабильности гибридных мембран на основе перфторсульфополимеров необходимо для увеличения продолжительности срока службы топливных элементов. В данной статье представлены результаты исследования влагосодержания, механических, термомеханических и транспортных свойств, а также химической стабильности мембран Nafion® 212, модифицированных наночастицами гидратированных оксидов кремния, циркония и титана методом *in situ*. Показано влияние природы допанта на свойства получаемых материалов. Изучена химическая деградация исходной и гибридных мембран *ex situ* с помощью обработки реагентом Фентона в течение 240 ч. Стабильность материалов увеличивается в ряду: Nafion + SiO₂ < Nafion + ZrO₂ < Nafion < Nafion + TiO₂. Для мембран, содержащих гидратированный оксид титана, изменение массы в результате обработки реагентом Фентона оказывается вдвое ниже, чем для исходной мембраны Nafion. Это указывает на увеличение химической стабильности материалов при внедрении наночастиц TiO₂ за счет их способности связывать свободные радикалы. Максимальная мощность мембранно-электродных блоков на основе гибридных мембран, содержащих гидратированные оксиды титана и кремния, выше, чем на основе Nafion 7–10% при влажности ~100% и температуре 5°C.

Ключевые слова: Нафион, гибридная мембрана, деградация, стабильность, топливный элемент, газопроницаемость

DOI: 10.31857/S2218117222060086

1. ВВЕДЕНИЕ

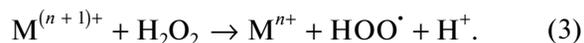
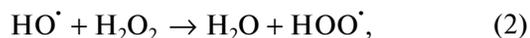
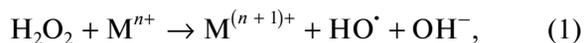
Топливные элементы (ТЭ) являются перспективными источниками энергии для транспорта, портативных и стационарных устройств [1–4]. Важным компонентом ТЭ является протонообменная мембрана, которая служит для разделения пространства между катодом и анодом, предотвращения переноса электронов и обеспечения переноса протонов. Перфторированные сульфосодержащие мембраны с длинной (Nafion®) и короткой (Aquilion®) боковой цепочкой используют для создания низкотемпературных ТЭ [5, 6]. Их преимуществами по сравнению с другими твердополимерными электролитами являются высокая ионная проводимость и химическая стабильность. В последние годы также можно отметить увеличение количества работ, направленных на исследование процессов деградации мембран Nafion® и мембранно-электродных блоков (МЭБ – единичных ТЭ) на их основе [7–11]. Это связано с поиском подходов к снижению себестоимости выра-

батываемой энергии. Среди компонентов МЭБ наибольшую стоимость имеют полимерные ионообменные мембраны и катализатор, поэтому важным вопросом является увеличение их стабильности и срока службы МЭБ [12].

Выделяют несколько основных механизмов деградации мембран на основе перфторсульфополимеров: (i) термическая, (ii) механическая и (iii) химическая. За счет прочных C-F связей основной цепочки мембраны Nafion® термически устойчивы почти до 300°C: выше 280°C начинается термическое разложение полимера с отщеплением сульфогрупп, а CF₂-группы основной цепочки разрушаются при температуре выше 400°C [13, 14]. Однако под влиянием высокой температуры и различной влажности в мембране, работающей в ТЭ, могут происходить необратимые изменения микроструктуры, которые влияют на ее влагосодержание и транспортные свойства [15, 16]. Полимерный электролит в МЭБ находится между двумя каталитическими слоями, каждый из которых со-

второй стороны контактирует с газодиффузионным слоем (ГДС). В качестве связующего и протонпроводящего компонента в каталитическом слое используют раствор полимера Nafion. При формировании МЭБ, раствор полимера, смешанный с катализатором, наносят на поверхность ГДС или мембраны. Полимер соединяет электролит с каталитическими слоями с двух сторон. Проведение большого количества циклов гидратации/дегидратации или изменение температур сопровождаются изменением размеров пленки и приводят к нарушению контакта между каталитическим слоем и электролитом [7]. Кроме того, при работе ТЭ мембрана находится под постоянной нагрузкой между биполярными пластинами, что приводит к необратимым деформациям и ее утончению [17, 18]. Авторы [19] отмечали снижение суммарного объема пор в мембране МФ-4СК (российский аналог Nafion®) на 30% в результате прессования МЭБ.

Работа ТЭ приводит к образованию пероксидных и гидроксильных радикалов за счет электрокаталитических процессов с участием водорода и кислорода, диффундирующих к противоположному электроду (кроссовер), в присутствии следов переходных металлов [20, 21]:



Катионы M^{n+} образуются из-за коррозии катализатора или компонентов биполярных пластин. Формирующиеся радикалы атакуют наиболее уязвимые участки полимера: концевые группы макромолекул [–COOH группы на концах основной цепочки макромолекул и концевые группы боковых цепочек (C–S, –SO₃H группы)] и эфирные группы боковых цепочек [22, 23]. Атака радикала HO[•] на концевые карбоксильные группы приводит к последовательному уменьшению количества CF₂ групп в основной цепочке полимера [24]. Атака на C–S связи полимера в гидратированном состоянии приводит к отщеплению функциональных –SO₃H групп и образованию на их месте –COOH групп [25]. Карбоксильные группы в свою очередь могут вновь отщепляться с постепенным уменьшением длины основной цепочки. Авторы [26] отмечают возможность атаки радикалов водорода на четвертичные атомы углерода, которая может приводить к отщеплению боковой цепочки с потерей функциональных сульфогрупп или к уменьшению длины основной цепочки. Таким образом, химическая деградация мембран Nafion® приводит к уменьшению длины макромолекул, толщины пленок, а также к снижению количества функциональных групп и протонной проводимости.

Для оценки продолжительности жизни мембран Nafion® и МЭБ на их основе проводят исследования деградации как отдельных компонентов, так и МЭБ в целом. В первом случае изучают изменение параметров МЭБ *in situ* в ходе многочисленных циклов запуск-остановка, гидратация-дегидратация, нагрев-охлаждение в условиях работы ТЭ [7, 23]. Во втором случае *ex situ* изучают изменение химического состава и свойств мембран под воздействием температуры, химических реагентов и давления в условиях, приближенных к рабочим условиям ТЭ. Одним из широко используемых подходов, воспроизводящих процессы в МЭБ, является обработка пленок с помощью реагента Фентона для их ускоренной химической деградации [20, 27]. О протекании процесса деградации судят по потере массы мембран или количеству вышедших из полимера ионов фтора.

Для оптимизации свойств перфторсульфополимеров широко используется модификация мембран путем внедрения различных добавок, в частности, гидратированных оксидов, кислых солей, углеродных нанотрубок и др. [28, 29]. Присутствие допантов в порах мембран позволяет изменить их сорбционные и транспортные свойства, улучшить проводимость, в том числе при низкой влажности, снизить газопроницаемость и улучшить селективность переноса катионов. Вместе с тем, важным вопросом является исследование влияния присутствия допантов в порах мембран на их химическую стабильность в ТЭ. В литературе есть сведения об уменьшении скорости химической деградации МЭБ на основе гибридных мембран Nafion, содержащих наночастицы платины и оксида церия [30] или оксида циркония [31], за счет улавливания свободных радикалов допантами. Такой подход был использован для создания мембраны Nafion® XL, которая содержит компонент на основе церия. За счет его присутствия повышается химическая стабильность материала по сравнению с аналогичной мембраной Nafion® NR211 [32]. В то же время проводимость материалов, содержащих CeO₂, обычно заметно понижается, что приводит к уменьшению мощности МЭБ [33]. Это побуждает к поиску альтернативных допантов.

Целью данной работы было исследование влияния модификации мембран Nafion® 212 наночастицами гидратированных оксидов с различной кислотностью поверхности (SiO₂, TiO₂, ZrO₂) на их свойства и химическую стабильность по отношению к реагенту Фентона. Наиболее перспективные образцы гибридных материалов протестированы в ТЭ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемые материалы и реагенты

В работе использовали следующие материалы и реагенты: перфторированная сульфосодержа-

шая мембрана Nafion® 212 (Sigma Aldrich, эквивалентная масса 1100, толщина 50 мкм), тетраэтоксисилан (ТЭОС, Aldrich Chemistry, 98%), тетрагидрат титана (Acros Organics, 99.9%), тетрагидрат циркония (Merck, $\geq 99.5\%$), сульфат железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, $\geq 99.0\%$), спирт этиловый (Ферейн, 95%), спирт метиловый (Labscan, 99.9%), кислота соляная (ОАО “Химмед”, ОСЧ), кислота азотная (ОАО “Химмед”, ХЧ), аммиак водный (ОАО “Химмед”, ОСЧ), перекись водорода (ХЧ, ОАО “Химмед”), вода деионизованная (сопротивление 18.2 Мом).

2.2. Получение гибридных мембран

Для получения гибридных материалов мембрану Nafion 212 предварительно кондиционировали для гидратации, перевода в протонную форму по стандартной методике: пленки кипятили в 3%-ном растворе перекиси водорода в течение 1 ч, после чего последовательно выдерживали в 7 М растворе азотной кислоты при комнатной температуре в течение 30 мин, в 1 М растворе соляной кислоты при 80°C в течение 1 ч и в воде при 90°C в течение 1 ч. Полученные мембраны хранили в деионизованной воде.

Для получения гибридных мембран исходную пленку Nafion 212 в гидратированном состоянии помещали в растворы прекурсоров (1 М водные растворы TiOCl_2 и ZrOCl_2 , раствор ТЭОСа в этаноле [$V_{\text{ТЭОС}}/V_{\text{EtOH}} = 0.25$]), выдерживали при постоянном перемешивании в течение заданного времени (24 ч при получении TiO_2 и 3 ч при получении SiO_2 и ZrO_2), затем промывали небольшим количеством воды и выдерживали в 1 М растворе аммиака при комнатной температуре при постоянном перемешивании в течение 30 мин. После модификации образцы переводили в протонную форму обработкой в 1 М растворе соляной кислоты в течение 1 ч с последующим промыванием в деионизованной воде.

2.3. Методы исследования

Содержание допанта определяли гравиметрически. Образец мембраны сушили в вакууме при 50°C в течение 24 ч, измельчали и взвешивали в платиновых тиглях с помощью термовесов Netzsch-TG 209 F1. Затем его нагревали до 600°C и выдерживали в течение 30 мин. По массе остатка оценивали количество введенного допанта.

Размер внедренных частиц определяли с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi HT7700.¹ Мембраны предварительно измельчали и диспергировали в изопропиловом спирте.

¹ Исследования проводили на оборудовании Центра коллективного пользования Института органической химии РАН.

Для определения ионообменной емкости (ИОЕ, мг-экв/г) мембрану в протонной форме выдерживали при 150°C в течение 30 мин для удаления воды. Полученную навеску массой ~ 0.3 г помещали в 50 мл 0.1 М раствора NaCl на 12 ч. Затем раствор соли с мембраной титровали 0.05 М раствором NaOH.

Влагосодержание образцов определяли с помощью термовесов Netzsch-TG 209 F1. Навески образцов, выдержанных в контакте с водой или уравновешенных при влажности RH = 32%, выдерживали при 150°C в течение 30 мин. После такой термообработки мембраны Nafion претерпевают необратимые изменения, поэтому для разных условий влажности использовали различные образцы. Влагосодержание (W , %) рассчитывали, как отношение разницы масс образца до термообработки и после выдерживания при 150°C к массе образца до термообработки.

