

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 13, номер 1, 2023

Электрохимические свойства и специфическая селективность гетерогенных ионообменных мембран в борат-нитратных растворах электролитов	
<i>В. И. Заболоцкий, Н. А. Романюк, С. А. Лоза</i>	3
Оптимизация гидродинамического режима в камерах проточного электромембранного аппарата	
<i>А. А. Филимонова, А. А. Чичиров, А. В. Печенкин, Н. Д. Чичирова</i>	15
Физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики объемно модифицированных платиной перфторированных мембран при работе в водородном топливном элементе	
<i>Д. С. Кудашова, И. В. Фалина, Н. А. Кононенко, К. С. Демиденко</i>	23
Практика изготовления асимметричной газоразделительной мембраны в виде полого волокна из поли(2,6-диметилфениленоксида-1,4)	
<i>А. В. Варезкин</i>	33
Метод жидкофазного фторирования полимеров как способ увеличения селективности разделения O_2/N_2	
<i>Д. А. Сырцова, А. Ю. Алентьев, С. В. Чирков, Д. А. Безгин, Р. Ю. Никифоров, И. С. Левин, Н. А. Белов</i>	42
Очистка воздуха от органических соединений с помощью нанофльтрационной композиционной мембраны на основе ацетата целлюлозы и коммерческой мембраны марки ОПМН-П	
<i>Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин, И. Г. Шайхиев</i>	56
Полимерные мембраны для парофазного концентрирования летучих органических продуктов переработки биомассы	
<i>М. Г. Шалыгин, А. А. Козлова, J. Heider, Д. А. Сапегин, А. А. Нетрусов, В. В. Тепляков</i>	65

Contents

Vol. 13, No. 1, 2023

Electrochemical Properties and Specific Selectivity of Ion-Exchange Membranes in Borate-Nitrate Electrolyte Solutions <i>V. I. Zabolotsky, N. A. Romanyuk, and S. A. Loza</i>	3
Optimization of the Hydrodynamic Regime in the Flow Electrodialyzator Cell <i>A. A. Filimonova, A. A. Chichirov, A. V. Pechenkin, and N. D. Chichirova</i>	15
Physico-Chemical Properties and Performance Characteristics of Perfluorinated Membranes Bulk Modified with Platinum during Operation in Proton Exchange Membrane Fuel Cell <i>D. S. Kudashova, I. V. Falina, N. A. Kononenko, and K. S. Demidenko</i>	23
Practical Manufacturing of Asymmetric Hollow Fiber Membranes for Gas Separation Made of Poly(2,6-dimethylphenylenoxide-1,4) <i>A. V. Varezhkin</i>	33
Method of Liquid-Phase Fluorination of Polymers to Increase the Selectivity of the Air Separation <i>D. A. Syrsova, A. Yu. Alentiev, S. V. Chirkov, D. A. Bezgin, R. Yu. Nikiforov, I. A. Levin, and N. A. Belov</i>	42
Air Cleaning from Organic Compounds Using a Nanofiltration Composite Membrane Based on Cellulose Acetate and a Commercial Membrane of OPMN-P Brand <i>D. D. Fazullin, G. V. Mavrin, and I. G. Shaikhiev</i>	56
Polymer Membranes for Vapor-Phase Concentration of Volatile Organic Products of Biomass Processing <i>M. G. Shalygin, A. A. Kozlova, J. Heider, D. A. Sapegin, A. I. Netrusov, and V. V. Teplyakov</i>	65

УДК 544.6.018

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕЦИФИЧЕСКАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В БОРАТ-НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2023 г. В. И. Заболоцкий^{a, *}, Н. А. Романюк^{a, **}, С. А. Лоза^a

^aКубанский государственный университет, Краснодар, Россия

*e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

**e-mail: romanyuknazar@mail.ru

Поступила в редакцию 16.08.2022 г.

После доработки 02.09.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Методом вращающегося мембранного диска (ВМД) исследованы электрохимические характеристики гетерогенных катионо- и анионообменных мембран Ralex и механизм переноса ионов соли, борной кислоты и ее анионов через мембраны при различных значениях pH. Показано, что борная кислота переносится в основном через анионообменную мембрану. При значении pH 9.5 лимитирующей стадией переноса анионов через анионообменную мембрану является реакция образования аниона тетрагидроксидбората $B(OH)_4^-$. Исследование процесса электродиализного разделения раствора нитрата натрия и борной кислоты показали, что метод электродиализа позволяет эффективно разделять компоненты смеси, при этом значение коэффициента специфической селективности составляет $P_{B/NaNO_3} = (0.02-0.06)$, в зависимости от напряжения на электродиализаторе.

Ключевые слова: борная кислота, вращающийся мембранный диск, электродиализ, селективность

DOI: 10.31857/S221811722301008X, **EDN:** HJHAPQ

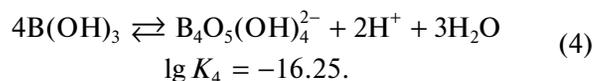
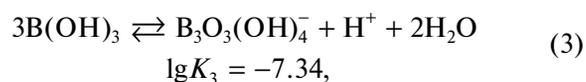
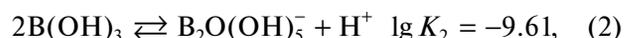
ВВЕДЕНИЕ

Борная кислота получила широкое применение в промышленности при изготовлении стекла, керамики, огнестойких материалов [1, 2], медицине и ветеринарии [3–6], в качестве добавки в свинцово-кислотные аккумуляторы [7, 8], в альтернативной энергетике [9]. Наиболее важным ее применением является использование в качестве поглотителя нейтронов на АЭС в цикле борного регулирования избыточной реактивности ядерных реакторов [10–12].

После использования в технологических процессах борная кислота загрязняется неорганическими веществами и для повторного использования необходима ее очистка от минеральных веществ и концентрирование. Отдельной и самостоятельной задачей является переработка дезактивированных кубовых остатков, содержащих борную кислоту [13]. Существуют различные способы переработки борсодержащих растворов: ионообменная технология [14–17], многократная перекристаллизация [18, 19], высаливание [20], ультрафильтрация и обратный осмос [12, 21, 22]. Существующая на Кольской АЭС реагентная технология регенерации борной кислоты [23] включает в себя осаждение боратов и сульфата кальция с последующей обработкой раствора азотной кисло-

той. На финальной стадии регенерации образуется раствор, содержащий нитрат натрия и борную кислоту. Необходимость захоронения и складирования дезактивированных кубовых остатков, приводит к увеличению площадей занимаемых под полигоны отходов [13]. Комплексная переработка кубовых остатков с повторным возвратом в технологический процесс азотной и борной кислот является актуальной задачей.

В диссоциированном состоянии основной формой борной кислоты является анион тетрагидроксидбората $B(OH)_4^-$ [24, 25]. В растворе могут присутствовать анионы, содержащие в своем составе два (дибораты), три (трибораты), четыре (тетрабораты) атомов бора [26]. Значения констант равновесия для различных форм борной кислоты приведены ниже.



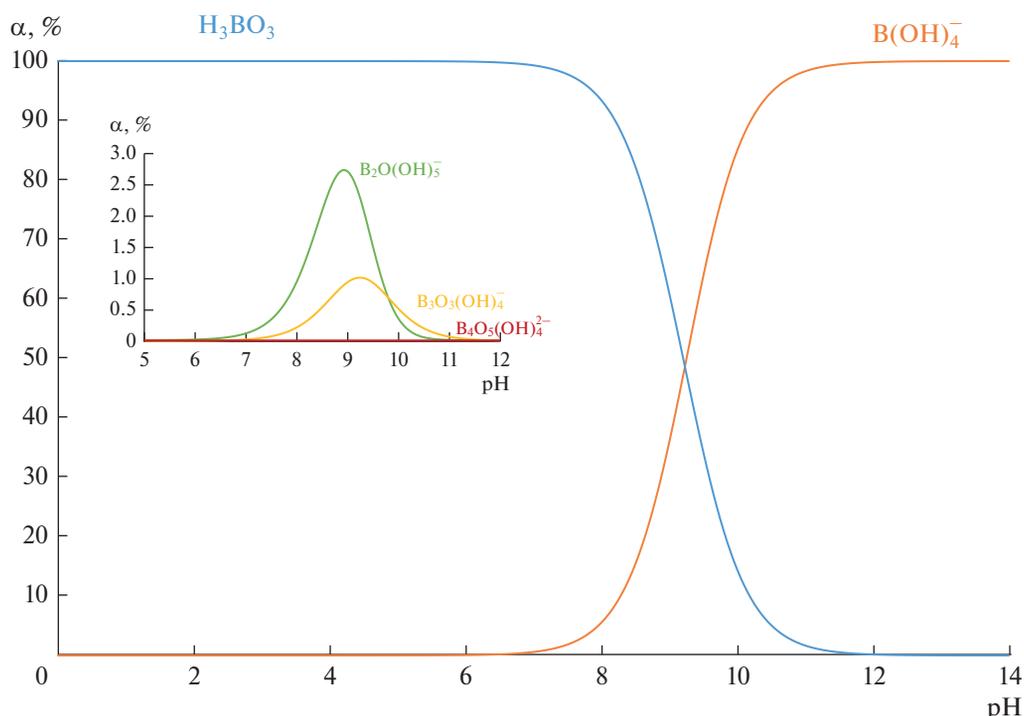


Рис. 1. Распределение форм борной кислоты при различных значениях рН. Суммарная концентрация всех форм борной кислоты $c_B^0 = 0.05$ М.

На рис. 1 представлена диаграмма состояния форм борной кислоты (в % в пересчете на атомы бора) в зависимости от рН в 0.05 М растворе. При значениях рН < 6 борная кислота находится практически полностью в молекулярной форме. При значениях рН 9.5 концентрации недиссоциированной борной кислоты и анионов тетрагидроксидбората $B(OH)_4^-$ одинаковы. Суммарная концентрация остальных ионов полиборатов не превышает 5%.

Вследствие того, что состояние борной кислоты в растворе зависит от кислотности, интенсивность и механизм переноса бора через ионообменные мембраны зависит от рН. Так как борная кислота в кислой среде находится в недиссоциированной форме многие исследователи [27–30] предлагают использовать электродиализ для разделения борной кислоты и ионов сильных электролитов при низких значениях рН. Но, несмотря на высокую степень разделения компонентов, часть борной кислоты переносится через ионообменные мембраны. Этот эффект объясняется диффузией молекулярной борной кислоты. В работах [31–33] был изучен процесс переноса H_3BO_3 отдельно через катионо- и анионообменные мембраны в электродиализном аппарате, при низком значении рН. Было установлено, что поток борной кислоты через анионообменные мембраны в 10 раз больше, чем поток через катионо-

обменные мембраны. Независимо от типа катионообменных мембран поток H_3BO_3 зависит от потока и природы катионов. В присутствии ионов K^+ перенос бора максимален и уменьшается в следующем ряду: $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Поток H_3BO_3 через анионообменную мембрану также зависит от природы аниона: $Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-}$ [31, 32]. Эти ионные ряды коррелирует с электроотрицательностью атомов: эффект объясняется взаимодействием борной кислоты с ионом и молекулами воды в составе гидратной оболочки [31, 32].

При повышении рН борная кислота переходит в ионную форму и преобладающим механизмом переноса бора становится электромиграция в виде борат-анионов [34]. Бораты конкурируют с анионами, находящимися в растворе, при этом чем выше подвижность конкурирующего иона, тем меньше поток борной кислоты [35].

Влияние рН на перенос борной кислоты H_3BO_3 через анионообменные мембраны исследовался в работах [36–38]. В работе [36] было установлено, что при повышении рН с 3 до 9 суммарный поток борной кислоты и боратов через анионообменные мембраны увеличился в 18 раз, вследствие образования в кислой среде борат-анионов. Однако дальнейшее увеличение рН приводит к уменьшению переноса бора. Этот эффект связывают с образованием при более высо-

Таблица 1. Основные характеристики мембран Ralex CMH и Ralex AMH

Мембраны	Ralex CMH [39]	Ralex AMH [40]
Обменная емкость, ммоль/г-наб. мемб.	1.14	1.12
Влагосодержание, %	55	45.2
Толщина в набухшем состоянии, мкм	520	550
Потенциометрическое число переноса t^M	>0.95*	>0.95*
Плотность, г/см ³ _{наб.мемб}	1.25	1.21

* Измеренные в растворе 0.5/0.1 М КСl.

ких значениях pH тетраборатов, которые имеют малую подвижность, а также конкурирующим переносом OH⁻ ионов.

В [38] было исследовано влияние pH раствора в камере концентрирования (КК) электродиализатора на перенос борной кислоты. При повышении pH раствора в камере концентрирования диффузионный перенос ионов OH⁻ через анионообменные мембраны в камеры обессоливания (КО) сопровождается диссоциацией молекул H₃BO₃ в КО и переносом анионов B(OH)₄⁻ через анионообменные мембраны в КК. При этом выход по току по бору превышал 100% [38]. Авторы установили, что образующиеся борат-анионы переносятся через анионообменные мембраны не только под действием электрического поля, но и в результате диффузии борат-анионов, вызванной потоком OH⁻ ионов из камеры концентрирования (диализ Доннана).