Механические свойства мембран исследовали с помощью разрывной машины Tinius Olsen H5KT с датчиком силы на 100 Н при температуре $t = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности RH = $20 \pm 2\%$. Скорость растяжения составляла 5 мм/мин. Пленки предварительно выдерживали при влажности RH=32% в эксикаторе над насыщенным раствором CaCl_2 . Использовали прямоугольные образцы длиной 70 мм (базовая длина – 45 мм) и шириной 7 мм. Для каждого типа мембран проводили не менее 5 экспериментов. Толщину и ширину определяли непосредственно перед экспериментом как среднее значение в 5 точках вдоль всей длины (с помощью микрометра Mitutoyo, точность определения 0.001 мм). Модуль Юнга определяли по наклону зависимости напряжение-деформация в области упругих деформаций. Погрешность измерения для каждой серии образцов оценивали по распределению Стьюдента.

Термомеханический анализ проводили с помощью прибора Mettler Toledo DMA/SDTA 861 в режиме сдвига с частотой 1 Гц (преднагрузка 0.05 Н) в диапазоне температур от –40 до 220°C со скоростью нагрева 3°C. Предварительно образцы выдерживали при влажности RH = 95%.

Протонную проводимость мембран изучали в интервале температур 20–85°C при 100%-ной относительной влажности в контакте с деионизованной водой. Измерения проводили с помощью импедансметра Elins Z-1500J (в диапазоне частот 10 Гц–3 МГц) на симметричных ячейках электрод/мембрана/электрод с активной площадью поверхности 1 см². В качестве электродов использовали графитовую бумагу. Величину проводимости ($\text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$) рассчитывали из сопротивления, найденного из годографа импеданса как точка пересечения с осью активных сопротивлений. Погрешность в определении величины удельной проводимости составляла менее 10%.

Проницаемость водорода через мембраны в H^+ -форме определяли методом газовой хроматографии с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности (ток 30 мА) и набивной колонкой (сорбент Mole Sieve 5 Å, 2 м, 30°C, 20 см³/мин, Ag). Для получения водорода использовали генератор водорода ООО “НПП Химэлектроника”. Эксперимент проводили в термостатируемой 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 газы пропускали через два барботера с водой (100% влажность), которые были термостатированы при той же температуре, что и ячейка. Коэффициент проницаемости водорода P (см²/с) рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{jL}{C_H - C_{Ar}}, \quad (4)$$

где L – толщина мембраны (см), C_H – средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали водород (моль/см), C_{Ar} – средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали аргон (моль/см). Поток газа через мембрану j (моль/(с см)) рассчитывали из соотношения:

$$j = \frac{C_{Ar}V_t}{S}, \quad (5)$$

где C_{Ar} – средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали аргон, приведенная к нормальным условиям (моль/см), V_t – объемная скорость потока газа-носителя (см³/с), S – активная площадь мембраны (см²).

Химическую деградацию мембран исследовали *ex situ* методом. Образцы сушили в вакууме при 50°C в течение 24 ч, помещали в свежеприготовленный реагент Фентона (3%-ный раствор перекиси водорода, содержащий 2 м.д. FeSO₄) и выдерживали в герметичных емкостях в течение 24 ч при 70°C. Затем мембраны промывали водой, выдерживали 10 мин в 1 М HCl для удаления ионов железа и снова промывали водой. Проводили 10 циклов обработки (общее время – 240 ч). После каждого цикла контролировали изменение массы образцов в сухом состоянии. Для контроля изменения свойств мембраны при гидратации/дегидратации и выдерживания в воде при повышенной температуре, которые также могут давать вклад в деградацию, одновременно проводили обработку образца Nafion® 212 в аналогичных условиях, с той разницей, что вместо реагента Фентона его погружали в деионизованную воду (образец Nafion H₂O).

МЭБ на основе полученных мембран с рабочей площадью 4 см² формировали методом напыления водно-спиртовой суспензии катализатора и связующего Nafion (5% раствор Nafion®

в низкомолекулярных алифатических спиртах (Aldrich)) на газодиффузионный слой (ГДС) Sig-racet 39 ВВ аэрографом. В качестве катализатора использовали 40Pt/УНТ, который наносили в количестве 0.6 мг_{Pt}/см² на катод и 0.3 мг_{Pt}/см² на анод. Методика синтеза и структурные характеристики данного катализатора были описаны ранее [34]. Отношение массы Nafion (по сухому веществу) к массе носителя катализатора (УНТ) составляло 0.9. Катализаторы со связующим наносили на мембрану и затем прижимали к ГДС. Перед проведением испытаний МЭБ герметизировали в ячейке ElectroChem с помощью тефлоновых прокладок при степени сжатия ~20%.

МЭБ испытывали на стенде ElectroChem. Вольт-амперные характеристики определяли в условиях, близких к стационарным, подавая в ячейку водород и кислород без избыточного давления с увлажнением, соответствующим относительной влажности RH ~ 100%, при температуре ячейки $t = 65^\circ\text{C}$. Все электрохимические измерения проводили с помощью потенциостатов-гальваностатов Elins P-45x с модулем FRA и Elins P-150x.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние подготовки мембран Nafion® на количество вводимого допанта и свойства гибридных мембран

Содержание допанта в гибридных мембранах возрастает в ряду TiO₂ ~ SiO₂ ≪ ZrO₂ (табл. 1). При модификации мембран оксидом кремния, обладающим кислотными свойствами, в них образуется небольшое количество допанта. Наиболее высокое содержание достигается для образцов с ZrO₂. Из-за основной природы ионы циркония легче входят во внутриспоровое пространство и прочнее связываются с сульфогруппами мембраны. В случае модификации гидратированным оксидом титана количество вводимого допанта мало. В качестве прекурсора для получения диоксида титана выступал 1 М раствор TiCl₄. Он легко гидролизует и в растворе присутствует преимущественно в анионной форме в виде гексахлортитановой кислоты (H₂TiCl₆). Поэтому его сорбция в катионообменной мембране при ее модификации невелика. Аналогично при формировании гибридных мембран Nafion® 117 количество внедренного гидратированного оксида церия оказывается меньше при использовании в качестве прекурсора реагента, в котором церий присутствует в анионной форме ([(NH₄)₂Ce(NO₃)₆]) по сравнению с церием в катионной форме (Ce(NO₃)₃) [35].

По данным ПЭМ размер частиц оксидов в гибридных мембранах составляет 3–7 нм, что коррелирует с размером пор мембран Nafion (рис. 1). ИОЕ мембран, модифицированных гидратированными оксидами кремния и титана, практиче-

Таблица 1. Содержание допанта (мас. %) в полученных гибридных мембранах и их влагосодержание, измеренное в контакте с водой и при RH = 32% (мас. %)

Допант	Содержание допанта, мас. %	W (H ₂ O) в контакте с водой, мас. %	W (H ₂ O) при RH = 32%
–	–	28.1 ± 0.3	3.6
TiO ₂	0.6	27.0 ± 0.3	3.2
SiO ₂	0.8	43.7 ± 0.1	4.2
ZrO ₂	5.0	20.2 ± 0.3	3.5

ски не изменяется по сравнению с исходной Nafion® 212 и составляет 0.95–0.97 мг-экв/г. Введение наночастиц ZrO₂ приводит к снижению ИОЕ до 0.74 мг-экв/г (для образца Nafion + ZrO₂). Аналогичный результат наблюдался при модификации оксидом циркония других типов ионообменных мембран [36]. Причиной этого является образование так называемых солевых мостиков между основной поверхностью частиц ZrO₂ и сульфогруппами полимера. Связывание части ионообменных групп приводит к снижению ИОЕ мембран.

Метод ДМА позволяет определять модуль накопления, характеризующий упругость материала, и модуль потерь, характеризующий вязкость материала и рассеивание энергии, в зависимости от температуры. Положение максимума тангенса угла механических потерь (tgδ), определяющегося отношением модуля упругости к модулю потерь, соответствует температуре, при которой материал претерпевает термомеханический переход [37]. В мембранах типа Nafion\ положение максимума tanδ относят к переходу, отвечающему началу подвижности в ионных кластерах, которые удерживаются за счет электростатических взаимодействий [38]. Такое заключение сделано на основе того, что положение максимума на зависимости

tgδ-T сильно зависит от ионной формы полимера Nafion. Так, в полимере в неионной (негидролизованной) форме с –SO₂F группами тепловой эффект в области >0°C отсутствует. Однако перевод в протонную форму приводит к появлению максимума на зависимости tgδ-T при температуре >100°C из-за ассоциации сульфогрупп, которая ограничивает подвижность основной цепи полимера [39]. При переходе от протонной к натриевой форме полимера положение этого максимума увеличивается до 200°C и выше за счет более сильного взаимодействия между функциональными группами. На основании этих результатов было предположено, что положение максимума на зависимости tgδ-T при температурах >100°C характеризует силу электростатических взаимодействий внутри ионных кластеров. Температура tgδ увеличивается от 134 до 158°C в ряду Nafion < Nafion + SiO₂ < Nafion + TiO₂, что свидетельствует о вовлечении оксидных допантов в электростатические взаимодействия. Более высокая температура перехода для образца, содержащего оксид титана, свидетельствует о том, что наиболее прочное взаимодействие допанта реализуется между сульфогруппами с основными группами допанта.

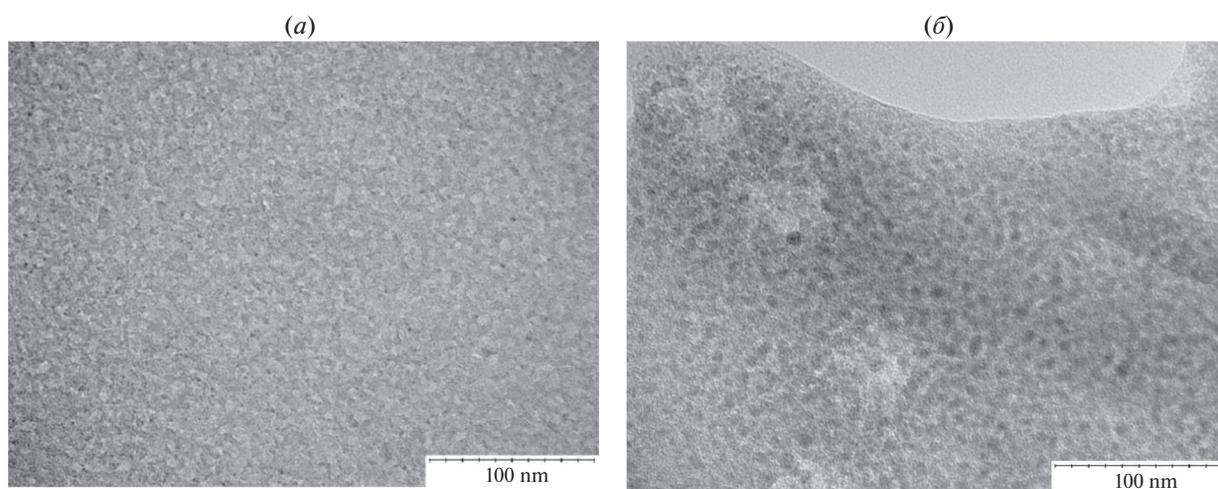
**Рис. 1.** ПЭМ микрофотографии мембран Nafion + TiO₂ (а) и Nafion + ZrO₂ (б).

Таблица 2. Механические свойства исследуемых мембран, выдержанных при RH = 32%

Мембрана	Модуль Юнга, МПа	Прочность на разрыве, МПа
Nafion	322 ± 10	24.5 ± 1.1
Nafion + ZrO ₂	424 ± 34	29.3 ± 0.8
Nafion + TiO ₂	379 ± 38	32.2 ± 2.4
Nafion + SiO ₂	220 ± 35	10.7 ± 0.1

Влагосодержание мембраны Nafion + SiO₂ значительно выше, чем исходной Nafion, как при высокой, так и при низкой влажности (табл. 1). Такая разница связана с более высокой гидрофильностью оксида кремния, а также тем, что для его получения пленки выдерживали в спиртовом растворе ТЕОСа, в котором они набухают, что приводит к увеличению подвижности полимерных цепей и стимулирует расширение пор. В результате этого происходит сорбция большего количества воды. Введение гидратированного оксида титана приводит к небольшому уменьшению влагосодержания мембран Nafion как при высокой, так и при низкой влажности. Связывание части сульфогрупп наночастицами ZrO₂ и образование солевых мостиков приводит к снижению влагосодержания мембран при высокой влажности. Вместе с тем, при низкой влажности (RH = 32%) мембраны Nafion и Nafion + ZrO₂ имеют близкие значения влагосодержания (табл. 1). Результаты хорошо согласуются с данными, полученными при модификации ионообменных мембран на основе сульфированного полистирола [36].

Изменение влагосодержания и ИОЕ в мембранах при их модификации различными гидратированными оксидами влияет на механические свойства (табл. 2). Сорбция дополнительного количества воды при модификации гидратированным оксидом кремния приводит к пластификации мембран, уменьшению модуля Юнга и прочности на разрыве по сравнению с исходной Nafion. Помимо увеличения объема внутрипорового пространства, в результате такой модификации происходит набухание перфторированной полимерной матрицы при выдерживании мембраны в спиртовом растворе ТЕОСа. Это приводит к увеличению подвижности полимерных цепей и пластификации. Вместе с тем, следует отметить, что мембраны с такой прочностью могут быть использованы в качестве электролита в ТЭ.

Введение наночастиц гидратированного оксида циркония и титана приводит к увеличению жесткости мембран и росту модуля Юнга на 20 и 30% для образцов Nafion + TiO₂ и Nafion + ZrO₂, соответственно, а также к увеличению прочности на разрыве (табл. 2). Сшивающий эффект, который оказывает взаимодействие оксида циркония

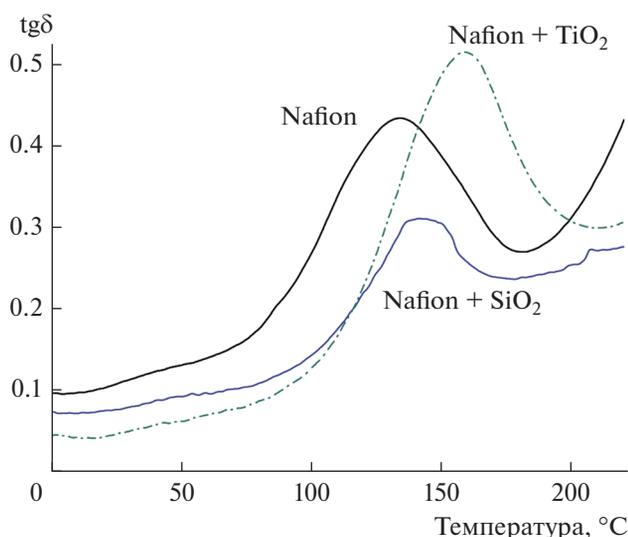


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь (tgδ).

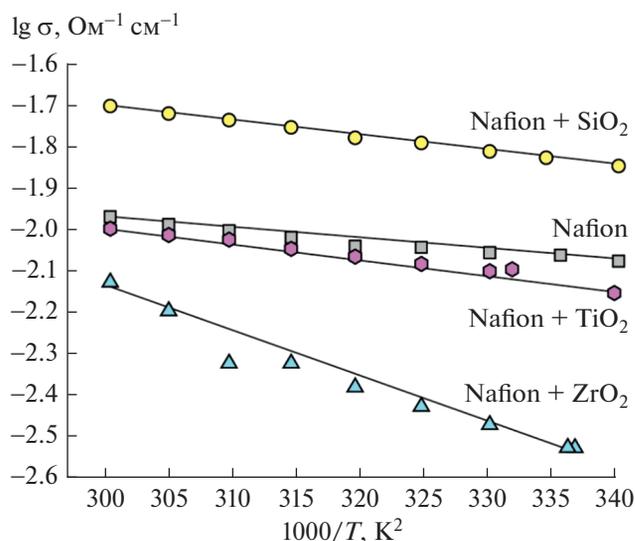


Рис. 3. Температурная зависимость протонной проводимости исследуемых мембран, измеренной в контакте с водой.

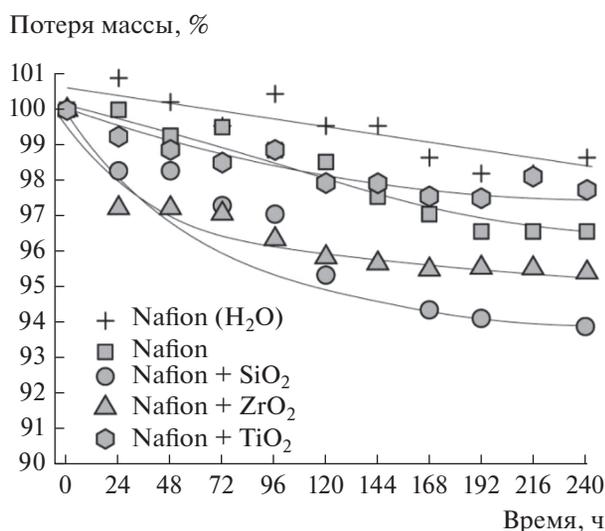


Рис. 4. Зависимость потери массы мембран в сухом состоянии от времени обработки реagenтом Фентона. Образец Nafion (H₂O) — мембрана Nafion 212, которую обрабатывали в тех же условиях, что и мембраны при деградации с той разницей, что вместо реagenта Фентона ее погружали в воду. Линии проведены соединением точек друг с другом.

с сульфогруппами мембраны, приводит к увеличению жесткости и прочности материалов.

Протонная проводимость мембран увеличивается в ряду Nafion + ZrO₂ ≪ Nafion + TiO₂ ~ Nafion ≪ Nafion + SiO₂ (рис. 3). Проводимость мембраны Nafion + SiO₂ почти в 2 раза выше, чем Nafion (15.4 и 8.8 Ом⁻¹ см⁻¹ при 30°C в контакте с водой соответственно).

Важной характеристикой мембран, используемых для конструирования ТЭ, является их газопроницаемость, которая должна быть низкой для предотвращения кроссовера питающих газов (водород, кислород). Введение допантов способствует изменению внутриводородного пространства и влияет на проницаемость водорода через них, которая увеличивается в ряду: Nafion + ZrO₂ < Nafion + TiO₂ < Nafion < Nafion + SiO₂ (табл. 3). Можно полагать, что в ионообменных материалах в гидратированном состоянии перенос молекул водорода осуществляется преимущественно через электронейтральный раствор, локализованный в центре

пор [40, 41], и зависит от объема последних. Газопроницаемость мембраны, содержащей SiO₂, почти вдвое больше, чем исходной Nafion. Напротив, снижение объема электронейтрального раствора и стягивание стенок пор за счет формирования солевых мостиков в случае модификации оксидом циркония приводит к снижению газопроницаемости более чем в 2 раза по сравнению с исходной Nafion. При внедрении TiO₂ газопроницаемость изменяется в пределах погрешности измерения.

Химическая деградация

Для всех образцов после контакта с реagenтом Фентона наблюдается тенденция к постепенной потере массы с увеличением времени обработки (рис. 4). Обработка мембран реagenтом Фентона проводилась при 70°C. Активность паров воды при этом высока, а присутствие в системе кислорода делает деградацию полимера возможной даже в воде. С этой точки зрения полезно сравнивать полученные результаты деградации с мембраной Nafion H₂O, обработанной в деионизованной воде в аналогичных условиях, масса которой за время обработки понижается на 1.5%. После 240 ч обработки реagenтом Фентона мембрана Nafion 212 теряет около 3.5% массы (рис. 4).

После 240 ч обработки степень деградации увеличивается в ряду: Nafion + TiO₂ < Nafion < Nafion + ZrO₂ < Nafion + SiO₂ (рис. 4). Подчеркнем, что вопреки литературным данным, при модификации гидратированным оксидом циркония наблюдается некоторое повышение скорости деградации мембран, по сравнению с исходным образцом Nafion [31]. В случае мембраны Nafion + ZrO₂ уже после 24 ч обработки теряется 2.8% массы, а после 240 ч потеря массы достигает 4.5%. Наиболее существенная деградация наблюдается для мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния. После 240 ч обработки реagenтом Фентона потеря массы составила 5.8% для Nafion + SiO₂. В мембранах Nafion + SiO₂ полимерные перфторированные цепи в процессе модификации становятся более подвижными в присутствии спирта, а объем электронейтрального раствора выше, что облегчает их доступность для атаки радикалами и ускоряет химическую деградацию.

Таблица 3. Газопроницаемость водорода (см²/с) при RH = 95% и t = 25°C

Мембрана	P, см ² /с
Nafion	(1.34 ± 0.06) × 10 ⁻⁷
Nafion + SiO ₂	(2.38 ± 0.04) × 10 ⁻⁷
Nafion + TiO ₂	(1.24 ± 0.05) × 10 ⁻⁷
Nafion + ZrO ₂	(5.75 ± 0.06) × 10 ⁻⁸

Таблица 4. Влагосодержание (W (H_2O), %) при $RH = 95\%$ $t = 25^\circ C$ и протонная проводимость ($\sigma \times 10^3$, $Om^{-1} cm^{-1}$) в контакте с водой $t = 25^\circ C$ и проницаемость водорода (P , cm^2/c) при $65^\circ C$, $RH = 95\%$ мембран до и после 240 ч обработки реагентом Фентона

Образец	W (H_2O), %		$\sigma \times 10^3$, $Om^{-1} cm^{-1}$		P , cm^2/c	
	до	после	до	после	до	после
Nafion	9.7	6.8	8.7	4.5	$(2.63 \pm 0.12) \times 10^{-7}$	$(2.94 \pm 0.04) \times 10^{-7}$
Nafion + SiO_2	10.3	9.6	14.8	13.6	$(3.10 \pm 0.09) \times 10^{-7}$	$(2.82 \pm 0.08) \times 10^{-7}$
Nafion + ZrO_2	7.3	6.9	3.0	2.8	$(7.28 \pm 0.04) \times 10^{-8}$	$(7.21 \pm 0.06) \times 10^{-7}$
Nafion + TiO_2	9.5	8.6	7.6	7.7	$(1.98 \pm 0.16) \times 10^{-7}$	$(1.82 \pm 0.08) \times 10^{-7}$

Стоит отметить, что определенную долю потери массы следует отнести к растворению самих оксидов при обработке реагентом Фентона, имеющим кислую реакцию. Однако вклад этого эффекта, видимо, не является определяющим, так как потеря массы для мембраны, допированной оксидом титана, оказывается меньше, чем исходной Nafion (рис. 4). Для образца Nafion + TiO_2 изменение массы сопоставимо с образцом сравнения Nafion (H_2O), обработанным водой. Таким образом, введение наночастиц TiO_2 стабилизирует мембрану Nafion и предотвращает ее химическую деградацию в контакте с реагентом Фентона, генерирующим пероксидные радикалы. Отметим, что подобными свойствами отличается и оксид церия [35]. Однако его внедрение в мембраны приводит к более заметному понижению проводимости. Природа защитного эффекта сводится к захвату наночастицами оксидов титана и церия радикалов [42].

При обработке мембран реагентом Фентона происходит отрыв части функциональных групп, что приводит к уменьшению их ИОЕ на ~10% по-

сле 240 ч обработки. Это приводит к уменьшению влагосодержания и протонной проводимости мембран (табл. 4). При этом для мембран Nafion + TiO_2 проводимость не меняется после обработки, в то время как для исходной мембраны и мембраны, допированной оксидом кремния, свойства существенно ухудшаются. Стоит отметить также, что проницаемость водорода через мембраны Nafion 212 после длительной обработки реагентом Фентона увеличилась на 10% (табл. 4). В то же время деградация гибридных мембран Nafion + SiO_2 снижает их газопроницаемость до значений меньших, чем для исходной Nafion. Для образцов, допированных оксидами титана и циркония, она практически не меняется после такой обработки. Таким образом, среди исследованных гибридных мембран образцы, модифицированные гидратированным оксидом титана, наиболее химически стабильны и их транспортные свойства не ухудшаются после обработки реагентом Фентона.