В данной работе методом вращающегося мембранного дискового электрода исследован механизм переноса ионов и борной кислоты через катионообменную Ralex CMH и анионообменную мембрану Ralex AMH при pH 5.5, когда в растворе основной формой является недиссоциированная борная кислота, и pH 9.5, когда концентрации кислоты и тетраборат-анионов – одинаковы. Полученные новые знания о механизме переноса ионов через катионо- и анионообменные мембраны использованы для повышения степени разделения нитратов и боратов электродиализом с ионообменными мембранами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовались катионообменные и анионообменные мембраны Ralex CMH и Ralex AMH. Мембраны Ralex CMH и Ralex AMH представляют собой композицию из мелкодисперсных полиэтилена и сополимера стирола с дивинилбензолом с фиксированными четвертичными амино- и сульфогруппами соответственно. Для придания мембранам механической жесткости их армируют полиэфирсульфоновой тканью. Основные физико-химические и транспортные ха-

рактеристики мембран Ralex CMH и Ralex AMH представлены в табл. 1 [39, 40]. Производит мембраны “MEGA” a.s., Чешская республика.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) и эффективные числа переноса ионов через мембраны исследовались методом вращающегося мембранного диска (ВМД) с равнодступной в диффузионном и электрическом отношении поверхностью [41, 42] (рис. 2).

Толщина диффузионного слоя на границе исследуемая мембрана/раствор в установке ВМД задавалась путем изменения скорости вращения мембранного диска в соответствии с теорией Левича [43]:

$$\delta = 1.61 D^{1/2} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии электролита; ν – кинематическая вязкость раствора; ω – угловая скорость вращения мембранного диска.

Скорость вращения мембранного диска варьировалась от 50 до 400 об./мин и измерялась с помощью оптико-механического преобразователя со встроенным цифровым блоком. Регистрация ВАХ проводилась в гальваностатическом режиме, с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-250SM, разность потенциаллов на мембране определяли с помощью хлорсеребряных электродов и иономера И-130, производства “Гомельский завод измерительных приборов”. Состав исходного раствора поддерживался постоянным.

Плотность предельного тока в такой системе рассчитывалась по уравнению Пирса:

$$i_{lim} = \frac{z_i D F C_0}{\delta (t_i - t_i)}, \quad (6)$$

где z_i – заряд противоиона; F – число Фарадея, Кл/моль; C_0 – концентрация электролита в объеме раствора, моль/м³; t_i – число переноса противоиона в мембране; t_i – число переноса противоиона в растворе.

Эффективные числа переноса ионов T_j и T_B определялись по изменению концентрации ком-

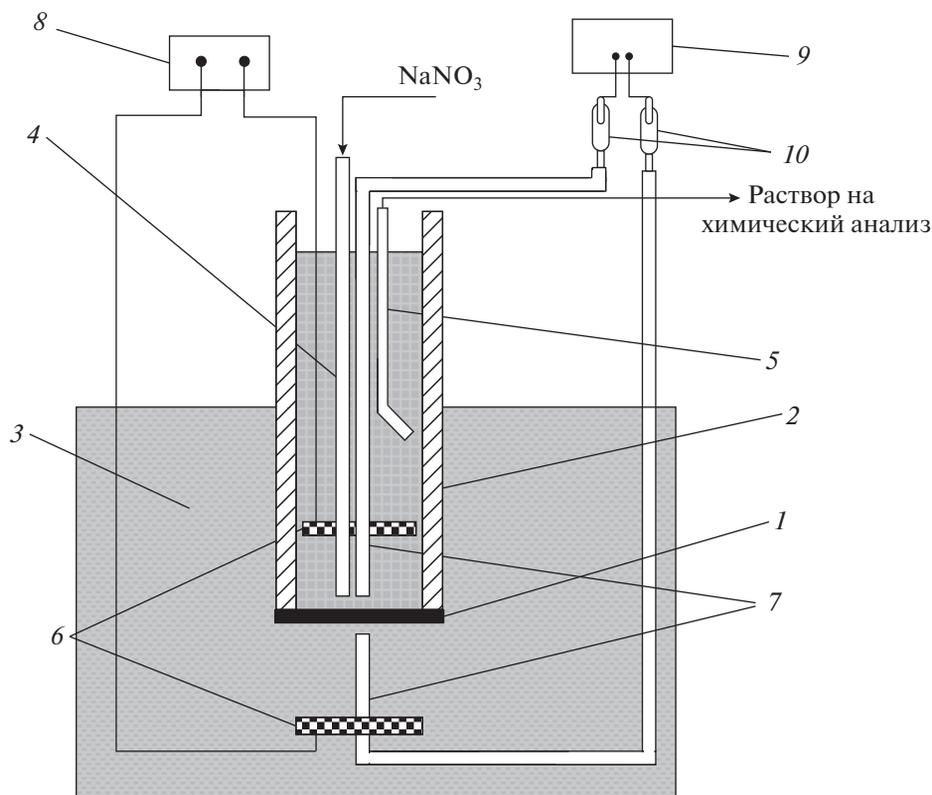


Рис. 2. Схема установки с вращающимся мембранным диском: 1 – мембранный диск ($S = 1.53 \times 10^{-4} \text{ м}^2$); 2 – вращающаяся стеклянная трубка; 3 – емкость с исследуемым раствором; 4 – подающий раствор капилляр; 5 – отбирающий раствор капилляр; 6 – полярирующие платиновые электроды; 7 – капилляры Луггина–Габера; 8 – источник постоянного тока; 9 – милливольтметр; 10 – хлорсеребряные электроды.

понентов в верхней полуячейке ВМД. Для катионообменной мембраны эта полуячейка являлась катодной камерой, для анионообменной мембраны – анодной камерой.

Расчет эффективных чисел переноса ионов Na^+ и NO_3^- проводился по уравнению:

$$T_j = \frac{(c_j - c_j^0)VF}{I} \quad (j = \text{Na}^+, \text{NO}_3^-), \quad (7)$$

где c_j – концентрация электролита на выходе из верхней полуячейки, моль/л; c_j^0 – концентрация исходного раствора моль/л; V – объемная скорость раствора, л/с; I – сила тока, А.

Эффективные числа переноса по бору T_B определялись по значениям суммарной концентрации борной кислоты и боратов c_B .

$$T_B = \frac{(c_B - c_B^0)VF}{I}, \quad (8)$$

где c_B – суммарная концентрация соединений бора на выходе из верхней полуячейки, моль/л; c_B^0 – концентрация соединений бора в исходном растворе моль/л.

Уравнение (8) учитывает электродиффузионный перенос анионов бора и диффузионный перенос борной кислоты.

Концентрации ионов Na^+ и NO_3^- в растворе контролировалась с помощью ионного хроматографа “Стайер” производства АО “Аквилон”. Нижний предел обнаружения для ионов натрия и нитрат-ионов составляет 0.10 мг/л. Суммарное содержание всех форм борной кислоты (c_B) определялось методом потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора Mettler toledo EasyPlus. Пробу анализируемого раствора в зависимости от кислотности доводили до pH 7.0 0.1 М раствором гидроксида натрия или азотной кислоты, добавляли избыток сорбита для перевода борной кислоты в более сильную кислоту [44], и оттитровывали 0.1 М NaOH.

Исследование проводилось в смешанных растворах $\text{NaNO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ при значениях pH 5.5 и pH 9.5. Как видно из рис. 1 при pH 5.5 борная кислота в растворе находится в молекулярной форме, при pH 9.5 доминирующей формой является тетрагидроборат $\text{B}(\text{OH})_4^-$. В соответствии с особенностями проведения измерений методом вра-

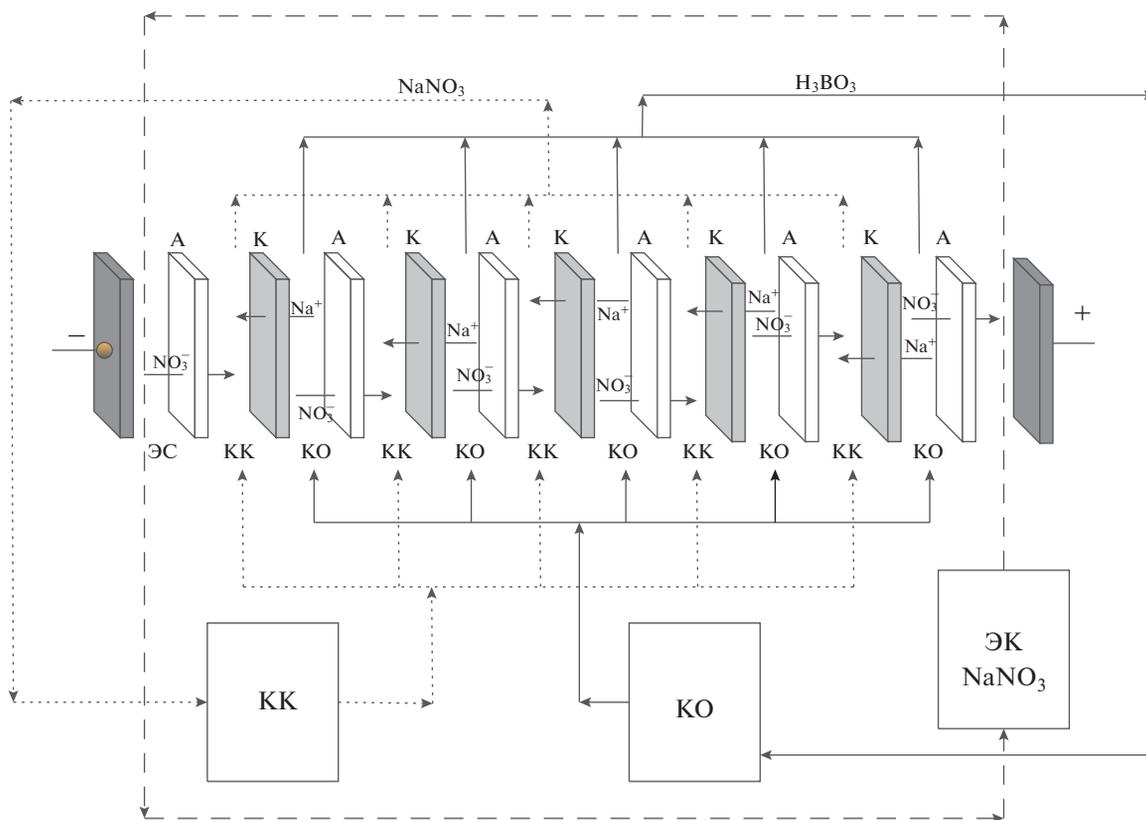


Рис. 3. Схема электродиализной ячейки: А – анионообменная мембрана; К – катионообменная мембрана; КО – камера обессоливания; КК – камера концентрирования; ЭК – электродная камера.

шающегося мембранного диска была выбрана фиксированная концентрация нитрата натрия 0.01 М для обеспечения достаточной электропроводности в системе. Нижняя граница концентрации борной кислоты 0.005 М обусловлена пределом обнаружения борной кислоты методом титрования.

Исследование процесса электродиализного разделения 0.15 М нитрата натрия и 0.75 М борной кислоты проводилось на электродиализаторе с мембранами Ralex CMH и Ralex AMH. Раствор такого состава образуется при переработке отхода атомной промышленности методом биполярного электролиза [45]. Электродиализатор состоял из 5 парных камер, образованных катионообменными и анионообменными мембранами 0.05 м × 0.2 м = 0.01 м². Расстояние между мембранами задавалось сетчатой прокладкой толщиной 0.9 мм. Схема электродиализатора и направление потоков ионов показаны на рис. 3.

Процесс электродиализного разделения проводился в потенциометрическом режиме. Напряжение варьировали от 2 до 6 В на парную камеру электродиализного аппарата. Данный рабочий диапазон был выбран так как при напряжении меньше 2 В будет наблюдаться низкая интенсив-

ность массопереноса, свыше 6 В наблюдается значительный омический нагрев. При этом использовался источник тока GPR-7510HD, производства GW Instek. Гидравлический режим процесса электролиза – циркуляционный, обеспечивался перестальтическим многоканальным насосом Heidolph Pumpdrive 5101. Контроль за ходом процесса проводился путем химического анализа растворов рабочих камер электродиализатора.

Для оценки эффективности электродиализного разделения NaNO₃ и борной кислоты рассчитывался коэффициент специфической селективности:

$$P_{B/NaNO_3} = P_{B/Na^+}^K + P_{B/NO_3^-}^A = \frac{j_B C_{NaNO_3}}{j_{NaNO_3} C_B}, \quad (9)$$

где P_{B/Na^+}^K и $P_{B/NO_3^-}^A$ – коэффициенты специфической селективности катионообменной и анионообменной мембраны; j_B – суммарный поток борной кислоты и анионов бора, моль/(м²ч); j_{NaNO_3} – поток нитрата натрия, моль/(м²ч); C_B и C_{NaNO_3} – текущие концентрации на входе камер обессоливания электродиализатора, моль/л.