Тестирование мембран в МЭБ

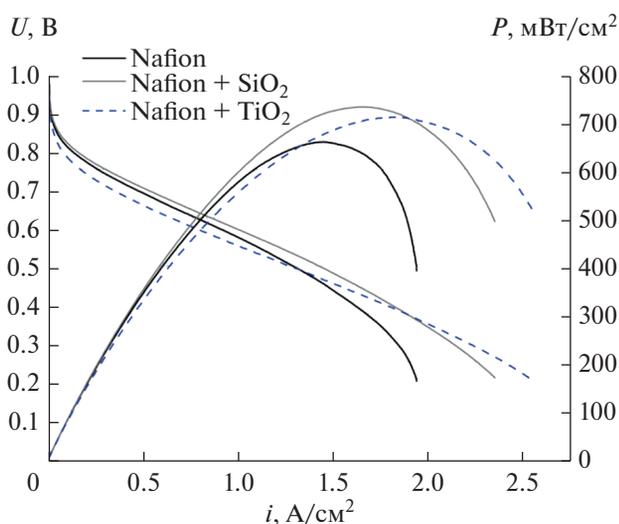


Рис. 5. Вольтамперные характеристики МЭБ на основе исследуемых мембран ($RH = 100\%$, $t = 65^\circ C$).

На основании проведенных экспериментов для тестирования в МЭБ были выбраны мембраны Nafion + SiO_2 , Nafion + TiO_2 и Nafion 212 в качестве образца сравнения. Причиной данного выбора являлось то, что проводимость образца Nafion + TiO_2 сопоставима с Nafion, при этом он отличается наиболее высокой стабильностью, а проводимость образца Nafion + SiO_2 — существенно выше. Результаты тестирования ТЭ представлены на рис. 5. Максимальная мощность МЭБ на основе гибридных мембран (708 и 730 мВт/см² для мембран, допированных оксидами кремния и циркония) оказывается выше, чем МЭБ на основе немодифицированной мембраны Nafion 212 (657 мВт/см²). Мощность МЭБ с мембраной Nafion + TiO_2 не сильно отличается от мощности МЭБ с мембраной Nafion + SiO_2 несмотря на разницу в проводимости. Снижение сопротивления и газопроницаемости электролита способствует увеличению мощности МЭБ, поэтому высокая газопроницаемость мембраны

Nafion + SiO₂ нивелирует эффект увеличения ее проводимости.

Проведенные исследования демонстрируют перспективность использования гибридных мембран, допированных оксидом титана, в водородно-воздушных ТЭ. Допирование приводит к некоторому повышению мощности МЭБ на основе таких мембран. Кроме того, образец Nafion + TiO₂ как по сравнению с исходным Nafion® 212, так и с другими изученными в работе гибридными мембранами, демонстрирует повышенную стабильность по отношению к обработке реагентом Фентона, который моделирует условия деградации мембран при работе в составе ТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье изучено влияние модификации перфторированных сульфосодержащих мембран Nafion® 212 методом *in situ* наночастицами гидратированных оксидов кремния, циркония и титана на их влагосодержание, механические и термомеханические свойства, протонную проводимость, газопроницаемость водорода и химическую стабильность.

Модификация наночастицами SiO₂ позволяет достичь максимального влагосодержания и протонной проводимости и сопровождается увеличением газопроницаемости водорода по сравнению с исходной мембраной. Введение гидратированного оксида циркония приводит к снижению влагосодержания и, как следствие, протонной проводимости по сравнению с исходной Nafion 212 из-за связывания сульфогрупп и исключения их из ионообменного процесса. При этом также понижается неселективный перенос (газопроницаемость) мембран. Влагосодержание и транспортные свойства мембран, модифицированных оксидом титана, близки к исходной Nafion.

Степень деградации полученных материалов после обработки реагентом Фентона уменьшается в ряду: Nafion + SiO₂ > Nafion + ZrO₂ > Nafion > Nafion + TiO₂. Для мембран, содержащих гидратированный оксид титана, в результате такой обработки не наблюдается ухудшения протонной проводимости, а изменение массы оказывается значительно ниже, чем исходной мембраны Nafion. Это указывает на способность наночастиц TiO₂ к связыванию свободных радикалов. Таким образом, модификация мембран Nafion наночастицами TiO₂ позволяет повысить их химическую стабильность и улучшить характеристики ТЭ на их основе.

Максимальная мощность МЭБ на основе гибридных мембран, содержащих гидратированные оксиды титана и кремния, примерно на 10% выше, чем МЭБ на основе исходной Nafion 212.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20229). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены с помощью оборудования Центра коллективного пользования Института органической химии РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Agyekum E.B., Nutakor C., Agwa A.M., Kamel S.* // Membranes. 2022. V. 12. № 2. P. 173.
2. *Филиппов С.П., Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643.
3. *Yue M., Lambert H., Pahon E., Roche R., Jemei S., Hissel D.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 146. P. 111180.
4. *Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 10. С. 1132–1155.
5. *Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и Мембранные Технологии. 2016. Т. 6. № 1. С. 3–16.
6. *Ahmad S., Nawaz T., Ali A., Orhan M.F., Samreen A., Kannan A.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022.
7. *Rodgers M.P., Bonville L.J., Kunz H.R., Slattery D.K., Fenton J.M.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 11. P. 6075–6103.
8. *Xing Y., Li H., Avgouropoulos G.* // Materials. 2021. V. 14. № 10. P. 2591.
9. *Chandesris M., Vincent R., Guetaz L., Roch J.S., Thoby D., Quinaud M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 12. P. 8139–8149.
10. *Yang Y., Zhang X., Guo L., Liu H.* // J. Power Sources. 2020. V. 477. P. 229021.
11. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106.
12. *Wang J.* // Appl. Energy. 2017. V. 189. P. 460–479.
13. *Samms S.R., Wasmus S., Savinell R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 5. P. 1498.
14. *Feng M., Qu R., Wei Z., Wang L., Sun P., Wang Z.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 9859.
15. *Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.* // Sensors Actuators B Chem. 2017. V. 240. P. 1016–1023.
16. *Alberti G., Narducci R., Sganappa M.* // J. Power Sources. 2008. V. 178. № 2. P. 575–583.
17. *Sadeghi Alavijeh A., Bhattacharya S., Thomas O., Chuy C., Yang Y., Zhang H., Kjeang E.* // J. Power Sources. 2019. V. 427. P. 207–214.
18. *Satterfield M.B., Benziger J.B.* // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 2009. V. 47. № 1. P. 11–24.
19. *Кудашова Д.С., Кононенко Н.А., Бровкина М.А., Фалина И.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. V. 12. № 1. P. 29–38.
20. *Mu S., Xu C., Yuan Q., Gao Y., Xu F., Zhao P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. № 3. P. 1586–1592.
21. *Danilczuk M., Coms F.D., Schlick S.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 23. P. 8031–8042.

22. Ghassemzadeh L., Peckham T.J., Weissbach T., Luo X., Holdcroft S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 42. P. 15923–15932.
23. Zatoň M., Rozière J., Jones D.J. // *Sustain. Energy Fuels*. 2017. V. 1. № 3. P. 409–438.
24. Curtin D.E., Lousenberg R.D., Henry T.J., Tangeman P.C., Tisack M.E. // *J. Power Sources*. 2004. V. 131. № 1–2. P. 41–48.
25. Kurniawan D., Arai H., Morita S., Kitagawa K. // *Micromol. Chem. J.* 2013. V. 106. P. 384–388.
26. Coms F.D. // *ECS Transactions*. 2008. V. 16. № 2. P. 235–255.
27. Ghassemzadeh L., Kreuer K.D., Maier J., Müller K. // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. № 5. P. 2490–2497.
28. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 15. P. 5517.
29. Prykhodko Y., Fatyeyeva K., Hespel L., Marais S. // *Chem. Eng. J.* 2020. P. 127329.
30. Trogadas P., Parrondo J., Ramani V. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 41. P. 11549–11551.
31. Xiao S., Zhang H., Bi C., Zhang Y., Ma Y., Li X., Zhong H., Zhang Y. // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. № 24. P. 8000–8005.
32. Robert M., El Kaddouri A., Perrin J.C., Mozet K., Dillet J., Morel J.Y., Lottin O. // *Membranes* 2021. V. 11. № 5. P. 366.
33. Donnadio A., D'Amato R., Marmottini F., Panzetta G., Pica M., Battocchio C., Capitani D., Ziarelli F., Casciola M. // *J. Memb. Sci.* 2019. V. 574. P. 17–23.
34. Bogdanovskaya V., Vernigor I., Radina M., Andreev V., Korchagin O. // *Catalysts*, 2021. V. 11. № 3. P. 335.
35. Yurova P.A., Malakhova V.R., Gerasimova E. V., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // *Polymer*. 2021. V. 13. P. 2513.
36. Golubenko D.V., Shaydullin R.R., Yaroslavtsev A.B. // *Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. № 5. P. 741–748.
37. Backfolk K., Holmes R., Ihalainen P., Sirviö P., Triantafillopoulos N., Peltonen J. // *Polym. Test.* 2007. V. 26. № 8. P. 1031–1040.
38. Kusoglu A., Weber A.Z. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 3. P. 987–1104.
39. Kirt A. Page, Kevin M., Cable A., Moore R.B. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 15. P. 6472–6484.
40. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Юрова П.А., Ярославцев А.Б. // *Мембраны и мембранные Технологии*. 2020. Т. 10. № 4. С. 273–280.
41. Ban S., Huang C., Yuan X.-Z., Wang H. // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115. № 39. P. 11352–11358.
42. Yorov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P., Mamaeva Y.B., Sipyagina N.A., Lermontov S.A., Kopitsa G.P., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // *J. Supercrit. Fluids*. 2021. V. 169. P. 105099.

Chemica Stability of Hybrid Materials Based on Nafion® Membrane and Hydrated Oxides

E. Yu. Safronova^{1, *}, O. V. Korchagin², V. A. Bogdanovskaya², and A. B. Yaroslavtsev¹

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia*

*e-mail: safronova@igic.ras.ru

Improvement of the chemical stability of hybrid membranes based on perfluorosulfonic acid polymers is necessary to increase the lifetime of fuel cells. This article presents the results of the study of the transport properties and chemical stability of the hybrid Nafion®212 membrane modified with nanoparticles of hydrated oxides: SiO₂, ZrO₂ and TiO₂. The chemical degradation of the initial and hybrid membranes was studied ex situ by treatment with Fenton's reagent for 240 hours. The stability of materials increases in the series: Nafion + SiO₂ < Nafion + ZrO₂ < Nafion < Nafion + TiO₂. For the Nafion + TiO₂ membranes the change in mass as a result of treatment with Fenton's reagent is two times lower than for the initial Nafion 212 membrane. This reveals an increase in the chemical stability of materials upon the incorporation of TiO₂ nanoparticles due to their ability to bind free radicals. The maximum power of membrane-electrode assembly based on hybrid membranes containing TiO₂ and SiO₂ is higher than that based on Nafion 212 by 7–10% at RH ~ 100% and *t* = 65°C.

Keywords: Nafion, hybrid membrane, degradation, stability, fuel cell

УДК 544.62

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ПЕРЕНОСА ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ЧЕРЕЗ МНОГОСЛОЙНУЮ КОМПОЗИТНУЮ ИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© 2022 г. А. Д. Горобченко^а *, В. В. Гиль^а, В. В. Никоненко^а, М. В. Шарафан^а^аФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: gorobchenkoandrey@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 23.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Нанесение нескольких чередующихся анионообменных и катионообменных поверхностных слоев (метод “layer-by-layer”) является перспективным методом модифицирования ионообменных мембран, позволяющим существенно повысить их селективность в отношении однозарядных ионов. В данной работе представлена одномерная модель на основе уравнений Нернста–Планка–Пуассона, описывающая конкурентный перенос одно- и двухзарядных ионов через многослойную композитную ионообменную мембрану. Впервые обнаружено, что зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости ($P_{1/2}$) многослойной мембраны от плотности электрического тока, как и в ранее изученном случае двухслойной мембраны, проходит через точку максимума ($P_{1/2}^{\max}$). Показано, что увеличение числа наноразмерных модифицирующих слоев (n) приводит к росту $P_{1/2}^{\max}$, однако величина потока предпочтительно переносимого иона при этом снижается. Установлено, что $P_{1/2}^{\max}$ достигается при допредельных плотностях тока при относительно невысоких значениях скачка потенциала. Полученные зависимости $P_{1/2}^{\max}(n)$ качественно согласуются с известными из литературы экспериментальными и теоретическими результатами.

Ключевые слова: электродиализ, математическое моделирование, многослойная композитная ионообменная мембрана, конкурентный перенос, селективный перенос однозарядных ионов

DOI: 10.31857/S2218117222060049

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день мембранные методы очистки, разделения и концентрирования являются наиболее экологичными и экономически перспективными. Одним из таких методов является электродиализ (ЭД), достаточно длительный опыт применения которого подтверждает его эффективность в промышленных масштабах [1–3].

Традиционное электродиализное обессоливание предполагает удаление любых ионов и тем самым снижение общей минерализации раствора [1]. Однако существуют и такие области применения, в которых важным является удаление ионов определенного вида. Так, при переработке грунтовых вод для орошения из них удаляют однозарядные ионы Na^+ и Cl^- , что позволяет избежать засоления почвы. В то же время удаление многозарядных катионов жесткости и сульфат-анионов нежелательно, поскольку они необходимы для

оптимального роста растений [4]. Другим примером является молочная промышленность, где из молочной сыворотки удаляют NaCl и KCl [5], а кальций и органические ионы остаются, поскольку являются ценными компонентами для питания.

Необходимость удаления однозарядных ионов в указанных и многих других областях послужила причиной создания нового вида электродиализа, известного в зарубежной литературе как селективный электродиализ (selectrodialysis) [6, 7]. Его суть заключается в использовании специальной конфигурации пакета ионообменных мембран (ИОМ), селективных для однозарядных ионов. Этот новый метод позволяет существенно улучшить разделение и извлечение фосфатов из сточных вод [8], повышает эффективность очистки рассолов промышленной переработки [7] и решает многие другие проблемы в области экологии, химической и пищевой промышленности [9–15]. Баромембранные процессы, такие как низконапор-

ный обратный осмос и нанофильтрация, также позволяют выделять однозарядные ионы из смеси с двухзарядными [16]. С точки зрения практики, различие этих методов состоит в том, что в процессе ЭД с мембранами, селективными к переносу однозарядных ионов, они удаляются из обессоливаемого раствора и могут концентрироваться в рассольной камере. При нанофильтрации, напротив, однозарядный ион удаляется из исходного раствора вместе со значительным потоком воды, двухзарядный ион остается в исходном растворе, который при этом концентрируется. При переработке растворов высокой концентрации баромембранные методы ограничены необходимостью использования очень высоких давлений, значения которых должно превосходить осмотическое давление раствора. В случае ЭД ограничения, связанные с высокой концентрацией, гораздо слабее. Кроме того, коэффициент разделения в случае ЭД может быть значительно больше, чем в случае баромембранных методов [6]. Весьма перспективным являются гибридные процессы, когда селекродиализ комбинируется с обратным осмосом [17]. Растущее применение мембран, проницаемость которых для однозарядных ионов значительно выше, чем для многозарядных, вызвало повышенный интерес к разработке таких ИОМ и пониманию механизма их специфической селективной проницаемости [14, 18–22].

Коэффициент специфической селективной проницаемости, характеризующий способность мембраны селективно переносить однозарядные ионы (ионы 1) по сравнению с двухзарядными (ионы 2), $P_{1/2}$, определяется через отношение их потоков J_i , парциальных плотностей тока j_i или их эффективных чисел переноса, T_i ($T_i = j_i/j$ – доля тока, переносимого ионом i за счет диффузии и электромиграции, j – плотность тока) [23]:

$$P_{1/2} = \frac{J_1 c_2^0}{J_2 c_1^0} = \frac{j_1 c_2^0}{j_2 c_1^0} = \frac{T_1 C_2^0}{T_2 C_1^0}, \quad (1)$$

где c_i^0 и $C_i^0 = |z_i| c_i^0$ – соответственно молярная и эквивалентная концентрации иона сорта i в объеме раствора.

Общий принцип изготовления ИОМ, селективных к определенному типу ионов, заключается в формировании тонкого активного поверхностного слоя, служащего барьером для переноса ионов, являющихся противоионами в отношении мембраны-подложки [24]. Этот барьер создает лишь незначительное сопротивление для однозарядных ионов, но является серьезным препятствием для двух- и особенно трехзарядных ионов. Такой барьер может быть образован нанесением гидрофобной пленки [25], а также нанесением тонкого слоя, имеющего фиксированные ионы с зарядом, противоположным заряду мембраны-подложки

[21, 26–30]. Противоположно заряженный слой создает эффект электростатического выталкивания коионов (эффект исключения Доннана [31]), который является более существенным для многозарядных и менее существенным для однозарядных.

В работе [21] было впервые экспериментально и теоретически обнаружено, что для мембран, модифицированных тонким противоположно заряженным ионообменным слоем, зависимость $P_{1/2}$ от плотности тока j имеет экстремальный характер. Моделирование процесса переноса [22] показало, что при малых токах лимитирующей стадией является перенос через катионообменную мембрану-подложку, селективную к двухзарядным катионам. С ростом тока кинетический контроль переходит к модифицирующему анионообменному слою, создающему высокий барьер для переноса двухзарядных катионов. В таком режиме с ростом тока увеличивается поток Na^+ , тогда как поток Ca^{2+} близок к нулю, а $P_{1/2}$ при этом растет. Однако, когда концентрация Na^+ у поверхности мембраны приближается к нулю, поток этих ионов, а также величина $P_{1/2}$ достигают максимума, $P_{1/2}^{\max}$. При дальнейшем увеличении скачка потенциала происходит рост потока ионов Ca^{2+} и кинетический контроль переходит к диффузионному слою, а $P_{1/2}$ снижается. Селективность переноса теряется при достижении предельной плотности тока, j_{lim} .

Перспективным является создание мембран с нанесением чередующихся анионообменных и катионообменных поверхностных слоев (метод layer-by-layer (LbL)) [14, 32–37]. Преимуществом этого метода является очень высокая селективность, достигаемая за счет последовательно повторяющегося эффекта доннановского исключения в каждом из слоев LbL. Этот экспериментальный факт был подтвержден результатами прямого численного моделирования на основе математической модели “ $E_n\text{PE}_n$ ”, разработанной Femmer и соавт. [38]. В работе White и соавт. [37] модифицирование коммерческой катионообменной мембраны Nafion 115 несколькими чередующимися слоями поли-4-стиролсульфоната/протонированного полиаллиламина позволило достичь селективности электродиализного разделения ионов $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+} > 1000$. Ding и соавт. [34] показали, что мембраны Nafion, покрытые несколькими пленками аналогичных модификаторов, могут разделять эквимольные смеси K^+ и Mg^{2+} или Li^+ и Mg^{2+} с получением на выходе 99.5% содержания однозарядных ионов. При этом, выход по току для такого разделения составляет примерно 70%.

Abdu и др. [36] исследовали изменение специфической селективности по ионам Na^+ и Ca^{2+} коммерческой катионообменной мембраны CMX с многослойными пленками гиперразветвленного по-

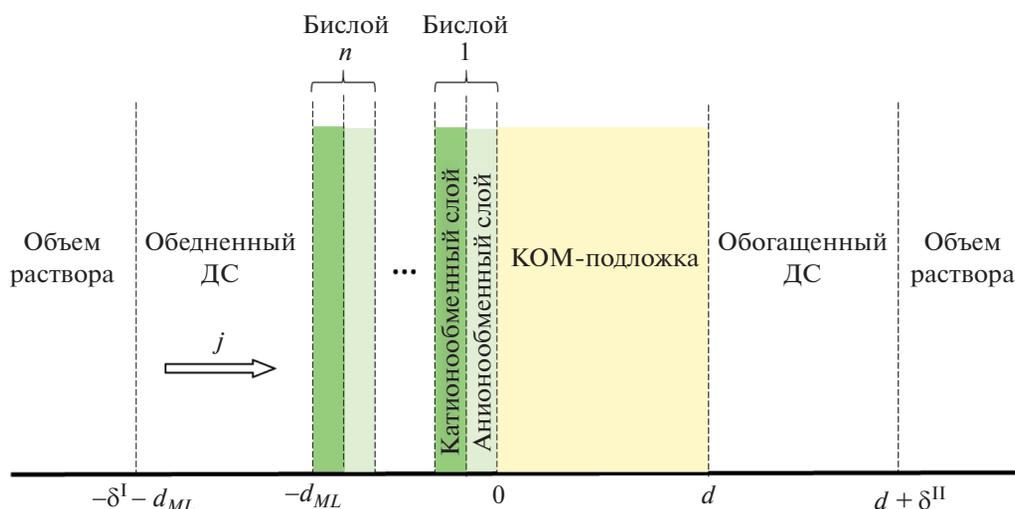


Рис. 1. Схематическое изображение моделируемой системы, включая КОМ-подложку и n модифицирующих бислоев толщиной d и d_{ML} , соответственно; обедненный и обогащенный диффузионные слои толщиной δ^I и δ^{II} соответственно и объем раствора. Направление протекания электрического тока плотности j показано стрелкой.

лиэтиленимина/поли-4-стиролсульфоната натрия на поверхности. Авторы [36] показали, что коэффициент специфической селективной проницаемости модифицированной мембраны растет по мере увеличения числа бислоев, n , и данный эффект был наиболее выражен при $n < 3$. Однако при $n > 10$ увеличения $P_{1/2}$ уже не наблюдается.

В данной работе предлагается новая модификация ранее разработанной модели конкурентного переноса ионов через двухслойную мембрану [22]. В модели [22], в отличие от предложенных ранее математических описаний [32, 38], учитываются коэффициенты активности ионов, что позволяет корректно описать селективную сорбцию отдельных сортов ионов мембраной-подложкой. Известна также модель тонкопористой мембраны [39], в которой данные коэффициенты учтены; они используются в граничных условиях на межфазных границах. В данной модели применяется условие электронейтральности, что не позволяет ее применять для описания переноса ионов через многослойную мембрану, в которой имеются слои с толщиной близкой к толщине двойного электрического слоя (ДЭС).

В модели, представленной в данной работе, описывается селективный транспорт однозарядных ионов в системе с многослойной композитной ИОМ. Основываясь на результатах численного моделирования, мы впервые показываем, что зависимость $P_{1/2}$ от плотности электрического тока проходит через точку максимума ($P_{1/2}^{\max}$), как и в случае двухслойных мембран [21, 22]. Основное внимание в данной работе уделяется анализу зависимости

величины $P_{1/2}^{\max}$ от числа модифицирующих слоев, нанесенных на поверхность мембраны-подложки.

2. ТЕОРИЯ

2.1. Математическая модель

Рассматривается многослойная система, состоящая из катионообменной мембраны (КОМ)-подложки, n модифицирующих ионообменных бислоев и двух диффузионных слоев (ДС), примыкающих к поверхности модифицированной мембраны (рис. 1). Общая толщина пленок LbL обозначена как d_{ML} на рис. 1. Каждый бислой состоит из анионообменного и катионообменного слоев, толщиной d_{AEL} и d_{CEL} соответственно. Исследуемую систему окружают два идентичных объема раствора, содержащих два вида катионов (Na^+ и Ca^{2+}) и один анион (Cl^-).