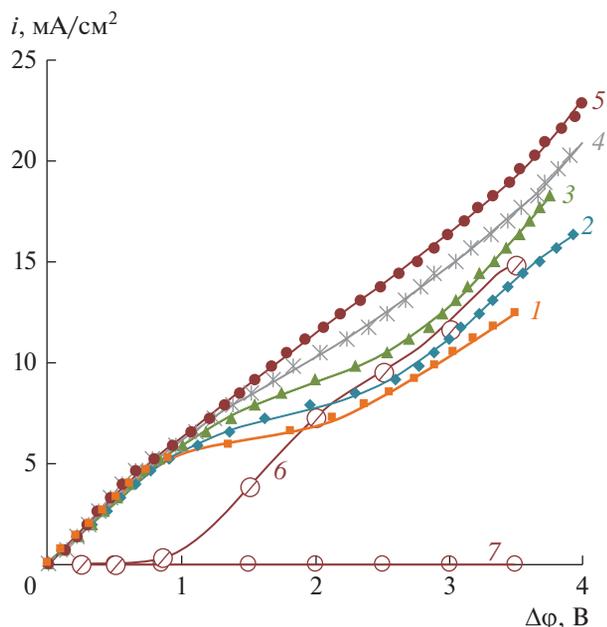


Рис. 4. Общие (1–5), парциальные по ионам H^+ (6) и борной кислоте (7) ВАХ катионообменной мембраны Ralex СМН в растворах: 1 – 0.01 М NaNO_3 ; 2 – 0.01 М $\text{NaNO}_3 + 0.005$ М H_3BO_3 ; 3 – 0.01 М $\text{NaNO}_3 + 0.01$ М H_3BO_3 ; 4 – 0.01 М $\text{NaNO}_3 + 0.02$ М H_3BO_3 ; 5 – 0.01 М $\text{NaNO}_3 + 0.05$ М H_3BO_3 ; Парциальные ВАХ по катионам водорода (кривая 6) и бору (кривая 7) для раствора 0.01 М $\text{NaNO}_3 + 0.05$ М H_3BO_3 с максимальным содержанием борной кислоты. Скорость вращения ВМД $\omega = 100$ об./мин, значения pH 5.5 растворов поддерживались постоянным.

Потери борной кислоты ω и степень обессоливания раствора по нитрату натрия α при электродиализной переработке раствора рассчитывали по соотношению:

$$\omega = \frac{C_{\text{H}_3\text{BO}_3}^{\text{in}} - C_{\text{H}_3\text{BO}_3}^{\text{fin}}}{C_{\text{H}_3\text{BO}_3}^{\text{in}}} \times 100\%, \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{C_{\text{NaNO}_3}^{\text{in}} - C_{\text{NaNO}_3}^{\text{fin}}}{C_{\text{NaNO}_3}^{\text{in}}} \times 100\%, \quad (11)$$

где C_i^{in} – начальная концентрация борной кислоты или нитрата натрия соответственно, в камере обессоливания, моль/л; C_i^{fin} – конечная концентрация борной кислоты или нитрата натрия, в камере обессоливания, моль/л.

Удельные энергозатраты (W , Вт ч/моль) на проведение электродиализной переработки по переносу 1 моль нитрата натрия в процессе разделения рассчитывались по формуле (12):

$$W = \frac{U \int_0^t Idt}{\Delta n_{\text{NaNO}_3}}, \quad (12)$$

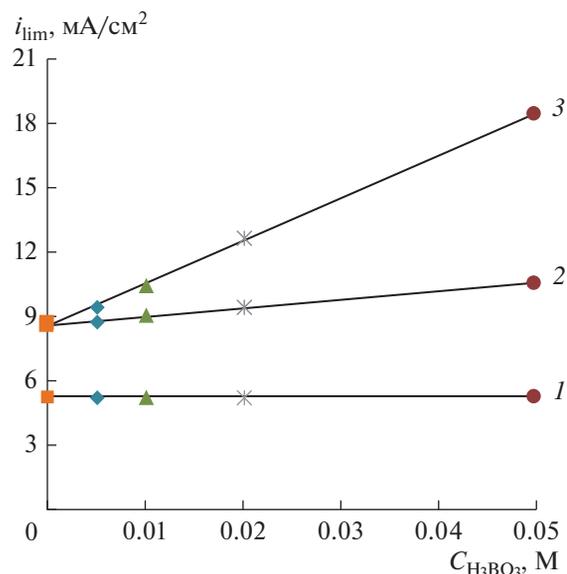


Рис. 5. Зависимость плотности предельного тока мембран Ralex от концентрации борной кислоты в растворе 0.01 М NaNO_3 при различных pH: 1 – мембрана Ralex СМН pH 5.5; 2 – мембрана Ralex АМН pH 5.5; 3 – мембрана Ralex АМН pH 9.5.

где U – напряжение на аппарате, В; I – сила тока, А; t – время проведения электродиализа, ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран методом ВМД

Вольтамперные характеристики (ВАХ) катионообменной мембраны Ralex СМН при скорости вращения ВМД 100 об./мин в 0.01 М растворе NaNO_3 и в смешанных растворах $\text{NaNO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ при значениях pH 5.5 показаны на рис. 4. Как видно из диаграммы распределения для борной кислоты (рис. 1), при этом значении pH борная кислота находится в молекулярной форме H_3BO_3 . Концентрация NaNO_3 поддерживалась постоянной (0.01 М), а концентрация борной кислоты варьировалась в диапазоне (0–0.05 М). На этом же рисунке показаны парциальные ВАХ по борной кислоте и боратам, рассчитанные по значениям эффективных чисел переноса ($i_B = T_B i$) при максимальном значении концентрации борной кислоты 0.05 М.

Анализ данных показывает, что предельная плотность тока (рис. 5) на катионообменной мембране, найденная методом касательных из ВАХ, не зависит от концентрации борной кислоты, а суммарный перенос борной кислоты и боратов во всем диапазоне плотностей тока, вследствие проявления эффекта доннановского исключения ко-

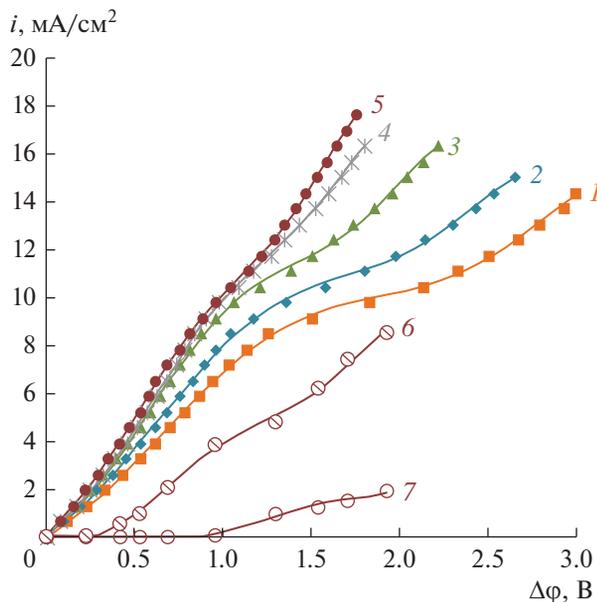


Рис. 6. Общие (1–5), парциальные по ионам OH^- (6) и ионам тетрабората (7) ВАХ анионообменной мембраны Ralex АМН в растворах: 1 – 0.01 М NaNO_3 ; 2 – 0.01 М NaNO_3 + 0.005 М H_3BO_3 ; 3 – 0.01 М NaNO_3 + 0.01 М H_3BO_3 ; 4 – 0.01 М NaNO_3 + 0.02 М H_3BO_3 ; 5 – 0.01 М NaNO_3 + 0.05 М H_3BO_3 . Парциальные ВАХ по анионам гидроксила (кривая 6) и тетрабората (кривая 7) для раствора 0.01 М NaNO_3 + 0.05 М H_3BO_3 с максимальным содержанием борной кислоты. Скорость вращения ВМД $\omega = 100$ об./мин, значения pH 5.5 растворов поддерживались постоянным.

ионов, практически отсутствует. Однако, форма ВАХ зависит от содержания H_3BO_3 в растворе. Как и многие органические кислоты [46] борная кислота является каталитически активной в реакции диссоциации воды. С ростом ее концентрации в растворе в электромембранной системе увеличивается скорость диссоциации воды, и как следствие, образуются новые переносчики электрического тока. В результате развития этих сопряженных явлений концентрационной поляризации протяженность участков предельного тока сокращается.

Общие и парциальные ВАХ анионообменных мембран Ralex АМН в смешанных растворах NaNO_3 + H_3BO_3 при значении pH 5.5 представлены на рис 6. В силу доннановского исключения ионов H^+ показатель кислотности в анионообменной мембране выше, чем в растворе, что вызывает диссоциацию борной кислоты с образованием борат-анионов в фазе мембраны. С увеличением концентрации борат-анионов в мембране ее электропроводность растет, что приводит к увеличению наклона омического участка ВАХ.

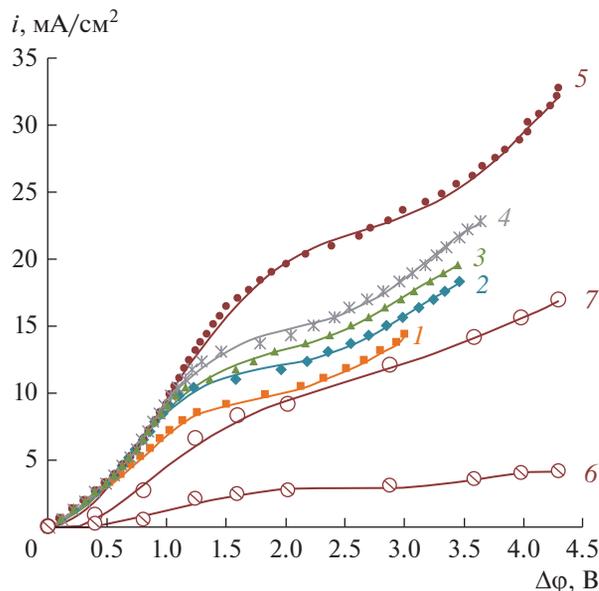


Рис. 7. Общие (1–5), парциальные по ионам OH^- (6) и ионам тетрабората (7) ВАХ анионообменной мембраны Ralex АМН в растворах: 1 – 0.01 М NaNO_3 ; 2 – 0.01 М NaNO_3 + 0.005 М H_3BO_3 ; 3 – 0.01 М NaNO_3 + 0.01 М H_3BO_3 ; 4 – 0.01 М NaNO_3 + 0.02 М H_3BO_3 ; 5 – 0.01 М NaNO_3 + 0.05 М H_3BO_3 . Парциальные ВАХ по анионам гидроксила (кривая 6) и тетрабората (кривая 7) для раствора 0.01 М NaNO_3 + 0.05 М H_3BO_3 с максимальным содержанием борной кислоты. Скорость вращения ВМД $\omega = 100$ об./мин, значения pH 9.5 растворов поддерживались постоянным.

Предельный ток на анионообменной мембране практически не зависит от концентрации H_3BO_3 в смешанном растворе, рис. 5 (кривая 2). После достижения предельного тока на анионообменной мембране начинается перенос через нее ионов гидроксила (рис. 6). При этом pH в мембране смещается в щелочную область и начинается электродиффузионный перенос ионов гидроксила через мембрану (кривая 6). Сорбированная борная кислота при этом трансформируется в тетраборат-анионы и начинается их электродиффузионный перенос (кривая 7) совместно с ионами гидроксила через анионообменную мембрану.

В слабощелочных растворах при pH 9.5, электроперенос анионов $\text{B}(\text{OH})_4^-$ через анионообменную мембрану Ralex АМН начинается уже при низких плотностях тока рис. 7. Предельный ток в этой электромембранной системе прямо пропорционально зависит от концентрации борной кислоты (рис. 5, кривая 3). На рис. 8 представлена зависимость коэффициента специфиче-

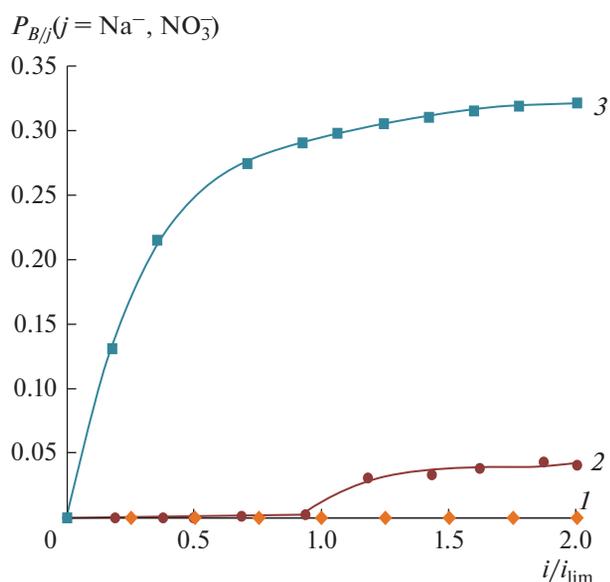


Рис. 8. Зависимость коэффициента специфической селективности мембран, определенных методом вращающегося мембранного диска, от отношения плотности тока к плотности предельного тока мембран Ralex при различных значениях pH: 1 – мембрана Ralex СМН pH 5.5; 2 – мембрана Ralex АМН pH 5.5; 3 – мембрана Ralex АМН pH 9.5.

ской селективности мембран от отношения тока к току предельному (i/i_{lim}).

Зависимость предельного тока для мембраны Ralex АМН и от скорости вращения мембранного диска в исследованных растворах представлена на рис. 9.