Основные допущения в постановке задачи аналогичны используемым в работах [22, 40]:

- подложка и модифицирующие слои рассматриваются как однородные среды, в которых равномерно распределены фиксированные заряженные группы;
- предполагается, что поток растворителя через мембрану пренебрежимо мал, поэтому явления осмоса и электроосмоса не учитываются;
- влияние конвективного переноса в растворе учитывается неявно через толщину диффузионного слоя, которая считается независимой от приложенного напряжения;
- градиенты температуры, давления и плотности раствора не учитываются;

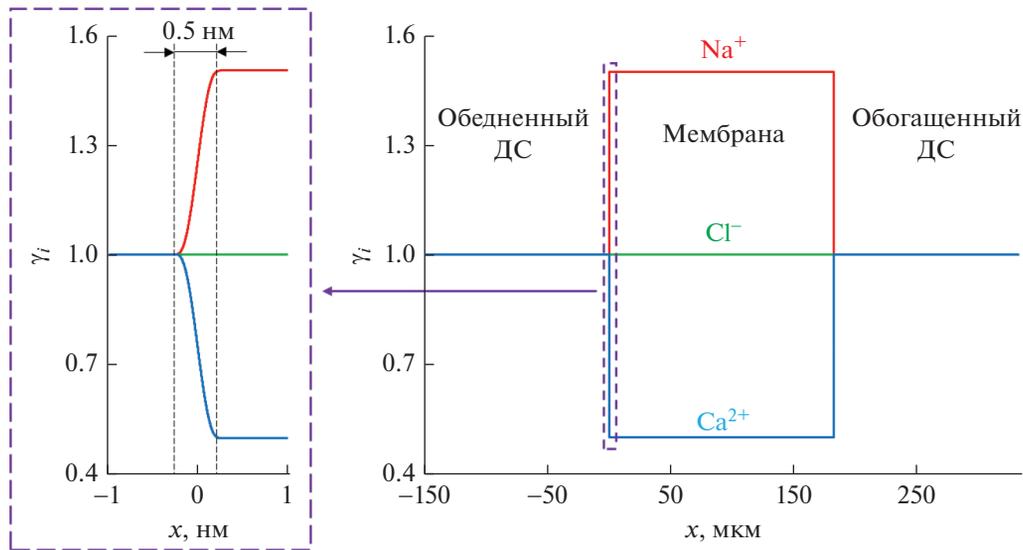


Рис. 2. Профиль распределения коэффициентов активности ионов в исследуемой системе.

– диссоциация воды и электроконвекция не учитываются.

Система уравнений

Стационарный перенос ионов в исследуемой системе описывается уравнениями Нернста–Планка, Пуассона и материального баланса:

$$J_i = -D_i \left(\left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right) \frac{dc_i}{dx} - z_i c_i E \right), \quad (2)$$

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{dE}{dx} = F \left(\sum_{i=1}^3 z_i c_i + \bar{z} \bar{Q} \right), \quad (3)$$

$$\frac{dJ_i}{dx} = 0, \quad (4)$$

где J_i , c_i , D_i , z_i , и γ_i – плотность потока, молярная концентрация, коэффициент диффузии, зарядовое число и коэффициент активности иона сорта i , где $i = 1$ и $i = 2$ – противоионы Na^+ и Ca^{2+} соответственно, $i = 3$ – коион Cl^- ; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; F – константа Фарадея; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; $E = -\frac{d\phi}{dx}$ – напряженность электрического поля; ϕ – электрический потенциал; \bar{z} и \bar{Q} – зарядовое число и концентрация фиксированных групп мембраны.

Уравнения (2)–(4) одинаково справедливы для ДС, мембраны-подложки и для модифицирующих слоев. Однако параметры \bar{z} и \bar{Q} зависят от координаты: в диффузионных слоях \bar{z} и \bar{Q} прини-

маются равными нулю; в анионообменных и катионообменных модифицирующих слоях $\bar{z} = z_{AEL}$, $\bar{Q} = Q_{AEL}$ и $\bar{z} = z_{CEL}$, $\bar{Q} = Q_{CEL}$, соответственно; в мембране-подложке $\bar{z} = z_m$ и $\bar{Q} = Q_m$. Аналогичным образом изменяются и коэффициенты диффузии ионов, D_i : в ДС $D_i = D_i^s$; в модифицирующих слоях $D_i = D_i^{ML}$; внутри мембраны-подложки $D_i = D_i^m$. D_i^m рассчитывались из экспериментальных данных по определению электропроводности коммерческой гомогенной катионообменной мембраны Neosepta CMX (производство Astom, Tokuyama Soda, Япония); поскольку электропроводность модифицирующих слоев не может быть измерена, значение D_i^{ML} задается в τ раз меньше, чем в растворе, $\tau = 3$ для всех рассмотренных ионов и случаев. Этот параметр можно интерпретировать как коэффициент извилистости. Коэффициенты активности ионов, γ_i , в диффузионных и модифицирующих слоях приняты равными единице, тогда как в мембране они принимают значения $\gamma_i = \gamma_i^m$, где γ_i^m может отличаться от единицы. Для более плавного изменения этих параметров на границах соответствующих слоев используется весовая функция вохсаг (прямоугольная волна), а толщина всех межфазных переходных областей выбрана равной 0.5 нм, что близко к толщине плотной части двойного электрического слоя [41] (рис. 2).

Плотность тока, j , в системе включает вклады всех ионов в перенос заряда:

$$j = F \sum_i z_i J_i. \quad (5)$$

Граничные условия

Толщины обедненного и обогащенного ДС равны δ^I и δ^{II} соответственно; все расчеты выполнены для $\delta^I = \delta^{II} = \delta$. Начало координат устанавливается на границе мембрана-подложка/модифицирующий слой (рис. 1). Предполагается, что концентрации компонентов в объеме раствора являются известными константами; электрический потенциал равен нулю на левой границе системы и значению φ_0 на правой границе (потенциостатический электрический режим):

$$c_i(x = -\delta^I - d_{ML}) = c_i(x = d + \delta^{II}) = c_i^0, \quad (6)$$

$$\varphi(x = -\delta^I - d_{ML}) = 0, \quad (7)$$

$$\varphi(x = d + \delta^{II}) = \varphi_0, \quad (8)$$

где d и d_{ML} – толщины мембрана-подложки и модифицирующих слоев соответственно. В расчетах значение φ_0 варьировалось от 0 до 3 В с шагом в 0.005 В.

Функции $\gamma_i c_i(x)$ и $\varphi(x)$ непрерывны во всей многослойной системе (между $x = -\delta^I - d_{ML}$ и $x = d + \delta^{II}$), включая границы раствор/модифицирующие слои и модифицирующие слои/мембрана-подложка.

Введение в рассмотрение коэффициентов активности в уравнении (2) и учет их непрерывного распределения в слоях системы позволяет описать селективную сорбцию отдельных сортов ионов мембраной-подложкой. В этом основное отличие данной модели от разработанных ранее [32, 38].

Система уравнений (2)–(4) с граничными условиями (6)–(8) представляет собой краевую задачу для обыкновенных дифференциальных уравнений, численное решение которой получено с помощью коммерчески доступного пакета программ COMSOL Multiphysics 5.6.

2.2. Параметры модели

Все расчеты проводились с входными параметрами, представленными в табл. 1.

Параметры мембрана-подложки и модифицирующих слоев

Толщина d и концентрация фиксированных групп Q_m мембрана-подложки приняты такими же, как у коммерческой гомогенной катионообменной мембраны Neosepta CMX [42]. Данная мембрана содержит сульфонатные фиксированные группы и является предпочтительно проницаемой для многозарядных катионов [43].

Концентрация фиксированных групп в катионообменных модифицирующих слоях, $Q_{CEL} = 1.1$ моль/л, была взята такой же, как у коммерче-

ской катионообменной мембраны Nafion 117 [44]. Austing и соавт. [45] показали, что толщина пленок Nafion при модификации поверхности методом layer-by-layer может достигать приблизительно нескольких десятков нанометров. В нашей модели толщина катионообменных модифицирующих слоев, d_{CEL} , принята равной 50 нм. Толщина анионообменных модифицирующих слоев, d_{AEL} , принимается равной 5 нм, что примерно сопоставимо с толщиной слоя ионов Ca^{2+} , адсорбированных на поверхности ионообменных мембран [46]. Такой слой имеет заряд противоположного знака в отношении мембрана-подложки и потенциально способен повысить ее селективность к переносу однозарядных ионов. Поскольку концентрацию ионогенных групп такого слоя, Q_{AEL} , достаточно точно оценить невозможно, то в нашей модели она принимается как параметр, варьируемый в пределах 5–10 моль/л порового раствора (доля порового пространства, заполненного заряженным раствором, составляет около 1/3, а следовательно концентрация фиксированных групп в расчете на 1 л объема мембраны умножается на 3). Нижний предел (5 моль/л) был оценен из экспериментальных данных по определению дзета-потенциала, ζ , поверхности мембраны CMX, на которой адсорбировались ионы Ca^{2+} [46]. Согласно этим данным, после 12 ч проработки мембраны в растворе $CaCl_2$, ζ меняется с -28.3 до $+48$ мВ, что свидетельствует не только об изменении знака заряда, но и существенном приросте заряда поверхности по абсолютной величине. Для указанного роста ζ необходимо, чтобы плотность заряда адсорбированных ионов Ca^{2+} была почти в 3 раза больше плотности заряда фиксированных ионов SO_3^- в мембране-подложке CMX, обменная емкость которой равна 1.86 моль/л. Однако вследствие неравномерной адсорбции ионов Ca^{2+} могут образовываться локальные участки, где прирост плотности положительного заряда еще выше. Поэтому в качестве верхнего предела варьирования Q_{AEL} было выбрано значение 10 моль/л.

Как упоминалось ранее, коэффициенты диффузии ионов в мембране-подложке D_i^m рассчитывались исходя из электропроводности и диффузионной проницаемости мембраны Neosepta CMX [42]. В модифицирующих слоях коэффициенты диффузии берутся в 3 раза меньше, чем в растворе ($\tau = 3$). Это значение выбрано из тех соображений, что обычно слой модификации не такой плотный, как мембрана-подложка, поэтому коэффициенты диффузии в нем лишь ненамного меньше, чем в растворе [32, 38].

Таблица 1. Входные параметры модели, используемые при расчетах

Параметр	Значение	Описание
C^0	0.02 моль-экв/л	Концентрация электролита в объеме раствора
Q_m	1.86 моль/л	Концентрация фиксированных групп в мембране-подложке
Q_{CEL}	1.1 моль/л	Концентрация фиксированных групп в катионообменных модифицирующих слоях
Q_{AEL}	5–10 моль/л	Концентрация фиксированных групп в анионообменных модифицирующих слоях
D_1^s	$1.33 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	Коэффициенты диффузии ионов в растворе
D_2^s	$7.96 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	
D_3^s	$2.04 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	
D_1^m	$6.57 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$	Коэффициенты диффузии ионов в мембране-подложке
D_2^m	$2.50 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$	
D_3^m	$2.89 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$	
τ	3	Фактор извилистости
γ_1^m	1.5	Коэффициенты активности ионов в мембране-подложке
γ_2^m	0.5	
γ_3^m	1	
δ^I	150 мкм	Толщина обедненного ДС
δ^{II}	150 мкм	Толщина обогащенного ДС
d	183 мкм	Толщина мембраны-подложки
d_{AEL}	5 нм	Толщина анионообменных модифицирующих слоев
d_{CEL}	50 нм	Толщина катионообменных модифицирующих слоев
n	0–5.5	Количество модифицирующих бислоев
\bar{K}_{21}	20	Коэффициент ионообменного равновесия

Определение коэффициентов активности ионов

Связь между коэффициентами активности противоионов в растворе и мембране следует из условия непрерывности активностей и электрического потенциала на границе раздела раствор/мембрана, что приводит к уравнению ионообменного равновесия (также называемому уравнением Нильского [47]):

$$K_{21} = \left(\frac{c_1}{\bar{c}_1} \right)^{1/|z_1|} \left(\frac{\bar{c}_2}{c_2} \right)^{1/|z_2|}, \quad (9)$$

где c_i и \bar{c}_i – молярные концентрации иона сорта i в растворе и мембране соответственно; нижний

индекс 1 соответствует однозарядному иону, а 2 – двухзарядному.

Константу термодинамического равновесия K_{21} можно выразить через коэффициенты активности ионов [31]:

$$K_{21} = \left(\frac{\gamma_1^m}{\gamma_1} \right)^{1/|z_1|} \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_2^m} \right)^{1/|z_2|}. \quad (10)$$

При рассмотрении закономерностей ионного обмена для фаз мембраны и раствора целесообразно в качестве единиц концентрации выбирать эквивалентные доли ионов, т.к. только в этом случае коэффициенты активности компонентов в

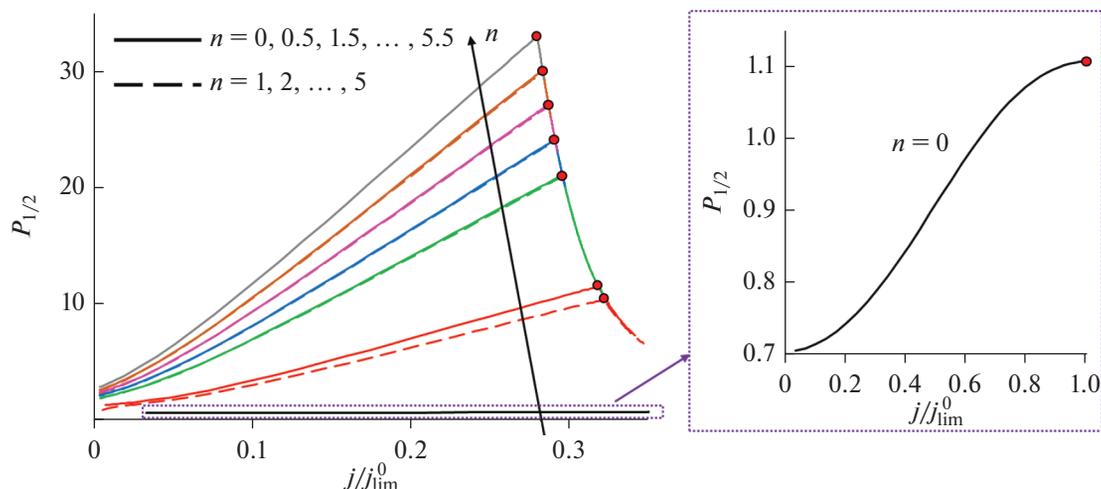


Рис. 3. Зависимости коэффициента специфической селективной проницаемости мембраны от плотности тока при наличии n модифицирующих бислоев; $n = 0$ относится к исходной мембране-подложке. Концентрация фиксированных групп анионообменного слоя $Q_{AEL} = 10$ моль/л. Красными точками с черным контуром обозначены точки максимума коэффициента специфической селективной проницаемости, $P_{1/2}^{\max}$, для каждого из рассмотренных случаев. Сплошными и прерывистыми линиями обозначены случаи, соответствующие нечетному и четному числу модифицирующих слоев соответственно.

растворе всегда равны единице [31]. Тогда уравнение (9) принимает вид:

$$\frac{\bar{\theta}_2^{1/|z_2|}}{\bar{\theta}_1^{1/|z_1|}} = \bar{K}_{21} \frac{\theta_2^{1/|z_2|}}{\theta_1^{1/|z_1|}}, \quad (11)$$

где $\bar{\theta}_i = \frac{|z_i| \bar{c}_i}{|z_m| Q_m}$ и $\theta_i = \frac{|z_i| c_i}{|z_3| c_3}$ – эквивалентные доли иона сорта i в мембране и растворе, соответствен-

но; $\bar{K}_{21} = K_{21} \left(\frac{|z_m| Q_m}{|z_3| c_3} \right)^{1/|z_1| - 1/|z_2|}$ – коэффициент равновесия ионного обмена. Для ионообменников с сульфонатными группами $\bar{K}_{21} > 1$ [31].

Как указывалось ранее, коэффициенты активности ионов в растворе и в модифицирующих слоях принимаются равными единице; коэффициенты активности противоионов в мембране-подложке, γ_i^m , подбирались таким образом, чтобы эквивалентная доля Ca^{2+} в мембране-подложке примерно в 20 раз превышала долю Na^+ ($\bar{K}_{21} \approx 20$) (при равных эквивалентных концентрациях этих ионов в равновесном растворе 0.02 моль-экв/л), что отвечает известным экспериментальным данным для сульфокатионообменных материалов [48].

Предельная плотность тока

Поскольку в данной работе рассматривается достаточно низкая концентрация раствора электролита (0.02 моль-экв/л), то переносом коионов

через мембрану можно пренебречь. Предельная плотность тока для системы с немодифицированной ($n = 0$) мембраной, j_{lim}^0 , была рассчитана по уравнению (12), полученному для случая непроницаемой для коионов мембраны [49]:

$$j_{lim}^0 = \frac{F}{\delta} \sum_{i=1}^2 \left((1 - z_i/z_3) D_i^s z_i c_i^0 \right). \quad (12)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во введении было отмечено, что для мембран, модифицированных тонким противоположно заряженным ионообменным слоем, зависимость $P_{1/2}(j)$ имеет экстремальный характер. Результаты численного расчета показывают, что аналогичная зависимость наблюдается и при наличии нескольких слоев с чередующимся знаком заряда фиксированных групп (рис. 3).

Такой характер зависимости для многослойных мембран объясняется теми же причинами, что и в случае бислоев: переход кинетического контроля над потоками одно- и двухзарядных ионов от мембраны-подложки к модифицирующему слою, а затем к обедненному ДС [22].

Из рис. 3 видно, что увеличение числа модифицирующих бислоев, n , приводит к росту значения $P_{1/2}^{\max}$. Это связано с тем, что рост n вызывает более значительное относительное снижение парциальной плотности тока ионов Na^+ по сравнению с Ca^{2+} (рис. 4а): уменьшение тока Na^+ при перехо-

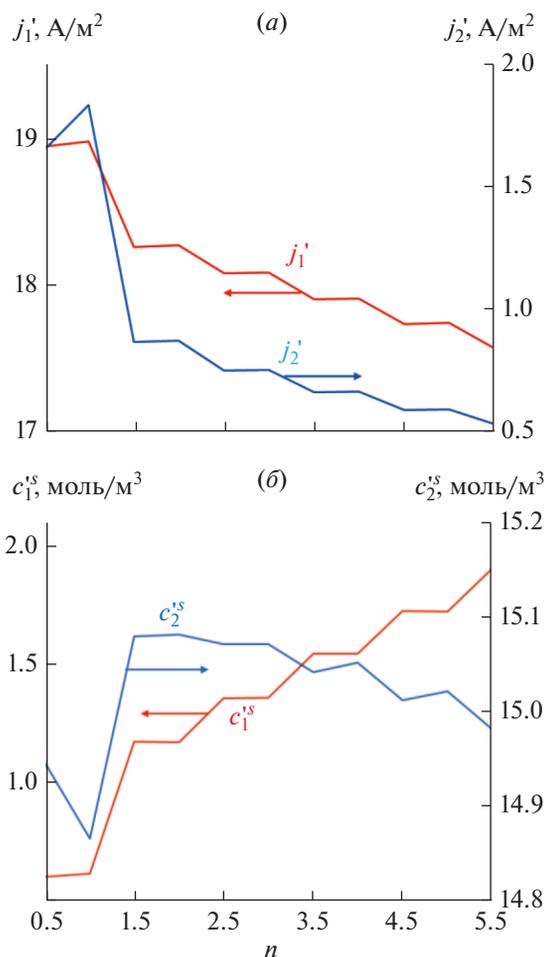


Рис. 4. Зависимости парциальных плотностей тока ионов Na^+ и Ca^{2+} , j_i' (а), а также концентраций этих ионов у поверхности модифицированной мембраны, c_i^s (б), соответствующих точкам $P_{1/2}^{max}$, от числа модифицирующих бислоев.

де от $n = 0.5$ (один анионообменный модифицирующий слой) к $n = 5.5$ составляет примерно 7% (рис. 4а), в то время как ток Ca^{2+} снижается на 68%. Согласно уравнению (1), такое изменение токов приводит к росту $P_{1/2}^{max}$. Причиной снижения плотности тока ионов Na^+ , достигаемой в точке максимума кривой $P_{1/2}(j)$, j_1' (штрих обозначает, что величина относится к точке $P_{1/2}^{max}$), является то, что при увеличении суммарной толщины модифицирующего слоя перепад концентрации Na^+ в этом слое увеличивается. Это увеличение обусловлено тем, что точка максимума на кривой $P_{1/2}(j)$ достигается, когда концентрация ионов Na^+ на поверхности мембраны-подложки становится близкой к нулю (рис. 5). При этом концентрация ионов Na^+ на поверхности внешнего модифицирующего слоя, c_1^s , растет (рис. 4б). Соответственно, уменьшается величина j_1' (рис. 4а). Что касается ионов

Ca^{2+} , рост суммарной толщины модифицирующего слоя также вызывает снижение их тока, который мал в точке максимума $P_{1/2}(j)$ уже при $n = 0.5$.

Снижение j_2' с ростом n мало по абсолютному значению, но относительное уменьшение этой величины, как указано выше, очень существенное.

Следует отметить, что рост $P_{1/2}^{max}$, сопровождающийся уменьшением плотности потока предпочтительно переносимого иона, согласуется с принципом компромисса (trade-off) между селективностью и проницаемостью мембраны [15, 18]. Краткая формулировка этого принципа звучит следующим образом [18]: “высокопроницаемые мембраны не обладают высокой селективностью и наоборот”.

Влияние числа бислоев на величину $P_{1/2}^{max}$ и скачок потенциала в мембранной системе при разных Q_{AEL} показано на рис. 6. Рисунок 6а показывает, что при нечетном числе слоев ($n = 0.5, 1.5, \dots, 5.5$), т. е. когда слой, граничащий с обед-

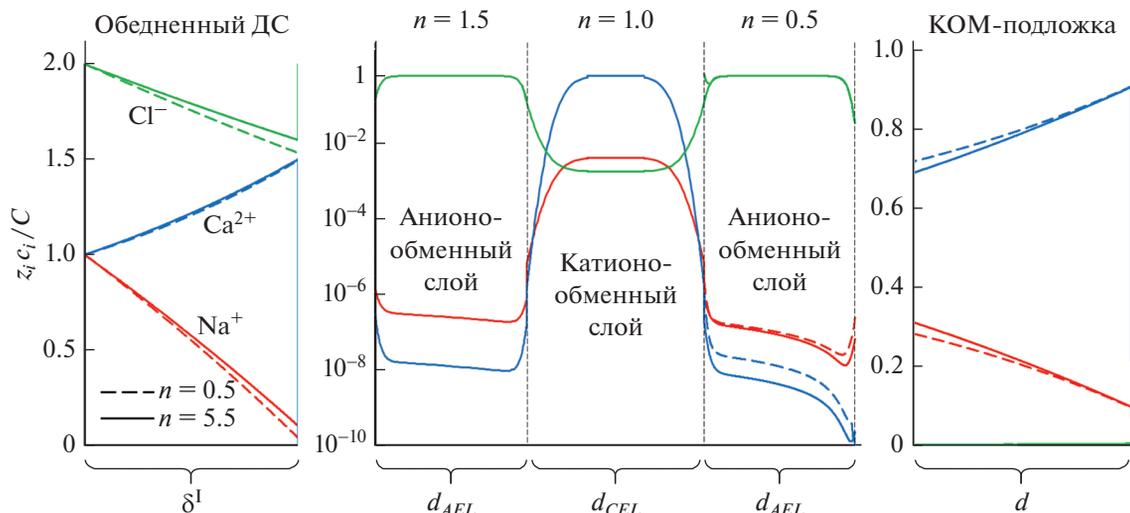


Рис. 5. Теоретические концентрационные профили ионов Na^+ , Ca^{2+} и Cl^- в обедненном ДС, модифицирующих слоях и КОМ-подложке при $n = 0.5$ (прерывистые линии) и $n = 5.5$ (сплошные линии). Показаны только мембрана-подложка и три модифицирующих слоя; в случае ионов Cl^- , профили при $n = 0.5$ и $n = 5.5$ накладываются друг на друга. Профили соответствуют точке максимума коэффициента специфической селективной проницаемости ($P_{1/2}^{\max}$). C – характерная концентрация в рассматриваемом слое: в обедненном ДС $C = C^0$, в анионообменном слое $C = Q_{AEL}$ (в данном случае 10 моль/л), в катионообменном слое $C = Q_{CEL}$ (1.1 моль/л).