В растворах 0.01 М NaNO₃ (прямая 1) зависимость i_{lim} от $\sqrt{\omega}$ линейная и экстраполируется на значение $i_{lim}^0 = 0$ при скорости вращения мембранного диска $\omega = 0$, что соответствует теории Левича. В растворах NaNO₃ + NaB(OH)₄ зависимость предельного тока на анионообменной мембране Ralex АМН от корня квадратного из скоро-

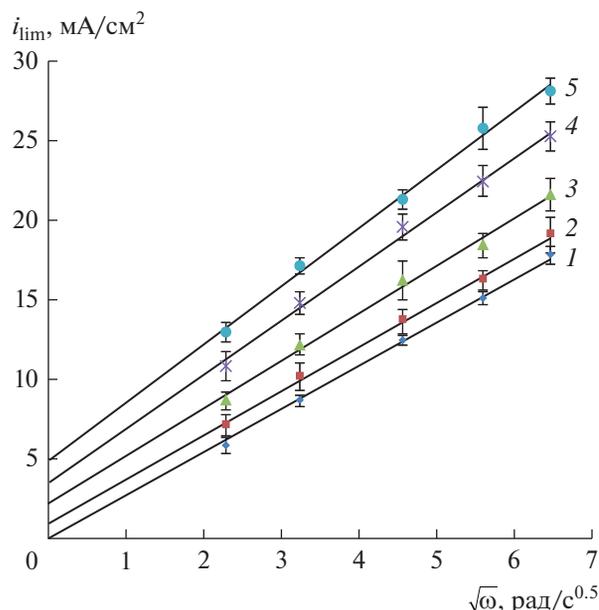


Рис. 9. Зависимость плотности предельного тока мембраны Ralex АМН от корня квадратного угловой скорости вращения ВМД в щелочных растворах (pH 9.5): 1 – 0.01 М NaNO₃; 2 – для 0.01 М NaNO₃ + 0.01 М H₃BO₃; 3 – 0.01 М NaNO₃ + 0.02 М H₃BO₃; 4 – 0.01 М NaNO₃ + 0.035 М H₃BO₃ 5 – 0.01 М NaNO₃ + 0.05 М H₃BO₃.

сти вращения ВМД не экстраполируется в начало координат. При $\sqrt{\omega} = 0$, когда толщина диффузионного слоя становится бесконечно большой (без учета естественной конвекции), значение предельного тока не равно нулю. Это не нулевое значение предельного тока i_{lim}^0 в нитрат-боратных растворах увеличивается с ростом суммарной концентрации борной кислоты и тетрабората в растворе (табл. 2), и связано с наличием кинетических ограничений в системе и существованием реакционного слоя. Ранее такая закономерность наблюдалась в растворах аминокислот [47, 48] и была объяснена замедленностью протекания в электромембранной системе предшествующей химической реакции протонирования аминокислот.

Таким образом, перенос борной кислоты через анионообменную мембрану протекает по двум параллельным механизмам. Первый механизм является электродиффузионным и включает перенос через диффузионный слой и мембрану тетраборат-ионов, присутствующих в исходном равновесном растворе. Второй механизм – включает в себя замедленную химическую реакцию диссоциации борной кислоты (уравнение (1)) и последующий перенос образовавшихся тетрагидроксид-анионов.

Таблица 2. Значение i_{lim}^0 в зависимости от суммарной концентрации борной кислоты

$\Sigma C(H_3BO_3)$, М	i_{lim}^0 , mA/cm ²
0.01	0.97 ± 0.04
0.02	2.13 ± 0.26
0.035	3.45 ± 0.27
0.05	5.04 ± 0.91

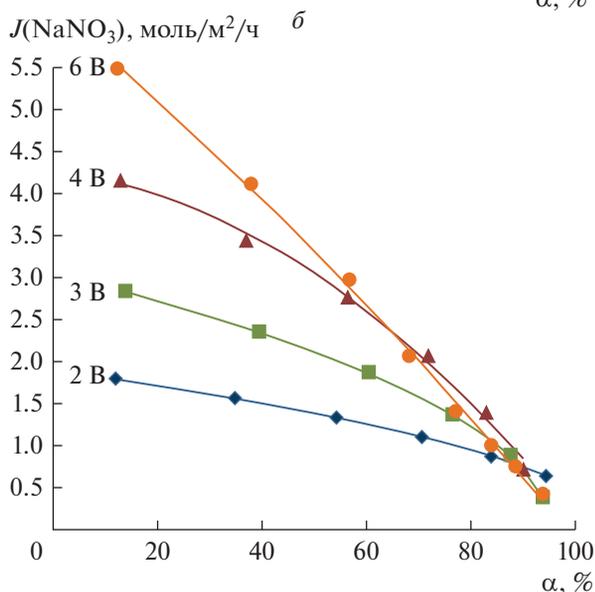
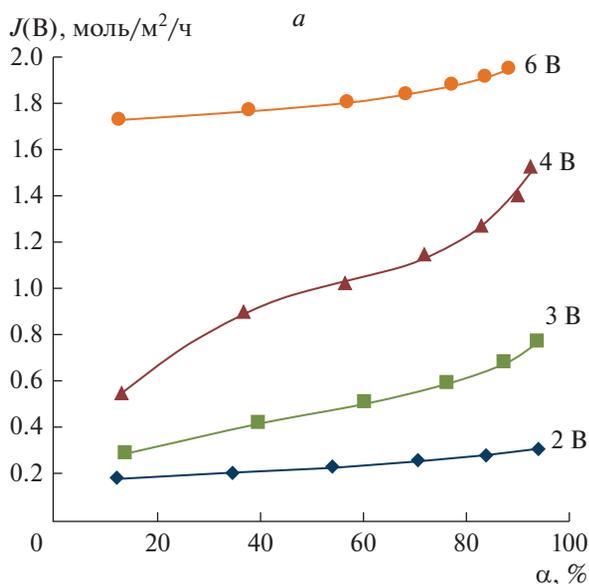


Рис. 10. Зависимость плотности потоков бора (а) и нитрата натрия (б) от степени обессоливания нитрата натрия α . Состав исходного раствора 0.15 М нитрата натрия + 0.75 М борной кислоты при различном напряжении на электродиализаторе.

Исследование электродиализного разделения борной кислоты и нитрата натрия

Зависимости суммарных потоков борной кислоты и боратов j_B и потоков нитрата натрия j_{NaNO_3} от степени обессоливания исходного раствора α в камерах электродиализного аппарата при различных значениях напряжения на электродиализаторе представлены рис. 10.

На рис. 11 показаны зависимости коэффициентов специфической селективности, рассчитанных по уравнению (9), от степени обессоливания

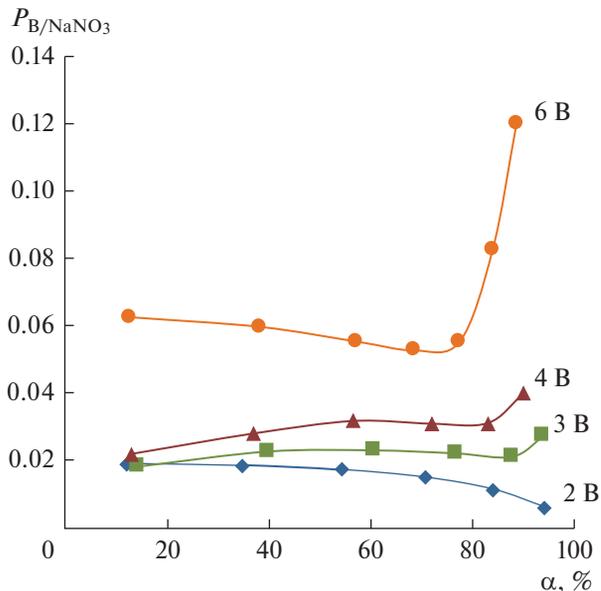


Рис. 11. Зависимость коэффициента специфической селективности от степени обессоливания нитрата натрия α при различном напряжении на парной камере электродиализатора.

растворов. P_{B/NaNO_3} , полученные при электродиализе, близки по величине к сумме коэффициентов специфической селективности катионообменной и анионообменной мембраны, полученных методом вращающегося мембранного диска.

Из представленных данных видно, что потери борной кислоты при ее электродиализном обессоливании возрастают с увеличением напряжения на электродиализаторе и степени обессоливания α . При достижении предельного тока на анионообменной мембране Ralex AMH (рис. 10а, кривые 4 и 6 В) потери борной кислоты резко возрастают, в следствии наращивания массопереноса боратов через анионообменные мембраны и протекания химической реакции диссоциации борной кислоты, механизм которых исследован в предыдущем разделе методом ВМД.

Энергозатраты на проведение процесса электродиализной очистки борной кислоты W и потери борной кислоты ω от напряжения на парной камере при достижении $\alpha = 90\%$ показаны на рис. 12.

Анализ данных (рис. 11 и рис. 12) показывает, электродиализная переработка раствора 0.75 М борной кислоты и 0.15 М нитрата натрия является наиболее эффективной при низком напряжении на парную камеру (2 В). Так как этот режим соответствует наименьшим значениям коэффициента специфической селективности, потерям бора ω и энергозатратам.

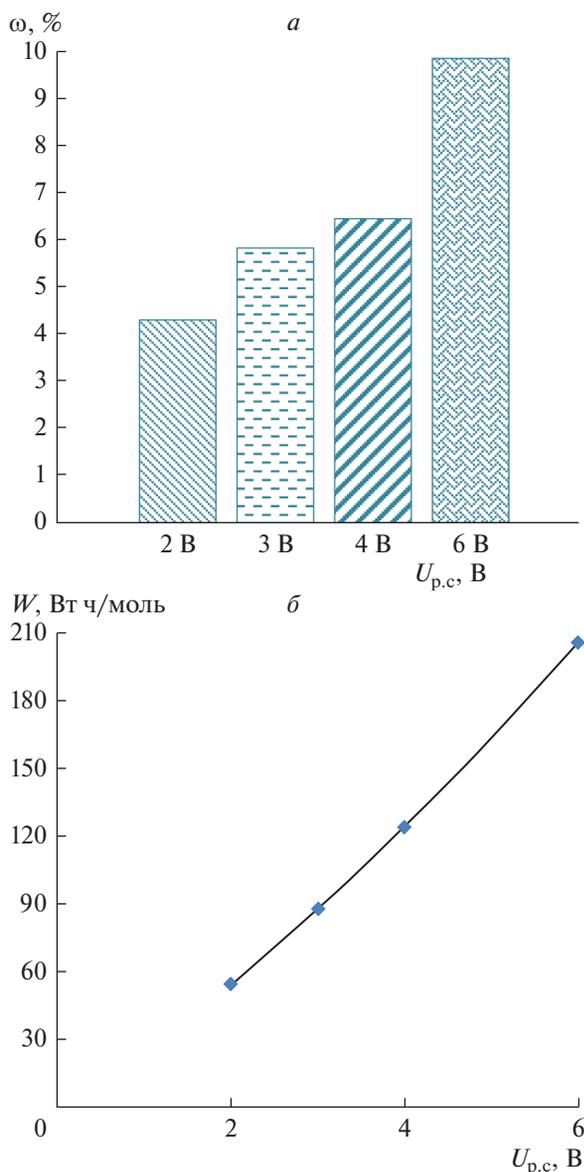


Рис. 12. Потери борной кислоты (а) и энергозатраты (б) в процессе электродиализной переработки, при $\alpha = 90\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами вольтамперометрии и измерения гитторфовских чисел переноса на вращающемся мембранном диске исследованы электрохимические характеристики и специфическая селективность сильнокислотных Ralex СМН и сильноосновных Ralex АМН гетерогенных мембран в смешанных борат-нитратных растворах электролитов. Анализ общих и парциальных вольтамперных характеристик по ионам соли продуктам диссоциации воды и борат-анионам показал, что в слабых растворах (при pH 5.5), в которых борная

кислота находится в молекулярной форме, и при плотностях электрического тока меньших предельного диффузионного тока перенос H_3BO_3 через катионообменную и анионообменную мембрану практически отсутствует. Проведение процесса электродиализа с мембранами Ralex СМН и Ralex АМН при этих условиях позволяет разделять борную кислоту и нитрат натрия с минимальными потерями борной кислоты. Потери борной кислоты при ее электродиализной очистке составляют около 4% (при степени очистки $\alpha = 90\%$).

При достижении предельного тока на анионообменной мембране Ralex АМН начинается диссоциация воды, перенос ионов гидроксила и трансформирующихся из борной кислоты анионов тетрагидроксидбората $B(OH)_4^-$. Коэффициенты специфической селективности анионообменных мембран $P_{B/NaNO_3}$ при этом возрастают почти на порядок, а потери борной кислоты при ее электродиализной очистке до 10%.

В слабощелочных растворах при pH 9.5 концентрации H_3BO_3 и тетрагидроксидбората натрия одинаковы и конкурирующий электродиффузионный перенос тетрагидроксидборатов $B(OH)_4^-$ и NO_3^- протекает во всем диапазоне исследованных плотностей тока. При этом в массопереносе через анионообменную мембрану участвуют анионы тетрагидроксидбората, присутствующие в равновесном растворе и образующиеся в ходе протекания предшествующей реакции диссоциации борной кислоты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-13-00439, <https://rscf.ru/project/22-13-00439/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Intharapat P., Nakason C., Kongnoo A.* // Polymer Degradation and Stability. 2016. V. 128. P. 217.
2. *Ullah S., Ahmad F., Shariff A.M. et al.* // Progress in Organic Coatings. 2017. V. 109. P. 70.
3. *Soltani M., Shetab-Boushehri S.F., Mohammadi H. et al.* // J. Medical Hypotheses and Ideas. 2013. V. 7. P. 21.
4. *Hsu C.F., Lin S.Y., Peir J.J. et al.* // Applied Radiation and Isotopes. 2011. V. 69. P. 1782.
5. *Hernandez-Patlan D., Solis-Cruz B., Adhikari B. et al.* // Research in Veterinary Sci. 2019. V. 123. P. 7.