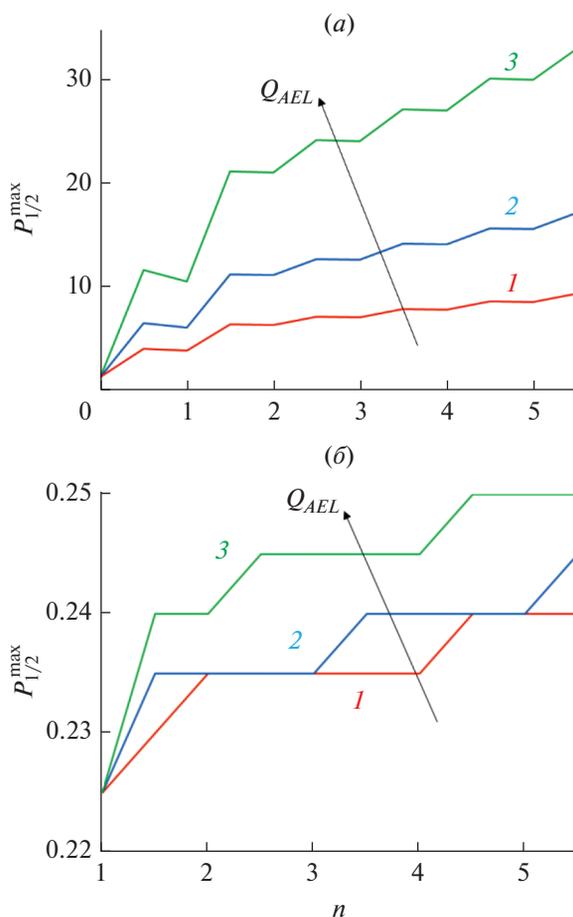


Рис. 6. Зависимости максимальных значений коэффициента специфической селективной проницаемости, $P_{1/2}^{\max}$ (а) и скачков потенциала, $\Delta\varphi$ (б), соответствующих $P_{1/2}^{\max}$, от количества модифицирующих бислоев, n , при концентрациях фиксированных групп анионообменных слоев: 5 М (кривая 1), 7 М (кривая 2), 10 М (кривая 3).

ненным ДС, является анионообменным, специфическая селективность модифицированной мембраны заметно увеличивается. Причем наибольший прирост $P_{1/2}^{\max}$ наблюдается при переходе от $n = 0.5$ до $n = 1.5$. В то же время при переходе от нечетного числа слоев к ближайшему четному числу (когда с обедненным ДС граничит катионообменный слой), селективность немного уменьшается. Такие зависимости качественно согласуются с известными экспериментальными [36] и теоретическими [38] данными.

Из рис. 6а также видно, что увеличение концентрации фиксированных групп анионообменных модифицирующих слоев приводит к значительному росту $P_{1/2}^{\max}$.

Следует заметить, что таким высоким значениям селективности соответствуют довольно низкие значения скачка потенциала (рис. 6б). Это связано с тем, что модифицирующие слои создают не слишком высокое дополнительное сопротивление в системе, в силу своих малых (нанометровых) толщин. При переходе от нечетного n к четному происходит добавка слоя, знак заряда фиксированных групп которого такой же, как у мембраны-подложки. Поэтому прирост скачка потенциала при этом переходе является несущественным (рис. 6б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках разработанной 1D-модели на основе уравнений Нернста–Планка–Пуассона показано, что зависимость специфической селективной проницаемости многослойной композитной ионообменной мембраны от плотности электрического тока проходит через максимум, так же, как и в случае мембран, модифицированных одним тонким противоположно заряженным слоем.

Результаты моделирования качественно подтверждают тенденцию роста специфической селективности мембраны с увеличением числа модифицирующих слоев, обнаруженную ранее в известных теоретических и экспериментальных исследованиях. Показано, что если толщина модифицирующего слоя с противоположным (относительно подложки) знаком заряда порядка 10 нм, то увеличение числа слоев сопровождается незначительным приростом скачка потенциала в точке максимума $P_{1/2}^{\max}$. Рост $P_{1/2}^{\max}$ при увеличении n сопровождается уменьшением плотности потока предпочтительно переносимого иона, что согласуется с принципом компромисса (trade-off) между селективностью и проницаемостью мембраны.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strathmann H.* // Desalination. 2010. V. 264. № 3. P. 268–288.
2. *Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Ge L., Bakangura E., Xu T.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 522. P. 267–291.
3. *Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 380. P. 122231.
4. *Cohen B., Lazarovitch N., Gilron J.* // Desalination. 2018. V. 431. P. 126–139.
5. *Bazinet L., Geoffroy T.R.* // Membranes. 2020. V. 10. № 9. P. 221.
6. *Zhang Y., Paepen S., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B.* // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 88. P. 191–201.
7. *Reig M., Valderrama C., Gibert O., Cortina J.L.* // Desalination. 2016. V. 399. P. 88–95.
8. *Zhang Y., Desmidt E., Van Looveren A., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B.* // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. № 11. P. 5888–5895.
9. *Van Soestbergen M., Biesheuvel P.M., Bazant M.Z.* // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. № 2. P. 021503.
10. *Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T.* // Chinese J. Chem. Eng. 2017. V. 25. № 11. P. 1606–1615.
11. *Van der Bruggen B.* // Fundamental Modelling of Membrane Systems. Elsevier. 2018. P. 251–300.
12. *Nir O., Sengpiel R., Wessling M.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 346. P. 640–648.
13. *Lemay N., Mikhaylin S., Mareev S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 603. P. 117878.
14. *Luo T., Abdu S., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429–454.
15. *Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 15. P. 5517.
16. *Somrani A., Hamzaoui A.H., Pontie M.* // Desalination. 2013. V. 317. P. 184–192.
17. *Chen B., Jiang C., Wang Y., Fu R., Liu Z., Xu T.* // Desalination. 2018. V. 442. P. 8–15.
18. *Park H.B., Kamcev J., Robeson L.M., Elimelech M., Freeman B.D.* // Science. 2017. V. 356. № 6343. P. 1138–1148.
19. *Ji Y., Luo H., Geise G.M.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 492–504.
20. *Dong T., Yao J., Wang Y., Luo T., Han L.* // Desalination. 2020. V. 488. P. 114521.
21. *Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 635. P. 119466.
22. *Gorobchenko A., Mareev S., Nikonenko V.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 9. P. 4711.
23. *Sata T., Sata T., Yang W.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 31–60.

24. *Sata T.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 5. P. 1063–1080.
25. *Pang X., Yu X., He Y., Dong S., Zhao X., Pan J., Zhang R., Liu L.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 270. P. 118768.
26. *Golubenko D.V., Karavanova Y.A., Melnikov S.S., Achoh A.R., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 777–784.
27. *Roghmans F., Evdochenko E., Martí-Calatayud M.C., Garthe M., Tiwari R., Walther A., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 600. P. 117854.
28. *Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 608. P. 118152.
29. *Achoh A., Petriev I., Melnikov S.* // Membranes. 2021. V. 11. № 12. P. 980.
30. *Jiang C., Zhang D., Muhammad A.S., Hossain M.M., Ge Z., He Y., Feng H., Xu T.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 580. P. 327–335.
31. *Helferich F.* Ion Exchange. N.Y.: McGraw-Hill, 1962. 624 p.
32. *Evdochenko E., Kamp J., Femmer R., Xu Y., Nikonenko V.V., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 611. P. 118045.
33. *Tsygurina K., Rybalkina O., Sabbatovskiy K., Kirichenko E., Sobolev V., Kirichenko K.* // Membranes. 2021. V. 11. P. 145.
34. *Ding D., Yaroshchuk A., Bruening M.L.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 647. P. 120294.
35. *Rijnaarts T., Reurink D.M., Radmanesh F., de Vos W.M., Nijmeijer K.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 570–571. P. 513–521.
36. *Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong J.E., García-Gabaldón M., Wessling M.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 3. P. 1843–1854.
37. *White N., Misovich M., Yaroshchuk A., Bruening M.L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 12. P. 6620–6628.
38. *Femmer R., Mani A., Wessling M.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 11583.
39. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 386–395. [*Filippov A.N.* // Colloid J. 2016. V. 78. № 3. P. 397–406.]
40. *Gorobchenko A., Mareev S., Nikonenko V.* // Membranes. 2021. V. 11. № 2. P. 115.
41. *Danielli F.J., Cadenhead D.A., Rosenberg M.D.* Progress in surface and membrane science. Volume 7. N.Y.: Academic Press, 2016. 350 p.
42. *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.
43. *Sarapulova V., Shkorkina I., Mareev S., Pismenskaya N., Kononenko N., Dammak L., Nikonenko V.* // Membranes. 2019. V. 9. № 7. P. 84.
44. *Koter S.* // J. Membr. Sci. 1999. V. 153. № 1. P. 83–90.
45. *Grosse Austing J., Nunes Kirchner C., Komsiyiska L., Wittstock G.* // J. Membr. Sci. 2016. V. 510. P. 259–269.
46. *Titorova V.D., Moroz I.A., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Sabbatovskii K.G., Wang Y., Xu T., Nikonenko V.V.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 644. P. 120149.
47. *Scholz F.* // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. № 1. P. 67–68.
48. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
49. *Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П.* // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 4. С. 556–564. [*Nikonenko V.V., Zabolotskii V.I., Gnusin N.P.* // Sov. Electrochem. 1980. V. 16, № 4. P. 472–479.]

Mathematical Modeling of Selective Transport of Monovalent Ions Through Multilayer Composite Ion-Exchange Membrane During Electrodialysis

A. D. Gorobchenko^{1, *}, V. V. Gil¹, V. V. Nikonenko¹, and M. V. Sharafan¹

¹Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: gorobchenkoandrey@mail.ru

The deposition of several alternating anion- and cation-exchange surface layers (layer-by-layer method) is a promising method for modifying ion-exchange membranes, which makes it possible to significantly increase their selectivity towards singly charged ions. In this paper, 1D model based on the Nernst–Planck–Poisson equations that describes the competitive transport of singly and doubly charged ions through the multilayer composite ion-exchange membrane has been presented. It has been found for the first time that the dependence of specific permselectivity coefficient ($P_{1/2}$) of the multilayer membrane on the electric current density passes through the maximum ($P_{1/2}^{\max}$), as in the previously studied case of a bilayer membrane. It has been shown that an increase in the number of nanosized modifying bilayers (n) leads to an increase in $P_{1/2}^{\max}$, however, the value of the flux of the preferentially transported ion decreases. It has been established that the value of $P_{1/2}^{\max}$ is achieved at underlimiting current densities with relatively low values of the potential drop. The $P_{1/2}^{\max}(n)$ dependences obtained qualitatively agree with the experimental and theoretical results known from the literature.

Keywords: electrodialysis, mathematical modeling, multilayer composite ion-exchange membrane, competitive ion transport, selective transport of monovalent ions