6. *Lopalco A., Lopodota A.A., Laquintana V. et al.* // J. Pharm. Sci. 2020. V. 109. P. 2375.
7. *Wu Z., Liu Y., Deng C. et al.* // J. Energy Storage. 2020. V. 27. № 101076.
8. *Badawy W.A., El-Egamy S.S.* // J. Power Sources. 1995. V. 55 P. 11.
9. *Campari E.G., Bianchi M., Tomesani L.* // Energy Procedia. 2017. V. 126. P. 541.
10. *Myerscough P.B.* Eds., Nuclear physics and basic technology, Nuclear Power Generation, Elsevier, 1992. 110 p.
11. *Vaghetto R., Childs M., Kee E. et al.* // Progress in Nuclear Energy. 2016. V. 91. P. 302.
12. *Chen X., Chen T., Li J. et al.* // J. Memb. Sci. 2019. V. 579. P. 294.
13. *Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Савкин А.Е., Лащенко С.М.* // Атомная энергия. 2000. Т. 89. С. 365. (англоязычная версия: *Dmitriev S.A., Lifanov F.A., Savkin A.E., Laschenov S.M.* Rus. J. Atomic Energy. V. 9. P.365.).
14. *Wolska J., Bryjak M.* // Desalination. 2013. V. 310. P. 18–24.
15. *Hussain A., Sharma R., Minier-Matar J. et al.* // J. Wat. Proc. Engin. 2019. V. 32. № 100906.
16. *Arias M.F.Ch., Bru L.V., Rico D.P., Galvañ P.V.* // Desalination. 2011. V. 278. P. 244.
17. *Kalaitzidou K., Tzika A.M., Simeonidis K., Mitrakas M.* // Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 27599.
18. *Ryosuke A., Yoshihiro F., Shintaro K. et al.* Пат. Republic of Korea. № KR20140031195A, заявл. 16.02.2013; опублик. 12.03.2014.
19. *Guihua D.* Пат. China. № CN101003375A, заявл. 19.01.2007; опублик. 25.07.2005.
20. *Valdez S., Orce A., Flores H., Mattarella L.* // In. J. Mineral Processing. 2014. V. 133. P. 23.
21. *Bártová Š., Kůs P., Skala M., Vonková K.* // Nuclear Engineering and Design. 2016. V. 300. P. 107.
22. *Bornemissza E., Kis E., Kubo S. et al.* Пат. German Democratic Republic. № DD 259274A1, заявл. 13.05.1985; опублик. 17.08.1988.
23. *Иваненко В.И., Седнева Т.А., Локишин Э.П., Корнейков Р.И.* Пат. РФ № 2652978, заявл. 12.04.2017; опублик. 04.05.2018.
24. *Emelús H.J., Sharpe A.G.* Eds., In Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. N.Y.: Academic Press, 1982. 372 p.
25. *Edwards J.O., Morrison G.C., Ross V.F., Schultz J.W.* // J. American Chemical Society. 1955. V. 77. P. 266.
26. *Zhou Y., Fang C., Fang Y., Zhu F.* // Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. V. 83. P. 82–87.
27. *Melnyk L., Goncharuk V., Butnyk I. et al.* // Desalination. 2005. V. 185. P. 147.
28. *Białek R., Mitko K., Dydo P., Turek, M.* // Desalination. 2014. V. 342. P. 29.
29. *Dydo P., Turek M.* // Desalination. 2014. V. 342. P. 35.
30. *Mel'nik L.A., Butnik I.A., Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. Technol. 2008. V. 30. P. 167.
31. *Dydo P.* // J. Memb. Sci. 2012. V. 407–408. P. 202.
32. *Dydo P.* // Desalination. 2013. V. 310. P. 43.
33. *Goli E., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. et al.* // Anal. Chem. 2010. V. 82. P. 8438.
34. *Melnik L., Vysotskaja O., Kornilovich B.* // Desalination. 1999. V. 124. P. 125.
35. *Kabay N., Arar O., Acar F. et al.* // Desalination. 2008. V. 223. P. 63.
36. *Yazicigil Z., Oztekin Y.* // Desalination. 2006. V. 190. P. 71.
37. *Ayyildiz H.F., Kara H.* // Desalination. 2005. V. 180. P. 99.
38. *Turek M., Bandura B., Dydo P.* // Desalination. 2008. V. 223. P. 119.
39. Product data sheet Ralex® Membrane CMH PES: <https://www.mega.cz/files/datasheet/MEGA-RALEX-CMH-PES-en.pdf>. Дата обращения: 07.09.2022.
40. Product data sheet Ralex® Membrane AMH PES: <https://www.mega.cz/files/datasheet/MEGA-RALEX-AMH-PES-en.pdf>. Дата обращения: 07.09.2022.
41. *Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В., Ловцов Е.Г.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 155. (англоязычная версия: *Zabolotskii V.I., Sharafan M.V., Shel'deshov N.V., Lovtsov E.G.* // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. P. 141.)
42. *Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Бугаков В.В.* // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 1252. (англоязычная версия: *Sharafan M.V., Zabolotskii V.I., Bugakov V.V.* // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. P. 1162.)
43. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 700 с. (англоязычная версия: *Levich V.G.*, Physico-chemical hydrodynamics. Moscow: Fizmatgiz, 1959. 700 p.)
44. ГОСТ 14021.1-78. Ферробор. Методы определения бора.
45. *Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* // Электрохимия. 2021. Т. 57. С. 96. (англоязычная версия: *Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I.* // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. P. 122.)
46. *Simons R.* // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. P. 151.
47. *Загородных Л.А., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Аристов И.В.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 68. (англоязычная версия: *Zagorodnykh L.A., Bobreshova O.V., Kulintsov P.I., Aristov I.V.* // Russ. J. Electrochem. 2006. V. 42. P. 59.)
48. *Загородных Л.А., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Аристов И.В.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 310. (англоязычная версия: *Zagorodnykh L.A., Bobreshova O.V., Kulintsov P.I., Aristov I.V.* // Russ. J. Electrochem. 2005. V. 41. P. 275.)

Electrochemical Properties and Specific Selectivity of Ion-Exchange Membranes in Borate-Nitrate Electrolyte Solutions

V. I. Zabolotsky^{1, *}, N. A. Romanyuk^{1, **}, and S. A. Loza¹

¹*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

**e-mail: vizab@chem.kubsu.ru*

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

Electrochemical characteristics of heterogeneous cation- and anion-exchange Ralex membranes and the mechanism of transfer of ions of salt, boric acid and its anions through membranes at different pH values were investigated by the method of rotating membrane disk (RMD). It is shown that boric acid is transported mainly through an anion exchange membrane. At pH 9.5, the limiting stage of anion transfer through the anion exchange membrane is the reaction of tetrahydroxyborate $B(OH)_4^-$ anion formation. The study of the electro dialysis separation of a solution of sodium nitrate and boric acid showed that the electro dialysis method makes it possible to effectively separate the components of the mixture, while the value of the specific selectivity coefficient $P_{B/NaNO_3} = (0.02-0.06)$, depending on the voltage on the electro dialyzer.

Keywords: boric acid, rotating membrane disk, electro dialysis, selectivity

УДК 66.087.97

ОПТИМИЗАЦИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА В КАМЕРАХ ПРОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО АППАРАТА

© 2023 г. А. А. Филимонова^а, *, А. А. Чичиров^а, А. В. Печенкин^а, Н. Д. Чичирова^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Казанский государственный энергетический университет”, Казань, ул. Красносельская, 51, 420066 Россия

*e-mail: aachihirova@mail.ru

Поступила в редакцию 25.08.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Электродиализ – технология водоподготовки и очистки сточных вод, которая использует градиент электрического потенциала и ионообменные мембраны для разделения ионов в водных растворах. Исследования, проведенные с использованием этой технологии, показали влияние гидродинамического режима на эффективность процесса, скорость массопереноса и концентрационную поляризацию. В статье представлены экспериментальные результаты, математические расчеты и численное моделирование в универсальной программной системе анализа методом конечных элементов Ansys. Теоретические расчетные результаты показывают хорошую корреляцию с результатами гидродинамических процессов в аппарате, полученными экспериментально. Изучен гидродинамический режим в канале ячейки электродиализатора, показано влияние геометрии сетки на распределение потока жидкости по поверхности мембраны, описано изменение скорости и давления потока в зависимости от строения сетки.

Ключевые слова: электродиализ, сетка-турбулизатор, оптимизация, вычислительная гидродинамика

DOI: 10.31857/S2218117223010030, **EDN:** NICWEP

ВВЕДЕНИЕ

Создание систем, способствующих снижению негативного воздействия выбросов промышленных объектов на окружающую среду, является одной из приоритетных задач, поставленной ООН и мировой общественностью. Рекуперация чистой воды из сточных вод предприятий индустриально-энергетического сектора становится неотъемлемой частью процесса очистки стоков в связи с истощаемостью водных ресурсов на планете.

С экологической и экономической точек зрения важным критерием является соотношение извлеченной воды к сточной, известное как коэффициент извлечения. Высокий коэффициент извлечения позволяет получить следующие преимущества: уменьшение размера потребления опреснительной установки, сокращение объема производимого рассола, требующего утилизации. И наоборот, низкий коэффициент извлечения приводит к образованию рассола с высокой концентрацией, который, в зависимости от степени дисперсии и/или разбавления будет оказывать неблагоприятное воздействие на растительный и животный мир в месте его сброса.

Создание технологии нулевого сброса жидкости (ZLD) с извлечением питательной воды на

95–98% преимущественно может быть достигнуто с помощью мембранных (электро- и баромембранных) и тепловых (испарители) технологий или их комбинации [1].

Электромембранные технологии включают простой электродиализ и его разновидности (реверсивный электродиализ, метатезисный электродиализ, электромембранная экстракция и др.). К неоспоримым преимуществам электромембранных технологий относится их значительное разнообразие, что дает возможность подобрать определенный метод для конкретных целей по переработке и очистке выбросов энерготехнологических комплексов [2]. Электродиализ показывает высокий коэффициент восстановления воды. Это связано, во-первых, с преимущественным движением ионов соли через мембраны, т.е. электродиализ – это процесс удаление соли, а не технология удаления воды, и поэтому большая часть питательной воды легко восстанавливается как продукт. В автономной системе электродиализа соль удаляется в диапазоне от 3000 ppm (концентрация питательной воды) до 350 ppm (концентрация продукта). Максимальная экспериментальная концентрация соли, достижимая с помощью электродиализа, находится в диапазоне от 104.2 до 267.6 г/кг при по-

треблении 7–15 кВт ч/м³ [3]. Это контрастирует с обратным осмосом, где высокие коэффициенты восстановления требуют воспроизведения нескольких этапов в непрерывном процессе или более длительного времени воздействия. Во-вторых, электродиализ способен создавать концентрацию твердых веществ в рассоле выше 10% от общего количества, что невозможно достичь современными системами обратного осмоса. В-третьих, требования к предочистке питательной воды из-за возможных отложений в ряде случаев ниже для электродиализа в сравнении с обратным осмосом. Таким образом, электродиализ может предложить преимущество более высокого коэффициента восстановления по сравнению с системами обратного осмоса.

Однако затраты на проведение электродиализа выше и увеличиваются при низкой концентрации питательных растворов, когда скорость удаления соли, которая масштабируется с электрическим током, ограничена скоростью диффузии ионов на поверхность мембраны. Это явление, известное как предельная плотность тока, а также высокое электрическое сопротивление растворов при низких концентрациях, увеличивает затраты на электродиализ при низкой солености. Хотя стоимость воды из системы обратного осмоса, работающей при более низком извлечении, изначально меньше, если принять во внимание затраты на последующую утилизацию обратноосмотического концентрата, электродиализ может быть более экономически эффективным [4].

Производительность процесса электродиализа зависит от нескольких параметров, таких как приложенный потенциал или ток, свойства мембран и гидродинамика в камерах электродиализатора. На гидродинамику в камере обессоливания влияют параметры входного потока, например, геометрия входного и выходного отверстий электродиализатора, прохождение потока через канал (пустой или заполненный сеткой), форма сетки-турбулизатора и др. [5, 6]. Опубликованные исследования показывают глобальное влияние гидродинамики на скорость массообмена, эффективность процесса электродиализа и его связь с концентрационной поляризацией [7, 8]. Гидродинамика заполненного сеткой канала играет решающую роль в миграции ионов, концентрационной поляризации, загрязнении мембран и потреблении энергии [9, 10]. Присутствие сетки уменьшает толщину пограничного слоя, увеличивая омическое сопротивление на мембране. При наличии разделительной сетки, заполняющей канал, эффект поляризационной концентрации можно потенциально смягчить за счет улучшения гидродинамических характеристик.

В работе [11] было показано, что гидродинамика жидкости действительно влияет на процесс

электродиализа, в большей степени за счет сеток-турбулизаторов. Из-за их конструктивной сложности, гибкости и разнообразия материала конструкции, а также рамки, в которой удерживается сетка, существуют различия в движении потока через канал. Положительный эффект сетки в отличие от пустого канала становится более очевидным при числе Рейнольдса выше 180. В случае низких чисел Рейнольдса при ламинарном потоке скорость опреснения в канале, заполненном сеткой (16.4%) немного больше, чем в канале без сетки (16.0%). Следовательно, оптимизация геометрии сетки важна для влияния на гидродинамическое поведение внутри канала и связанного с этим улучшения производительности процесса электродиализа.

Из-за сложностей, связанных с анализом уравнений потока жидкости, когда геометрия системы сложна, были разработаны вычислительные инструменты, такие как вычислительная гидродинамика (CFD), которые помогают описать гидродинамику в ячейке электродиализатора глобально и локально, а также массоперенос (не требующий большого количества экспериментальных испытаний) [12, 13]. Следовательно, CFD метод стал одним из возможных инструментов для моделирования и оптимизации гидродинамического поведения растворов внутри каналов электродиализатора, заполненных сеткой, для управления давлением, скоростями и распределением потоков на мембранные модули. Отечественными разработчиками созданы компьютерные программы на базе COMSOL Multiphysics для расчета режиме и скоростях течения раствора в каждой точке камеры электродиализатора [14]. Таким образом, исследователи фокусируют свое внимание на CFD моделировании характеристик сетки-турбулизатора и поиске ее оптимальной конфигурации для обеспечения эффективной гидродинамики, в том числе с экономической точки зрения и созданием возможности для последующей оптимизации мембран [15, 16].

Целью исследования явилось изучение гидродинамических характеристик процесса и аппарата электродиализа экспериментальными методами и численным моделированием. Знания, полученные в этой статье, позволят лучше понять явления массопереноса в ячейке электродиализатора.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования гидродинамики электродиализатора проводили на модельном растворе NaCl (0.1 М) на лабораторном электромембранном стенде (табл. 1). Стенд включает электромембранный аппарат с независимыми контурами рециркуляции концентрата, диализата и электродного раствора. Электромембранный аппарат фильтрационного типа с мем-

Таблица 1. Технические характеристики лабораторного электромембранного стенда

Название и предназначение электромембранного аппарата	Лабораторный электромембранный стенд ЭМА-120/4
Тип электромембранного аппарата	Многокамерный, однопакетный четырехтрактный с раздельным питанием приэлектродных камер
Размер мембран, мм	358 × 226 × 0.5
Общая площадь мембраны	8.3 дм ²
Рабочая площадь мембраны	8 дм ²
Общее число рабочих камер, шт.	До 120
Число рабочих камер по одному тракту, шт.	До 30
Коэффициент использования мембран, %	71
Число электродов	2
Материал электродов	Титан марки ВТ1 с вакуумным напылением платиной 7 мкм
Предел напряжения на электродах, В	0–145
Максимальный рабочий ток, А	8
Максимальная температура рабочих растворов на выходе из аппарата, °С	
в проточном режиме	49
в циркуляционном режиме	40
Рабочий диапазон по производительности одного тракта в среднем, дм ³ /ч	100–400

бранным пакетом, включающим чередующиеся катионо-, анионообменные мембраны, разделенные пластиковыми сетками-турбулизаторами. В электромембранном аппарате используются коммерчески доступные промышленные гетерогенные ионоселективные катионо- и анионообменные мембраны (IONSEP или Ralex), которые представляют собой высоконаполненный полимерный композит, состоящий из мелкомолотых полимерных частиц с ионообменными функциональными группами, закрепленными во внутренней полимерной матрице и армирующей ткани, которая улучшает механические свойства мембраны.

Поток электродного раствора подавался параллельно в анодную и катодную камеры, т.к. реакции на аноде и катоде генерируют эквивалентное количество протонов и гидроксид-ионов, что обеспечивает постоянство его состава. Все растворы циркулировали через соответствующие емкости объемом 10 дм³ с помощью циркуляционных насосов. Осуществлялся непрерывный контроль объемных скоростей каждого потока. Растворы в емкостях контролировали непрерывно на pH, удельную электропроводность, температуру и объем. Перепад давления на канале контролировали с помощью датчиков давления на входе/выходе с аппарата по каждому тракту.

По исходным условиям эксперимента в линии диализата находилось 30 дм³ раствора, в линии

концентрата – 30 дм³ раствора с температурой 25°С. Объемная скорость циркуляции рабочих растворов – 340 дм³/ч.

Цифровое моделирование проводилось на рабочей станции, которая имеет следующие характеристики:

1. Центральный процессор AMD Ryzen 9 5900x, был выбран из-за отличной производительности 12 ядер и 24 потока.
2. Оперативная память Kingston Fury best black 32 GB в количестве 4 штук, что дает суммарный объем оперативной памяти в 128 GB.
3. SSD диск объемом 250 GB для запуска системы и программного обеспечения.
4. HDD диск объемом 500 GB необходим для хранения файлов.
5. Видеокарта NVIDIA GeForce RTX 3060, объемом видеопамати 12 GB. В настоящее время новые видеокарты справляются с расчетными задачами ничем не хуже, чем серверные карты, а даже в некоторых сценариях обходят по производительности.
6. Вся система собрана на материнской плате MSI MAG B550 TOMAHAWK с возможностью проведения тонких настроек работы процессора и оперативной памяти, что позволило уменьшить время расчетов в программных комплексах.

Расчеты проводились в универсальной программной системе анализа методом конечных элементов Ansys 2021 R1.

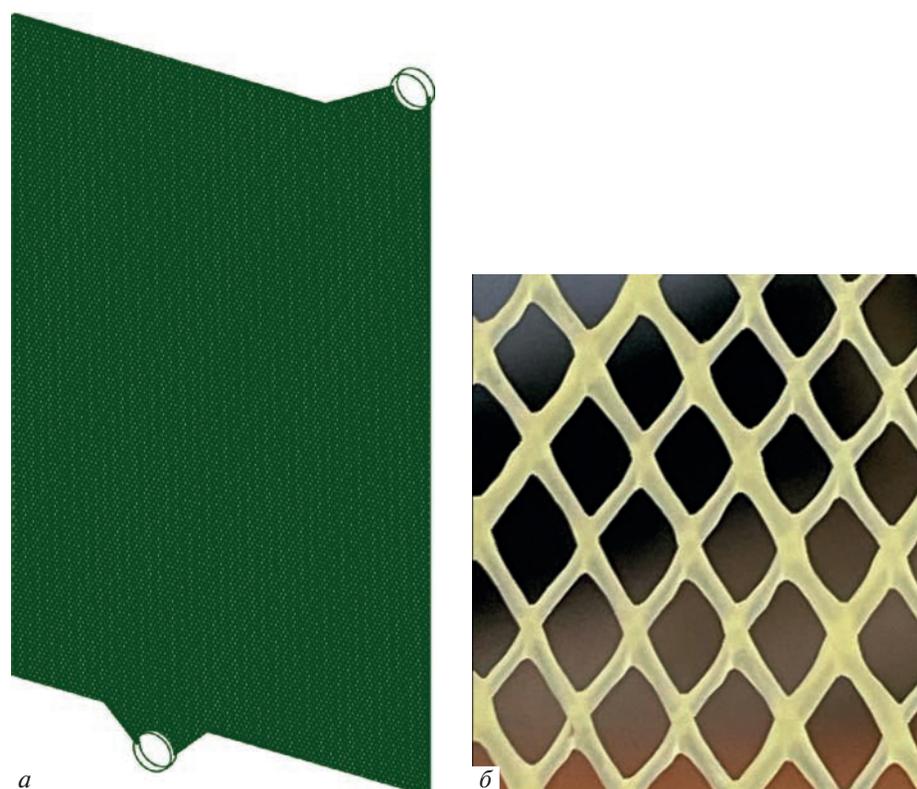


Рис. 1. (а) 3D-модель геометрии сетки-турбулизатора прямоугольной формы; (б) фотография ячеек сетки-турбулизатора.

Канал ячейки электродиализатора состоит из входа/выхода жидкости под углом 90° и пространства между мембранами, заполненного сеткой-турбулизатором в рамке-уплотнителе. Мембраны с обеих сторон сетки-турбулизатора рассматривались как стена. На рис. 1а, 1б показаны форма сетки и ее строение. Размеры сетки-турбулизатора представлены в табл. 2.

Экспериментальные и расчетные исследования фокусировались на форме сетки и рамки, расположении входа-выхода, размерах, форме и конфигурации нитей сетки, т.е. тех факторах, ко-

торые способствуют эффективному перемешиванию жидкости и равномерному распределению ее по поверхности мембраны.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В экспериментах варьировалась объемная скорость потоков (V) в пределах $300\text{--}520$ $\text{дм}^3/\text{ч}$. Линейная скорость потока в камерах при ширине ($L_c = 20$ см), мембранном расстоянии ($L_{im} = 0.1$ см), числом камер по тракту (29) и коэффициенте от-

Таблица 2. Размеры сетки-турбулизатора

Параметр	Прямоугольная геометрия	Овальная геометрия
Длина, мм	300	300
Ширина, мм	200	200
Длина ребра ячейки, мм	1.7	1.7
Диаметр входного/выходного отверстия, мм	17	17
Расстояние между вершинами большой и малой оси, мм		160
Толщина нити, мм	1 (через каждые 4 ячейки) и 0.8	1 (через каждые 4 ячейки) и 0.8
Ширина нити, мм	0.47	0.47
Форма нити	Прямоугольная	Прямоугольная
Угол атаки	30°	30°

крытости межмембранного пространства с сеткой-турбулизатором ($k_{op} = 0.7$)

$$U = \frac{V \times 1000 \text{ см}^3 / \text{дм}^3}{L_c L_{im} k_{op} \times 3600 \text{ с/ч}}, \quad (1)$$

составляет 2 см/с.

В канале на входе в камеру при диаметре (17 мм) линейная скорость потока составляет 36 см/с.

Рассчитав критерии Пекле и Рейнольдса, можно получить гидравлические характеристики потока в рабочих камерах аппарата. Число Рейнольдса (Re) служит индикатором таких характеристик потока как турбулентность и степень перемешивания

$$Re = \frac{U d_{гидр}}{\nu}, \quad (2)$$

где U – линейная скорость, м/с, $d_{гидр}$ – гидравлический диаметр, м, ν – кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$. Для воды при 25°C составляет $8 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

Поскольку камеры представляют собой широкий канал гидравлический диаметр можно принять равным межмембранному расстоянию ($d_{гидр} = 1 \text{ мм}$). Частичное заполнение камеры турбулизирующей сеткой учитывается за счет коэффициента открытости (k_{op})

$$Re = \frac{U d_{гидр}}{\nu k_{op}}. \quad (3)$$

Тогда для реализуемых скоростей потока (2 см/с) коэффициент Re для незаполненных сеткой камер 25, для заполненных составляет 36. Значения коэффициента Re показывают, что поток ламинарный. При ламинарном течении число $Re < 2300$. В канале на входе в камеру Re составляет 7650, что означает турбулентный поток ($Re > 4000$).

Число Пекле (Pe) устанавливает соотношение массопереноса с диффузией

$$Pe = \frac{U d_{гидр}}{D_d}, \quad (4)$$

где D_d – коэффициент обратного перемешивания, равный сумме коэффициентов турбулентной, тейлоровской и молекулярной диффузии. Для однофазного потока в цилиндрическом канале по Тейлору

$$D_d = k d_{гидр} U. \quad (5)$$

Для плоского канала в хаотичном насадочном слое $k = 2.5$, $D_d = 5 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ и $Pe = 0.4$.

По Блазиусу

$$Pe = 0.76 Re^{0.125}, \quad (6)$$

тогда Pe составляет 0.8.

Число Pe показывает, что при данных параметрах конструкции и скорости потока в камерах в поперечном направлении реализуется гидравлический режим, промежуточный между идеальным смешением и идеальным вытеснением.

В продольном направлении по длине пути в камере при равенстве D_l и D_d число Pe составляет 120–210

$$Pe = \frac{U L_n}{D_l} = (2-3.5) \text{ см/с} \times \quad (7)$$

$$\times 30 \text{ см} / 5 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с} = 120-210,$$

что указывает на гидродинамический режим идеального вытеснения.

В целом, гидродинамический режим в канале при данных конструктивных характеристиках и линейных скоростях характеризуется ламинарным течением потока, что согласуется с литературными данными. Также гидродинамический режим близок к идеальному вытеснению с турбулизацией в поперечном направлении на элементах сетки-турбулизатора.

Перепад давления в камере можно рассчитать по формуле:

$$\Delta p = \lambda L / d \rho / 2 v^2, \quad (8)$$

выразив падение давления через соотношение перепада на входе и выходе из камеры:

$$\Delta p = 1/2 \rho (v_2^2 - v_1^2), \quad (9)$$

где Δp – перепад давления на отрезке трубы (ячейки), Па

ρ – плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$

v – скорость на входе/выходе, м/с.

С учетом скорости во входном канале 0.36 м/с, в камере 0.02 м/с, перепад давления при прохождении потока через камеру составляет 0.06 кПа или 6×10^{-4} атм.

По проведенным расчетам в ячейке, заполненной сеткой-турбулизатором, течение жидкости было несложным с низким числом Рейнольдса. Скорость и давление в стационарной гидродинамике не зависят от времени и пространства. Следовательно, уравнения сохранения импульса (уравнение Навье–Стокса) использовалось для решения распределения скорости и давления в заполненной сеткой-турбулизатором ячейке. На поверхностях мембран, сетки-турбулизатора в изотропной линейно-вязкой ньютоновской жидкости соблюдаются условия прилипания.

В программе Ansys Fluent была построена сетка (mesh) с ячейками тетраэдральной формы. Количество ячеек составило 54 млн. Качество сетки принимало значения от 0.15 до 0.6 в связи со сложной геометрией. Модель ламинарного потока приняли для расчета давления и скорости рас-

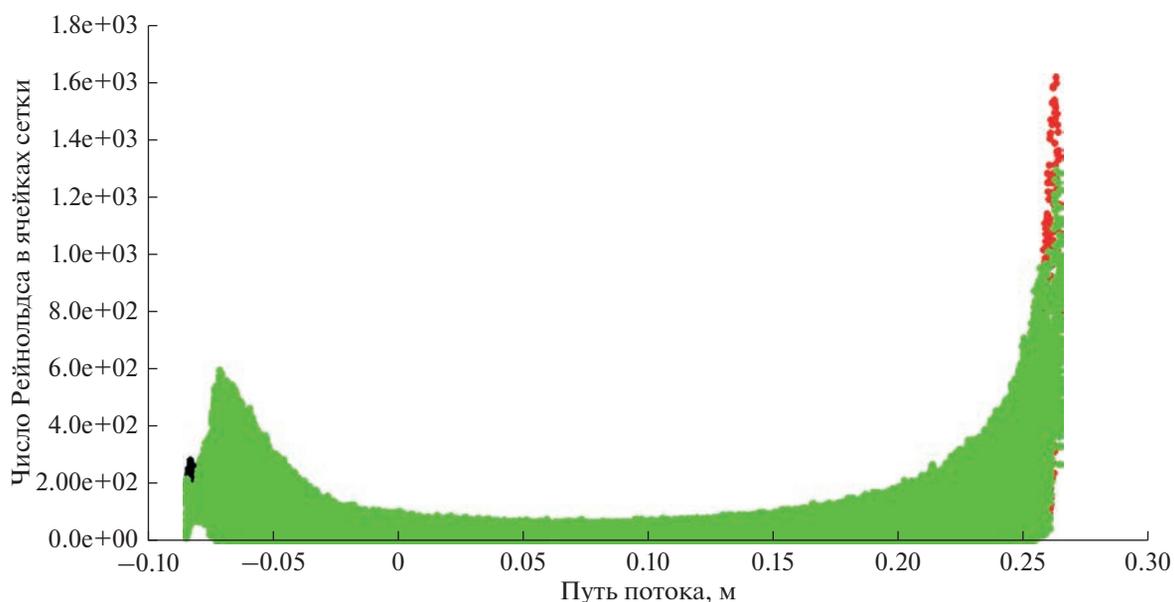


Рис. 2. Результаты численного моделирования значений чисел Рейнольдса в ячейках сетки-турбулизатора в камере аппарата.

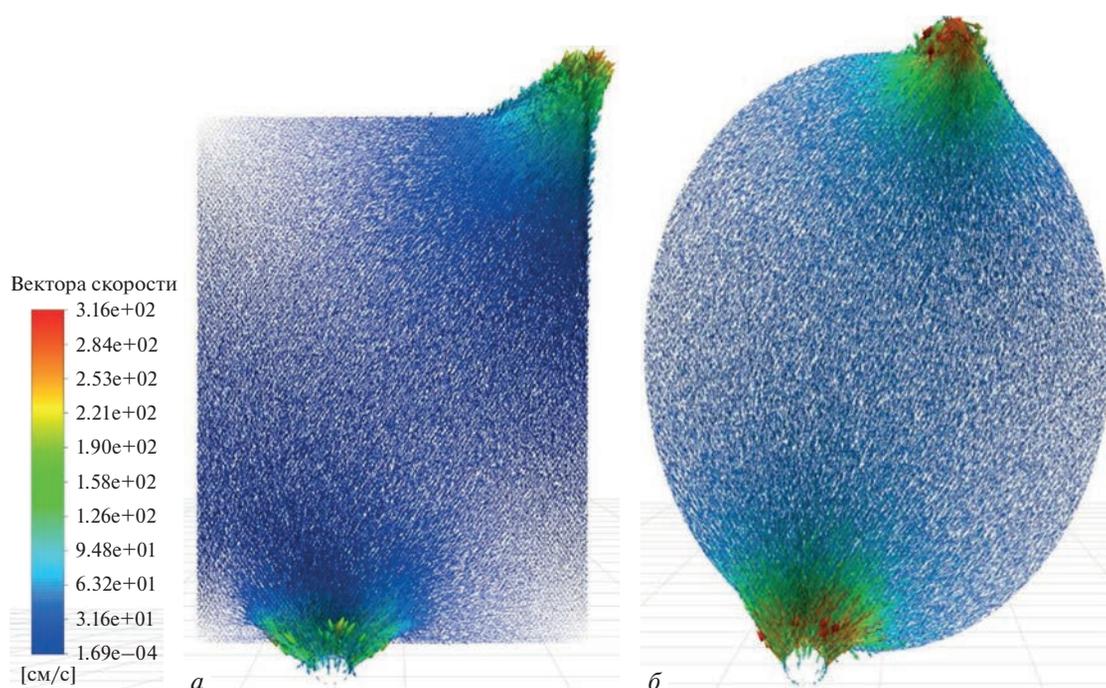


Рис. 3. Направление движения потоков жидкости в зависимости от геометрии сетки-турбулизатора: (a) прямоугольная геометрия, (б) овальная геометрия.

пределение в заполненных сеткой-турбулизатором ячейке.

На рис. 2 показано рассчитанное в программе Ansys Fluent распределение чисел Рейнольдса в ячейках сетки-турбулизатора по мере продвижения потока от входа в камеру и до выхода из нее. На графике видно, что результаты численного моделирования соответствуют среднему значению числа Рейнольдса, полученному аналитиче-

ским методом и характеризуют поток в камере как ламинарный.

По результатам численного моделирования геометрические конфигурации сеток-турбулизаторов оказывают существенное влияние на среднюю скорость, давление и движение потоков в ячейке электродиализатора.

На рис. 3 представлены вектора скорости движения потоков жидкости в канале, заполненном

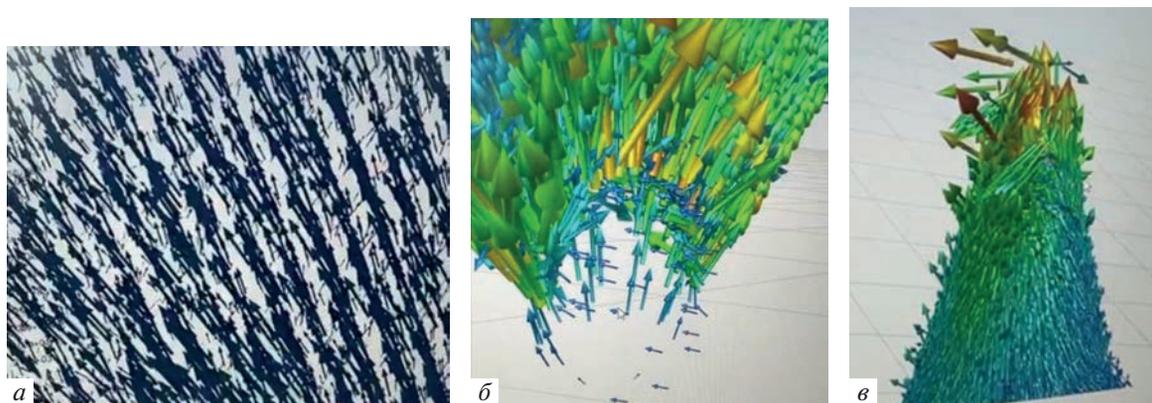


Рис. 4. Линии движения потоков жидкости: (а) вдоль сетки; (б) на входе; (в) на выходе.

сеткой. Видно, что поток жидкости не заходит в углы и боковые области ячейки, образуя “мертвые зоны”, т.е. такая геометрия не оптимальна и не позволяет в полном объеме перемешивать поток и захватывать всю поверхность мембраны для обеспечения эффективного массопереноса. В свою очередь, овальная геометрия может обеспечить массоперенос на всей поверхности мембраны.

Максимальные скорости отмечены на входе и выходе из канала. Распределение скоростей по векторам находится для прямоугольной геометрии ячейки в диапазоне 0.00017–316 м/с.

На рис. 4 можно проследить движение потоков по направляющим линиям сетки-турбулизатора, турбулентные потоки на входе/выходе из камеры, что особенно интересно, в связи со сложной геометрией сетки-турбулизатора, которая была вос-

произведена полностью для проведения точных расчетов.

Распределение давления в камере имело аналогичную тенденцию с распределением скорости, но различалось на входе и выходе. Как видно на рис. 5, градиент давления в основном генерируется поперечной (x -направляющей) нитью по сравнению с продольной (y -направляющей) нитью. Перепад давления в камере по результатам численного моделирования соответствуют результату, полученному аналитическим методом. Такие результаты показывают метод численного моделирования как является эффективный инструмент для расчета производительности насосов аппарата.

ВЫВОДЫ

Результаты численного моделирования дополняют и подтверждают экспериментальные исследования и математическую модель как полезный инструмент для анализа и понимания явлений, влияющих на эффективность процессов в электродиализаторе.

Теоретический анализ числа Рейнольдса и изучение профиля скорости движения потока с использованием различной модели турбулентности показывают, что электродиализатор работает в условиях ламинарного потока.

Анализ числа Пекле показывает, что гидродинамический режим в канале близок к идеальному вытеснению с турбулизацией в поперечном направлении на элементах сетки-турбулизатора.

При моделировании геометрии сетки показано преимущество овальной геометрии перед прямоугольной в связи с присутствием “мертвых” зон у последней.

Скорость потока и давление зависят от плотности, расположения и размеров ячеек сетки-турбулизатора. Максимальные скорости потока отмечены на входе и выходе из канала, а давление

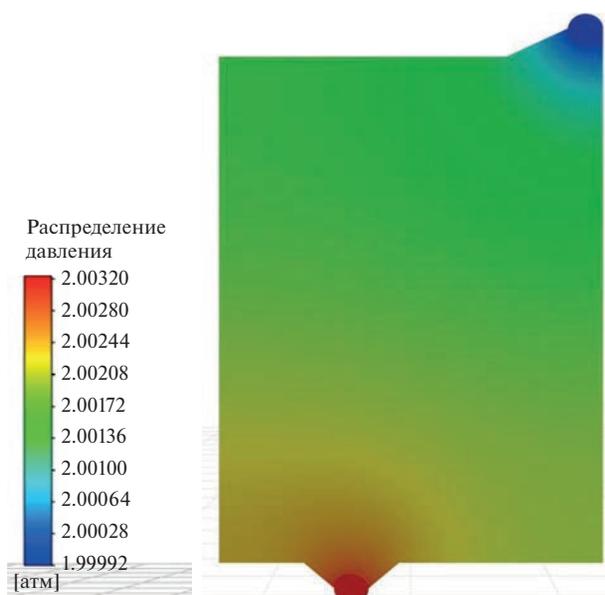


Рис. 5. Распределение давления жидкости в камере.

максимально на входе и градиентно снижается к выходу из канала.

Полученные результаты позволят оптимизировать гидродинамику в канале электродиализатора за счет улучшения распределение потока по поверхности мембраны, создавая изменения в геометрии или изменяя параметры потока, а также осуществлять подбор вспомогательного оборудования для электромембранной установки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта “Проведение фундаментальных научных исследований малыми отдельными научными группами” № 22-29-01300.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филимонова А.А., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Мунбаев А.И. // Труды Академэнерго. 2020. Т. 2(59). С. 55–76.
2. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В., Шудренко А.А. // Наука Кубани. 2010. № 3. С. 4–10.
3. Havelka J., Fárová H., Jiříček T., Kotala T., Kroupa J. // Water Sci Technol. 2019. V. 79(8). P. 1580–1586.
4. Филимонова А.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 237–248.
5. Al-Amshawee S., Husain M., Yunus M., Azmin F., Lekan O. // Chemical Engineering Communications. 2022. P. 1–25.
6. Balster J., Stamatialis D., Wessling M. // J. Membrane Science. 2009. V. 341. P. 131–138.
7. Belfort G., Guter G. // Desalination, 1972. V. 10. № 3. P. 221–62.
8. Mehdizadeh S., Yasukawa M., Abo T., Kakihana Y., Higa M. // J. Membrane Science. 2019. V. 572. P. 271–280.
9. He Z., Gao X., Zhang Y., Wang Y., Wang J. // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. 58. P. 28176–28186.
10. Bucs S.S., Radu A.I., Lavric V., Vrouwenfelder J.S., Picioreanu C. // Desalination. 2014. V. 343. P. 26–37.
11. Shakaib M., Hasani S.M.F., Mahmood M. // J. Membrane Science. 2007. V. 297. P. 74–89.
12. Ghidossi R., Veyret D., Moulin P. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2006. V. 45 № 6. P. 437–454.
13. Gu B., Adjiman C.S., Xu X.Y. // J. Membrane Science. 2017. V. 527. P. 78–91.
14. Горобченко А.Д., Мареев С.А., Никоненко В.В. // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2018661975. 24.09.2018. Заявка № 2018619068 от 23.08.2018.
15. Sun Y., Li J., Li M., Ma Z., Wang X. // Separation and Purification Technology. 2021. V. 254. P. 117599.
16. Enciso R., Delgadillo J.A., Domínguez O., Rodríguez-Torres I. // Desalination. 2017. V. 408. P. 127–132.

Optimization of the Hydrodynamic Regime in the Flow Electrodialyzer Cell

A. A. Filimonova^{1, *}, A. A. Chichirov¹, A. V. Pechenkin¹, and N. D. Chichirova¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Kazan State Power Engineering University”, Kazan, Krasnoselskaya str., 51, 420066 Russia

*e-mail: aachichirova@mail.ru

Electrodialysis is a water treatment and wastewater treatment technology that uses an electric field gradient and ion exchange membranes to separate ions in aqueous solutions. Studies conducted using this technology have shown the influence of the hydrodynamic regime on the efficiency of the process, the rate of mass transfer and polarization concentration. The article presents experimental results, mathematical calculations and numerical modeling in the universal software system of analysis by the Ansys finite element method. Theoretical calculated results show a good correlation with the results of hydrodynamic processes in the apparatus obtained experimentally. The hydrodynamic regime in the channel of the electrodialyzer cell has been studied, the influence of the mesh geometry on the distribution of fluid flow over the membrane surface has been shown, and the change in flow velocity and pressure depending on the structure of the mesh has been described.

Keywords: electrodialysis, turbulator grid, optimization, computational fluid dynamics

УДК 544.6.076.342;66.087.2;621.352.6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЪЕМНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН ПРИ РАБОТЕ В ВОДОРОДНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

© 2023 г. Д. С. Кудашова^а, *, И. В. Фалина^а, Н. А. Кононенко^а, К. С. Демиденко^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Кубанский государственный университет”, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: pirina71@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.09.2022 г.

После доработки 06.10.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Исследована эффективность использования объемно модифицированных платиной перфторированных мембран в водородном топливном элементе, а также изменение их физико-химических и транспортных характеристик на разных этапах эксплуатации мембранно-электродного блока водородного топливного элемента. Изучены толщина, распределение пор по радиусам методом контактной эталонной порометрии, концентрационные зависимости удельной электропроводности и вольтамперная характеристика. Рассмотрено влияние присутствия меди в составе электрокатализатора на характеристики полимерной мембраны. Обнаружено повышение эффективности работы водородного ТЭ как с коммерческим, так и с биметаллическим катализаторами в процессе ресурсных испытаний МЭБ с объемно модифицированными мембранами. Этот результат обусловлен формированием самоувлажняющейся структуры на наночастицах платины, расположенных в объеме мембраны.

Ключевые слова: перфторированная мембрана, модифицирование, наночастицы платины, водородный топливный элемент, удельная электропроводность, распределение пор по радиусам, вольтамперная характеристика

DOI: 10.31857/S2218117223010042, **EDN:** HIGUEB

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы особенно перспективными и быстроразвивающимися устройствами электрохимического преобразования энергии становятся топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной [1, 2] из-за возможности создания на их основе компактных мобильных химических источников электрической энергии. В качестве полимерного электролита в таких устройствах используются фторированные ионообменные мембраны благодаря их высокой устойчивости в окислительных средах. Коммерчески доступными мембранами такого типа являются перфторированные сульфокатионитовые мембраны Нафлон (США), Flemion (Япония), Dow (США), российский аналог мембрана МФ-4СК [3, 4]. Очевидно, что эффективная работа ТЭ зависит от стабильности работы каждого его компонента в течение длительного времени. Поэтому повышение стабильности и долговечности его ключевых компонентов – протонообменной мембраны и катализатора, имеют решающее значение, обуславливающие срок службы ТЭ. Коммерциализуе-

мость этих экологически чистых устройств также осложняется необходимостью разработки более дешевых каталитических материалов, характеристики которых не уступают традиционно используемым.

Как отмечается в ряде работ, основными причинами снижения характеристик водородных топливных элементов являются изменение свойств катализатора [5, 6], преимущественно на катоде [7], разрушение полимерного электролита [8–10] и появление примесей [11–15], снижающих транспортные характеристики мембраны. В качестве источника посторонних катионов могут выступать катализаторы на основе сплавов платины с d-элементами, легирование которыми интенсивно проводится с целью повышения их удельной активности в токообразующих реакциях и снижения стоимости катализаторов [14–16]. Происходящее растворение легирующего компонента с поверхности катализатора при работе ТЭ приводит как к отравлению перфторированной мембраны, так и к потере части платины за счет разрушения наночастиц катализатора. Более того, примеси переходных металлов в мембранно-

электродном блоке (МЭБ) также катализируют реакцию разложения перекиси водорода с образованием перекисных радикалов, которые атакуют перфторуглеродную цепь мембраны, что, как отмечается авторами [8, 15], приводит к снижению механической прочности и уменьшению протонной проводимости мембран.

Несмотря на то, что протоннообменные мембраны обладают высокой проводимостью, механической и термической стабильностью, их главный недостаток – снижение протонной проводимости в условиях пониженной влажности, что драматически снижает характеристики топливного элемента [1, 4]. Свыше 90°C протонная проводимость перфторированных мембран в условиях ограниченной влажности катастрофически снижается, что делает невозможным их использование при повышенных температурах [3]. Подсыхание мембран в процессе эксплуатации в ТЭ приводит к снижению электропроводности и деградации межфазной поверхности мембрана-катализатор.

Перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик полимерных мембран, повышения их протонной проводимости в условиях пониженной влажности является их модифицирование компонентами различной природы [17–19]. В качестве модификаторов полимерных мембран для применения в топливных элементах в литературе описано использование оксидов поливалентных элементов, среди которых можно выделить гидратированный оксид кремния [20], оксид титана [4, 21] и другие, неорганических протонообменников, например, кислый фосфат циркония [22–24] или гетерополи-кислоты [25–29], которые не только существенно увеличивают влагосодержание мембран Нафийон, но и являются дополнительными источниками переносчиков тока. Перспективным типом гибридных систем являются ионообменные мембраны, содержащие наночастицы металлов, в частности платины [29, 30], применение которой обусловлено ее каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и окисления водорода. В зарубежной и отечественной литературе большое распространение получила так называемая концепция “самоувлажняющейся мембраны” Watanabe [29, 31–34]. Как отмечается авторами, введение платины в матрицу мембраны приводит к уменьшению сквозного переноса водорода и кислорода (кроссовера) через нее, что

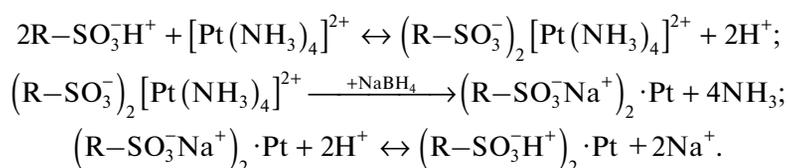
благоприятно влияет на кинетику восстановления кислорода на катоде и приводит к улучшению мощностных характеристик ТЭ [29]. Уменьшение кроссовера также приводит к подавлению реакции образования пероксида водорода, что, в свою очередь, должно приводить к уменьшению деградации полимерного электролита при работе в составе МЭБ топливного элемента. Несмотря на то, что данный подход связан с большим расходом благородного металла, модифицирование протонообменных мембран платиной позволяет существенно повысить эффективность работы ТЭ.

Целью данного исследования являлась оценка эффективности использования перфторированных мембран, объемно модифицированных платиной, в водородном топливном элементе, а также изучение их деградационной устойчивости на разных этапах эксплуатации МЭБ водородного топливного элемента. В задачу работы входила также оценка влияния присутствия меди в составе электрокатализатора на физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики полимерной мембраны в МЭБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектом исследования являлась перфторированная мембрана МФ-4СК (ОАО “Пластполимер”, г. Санкт-Петербург) толщиной 250 мкм, которая выступала в качестве полимерного электролита МЭБ. Объемное модифицирование перфторированной мембраны платиной проводили с целью создания самоувлажняющейся структуры за счет реакции между водородом и кислородом на поверхности платиновых частиц, расположенных в объеме мембраны. Модифицирование мембраны МФ-4СК наночастицами платины осуществлялось путем химического осаждения по методике, описанной в работе [29]. На первом этапе проводили насыщение мембраны МФ-4СК катионами тетрааминоплатины $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в течение 24 ч при комнатной температуре. По истечении суток проводили восстановление платины избытком боргидрида натрия NaBH_4 на фоне щелочи для подавления его гидролиза. Критерием успешного модифицирования считали получение визуально однородного композита (МФ-4СК/Pt). Общая схема модифицирования описывается реакциями [29]:



Изучение транспортных и структурных характеристик исходной и объемно модифицированных мембран проводили на каждом этапе формирования и эксплуатации МЭБ: непосредственно после его прессования (образцы, обозначенные буквой П), а также после ресурсных испытаний в потенциодинамическом режиме (образцы, обозначенные буквой Р). В первом случае МЭБ разбирали сразу после прессования, во втором – после ресурсных испытаний МЭБ. Перед формированием МЭБ мембраны кипятили в дистиллированной воде в течение 3 ч, переводили в протонную форму 1 М раствором серной кислоты, а затем отмывали дистиллированной водой с контролем сопротивления воды над мембраной.

Изготовление и ресурсные испытания МЭБ

Для приготовления каталитических чернил использовали коммерческий катализатор E-TEK-C1-40 (40% Pt на саже Vulcan XC-72) и биметаллический катализатор PtCu₂/C типа “сплав”. Поскольку в задачу работы входило изучение влияния присутствия меди в составе электрокатализатора на физико-химические свойства полимерной мембраны, был выбран катализатор с высоким содержанием меди. Каталитическая смесь с использованием коммерческого катализатора состояла из навески катализатора с учетом загрузки электродов 0.4 мгPt/см², 10% водной дисперсии Нафион (содержание Нафион составляло 12.5% от массы катализатора), дистиллированной воды и изопропанола в соотношении 8 : 1. Рецепт приготовления каталитических чернил с коммерческим катализатором оказалась непригодной при изготовлении чернил с биметаллическим катализатором PtCu₂/C. В результате было скорректировано количество добавляемого изопропанола и дистиллированной воды. Расчет количества катализатора PtCu₂/C проводили с учетом содержания металлов в катализаторе (по массе ω (Pt) = 25%, ω (Cu) = 16%) и необходимой загрузки электродов платиной 0.4 мгPt/см². Характеристики данного катализатора описаны в работе [35]. Приготовление каталитической смеси на основе биметаллического катализатора осуществлялось тем же способом, за исключением соотношения между дистиллированной водой и изопропанолом, которое составляло 2 : 1. Общий объем растворителей составлял 0.6 мл. Полученные смеси диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 60 мин. Приготовленные каталитические чернила наносили на поверхность углеродной бумаги “Toray EC-TP1-090T” толщиной 280 мкм, размещенной на предварительно обезжиренной и нагретой до 60°C плитке. Мембранно-электродные блоки получали путем горячего прессования газодиффузионных слоев, с предварительно нанесенными на них каталитическим слоем, и воз-

душно-сухой мембраны при температуре 117–120°C. Прессование осуществлялось в течение 3 мин при давлении 80 атм. Площадь каждого электрода в МЭБ составляла 5 см².

Ресурсные испытания МЭБ с исходной и объемно модифицированными мембранами проводили при 25°C без дополнительного увлажнения газов в режиме циклирования потенциалов треугольными импульсами в интервале напряжений 0.6–1.2 В со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с в течение 10000 циклов. Вольтамперные характеристики МЭБ измеряли в потенциостатическом режиме до и после ресурсных испытаний в диапазоне потенциалов 0–950 мВ: с шагом 25 мВ в интервале потенциалов 800–950 мВ, с шагом 50 мВ в интервале 0–800 мВ. Время выдерживания на каждой ступени составляло 120 с. Измерение спектров электрохимического импеданса проводили в диапазоне частот 0.1 Гц–500 кГц до начала тестирования и каждые 2000 циклов. На основании спектров импеданса определяли омическое сопротивление МЭБ. Скорость подачи водорода и воздуха в ячейку при исследовании всех электрохимических характеристик МЭБ поддерживалась постоянной и составляла 20 и 180 л/ч, соответственно. Электрохимические характеристики МЭБ изучали с помощью потенциостат-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N. После ресурсных испытаний мембрану помещали в дистиллированную воду и тщательно удаляли катализатор с ее поверхности.

Исследование свойств мембран

Измерение концентрационных зависимостей удельной электропроводности проводили ртутно-контактным методом [36] для мембран, приведенных в равновесие с раствором серной кислоты различных концентраций. Сопротивление мембран определяли по активной части импеданса в диапазоне частот 0.1 Гц–500 кГц с использованием потенциостат-гальваностата Р-45Х с модулем частотного анализатора “FRA-24М” (Electrochemical Instruments, Черногоровка, Россия). Погрешность определения сопротивления образцов не превышала 5%. Толщины мембран в набухом состоянии (*l*, мм) измерялись цифровым микрометром Inforce 06-11-44 с точностью 0.003 мм.

Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) мембран проводили в гальваностатическом режиме в проточной четырехкамерной ячейке с двумя поляризуемыми платиновыми и двумя измерительными хлорид-серебряными электродами в растворе серной кислоты с концентрацией 0.05 моль-экв/л. Подробно методика измерения вольтамперных характеристик описана в работе [37].

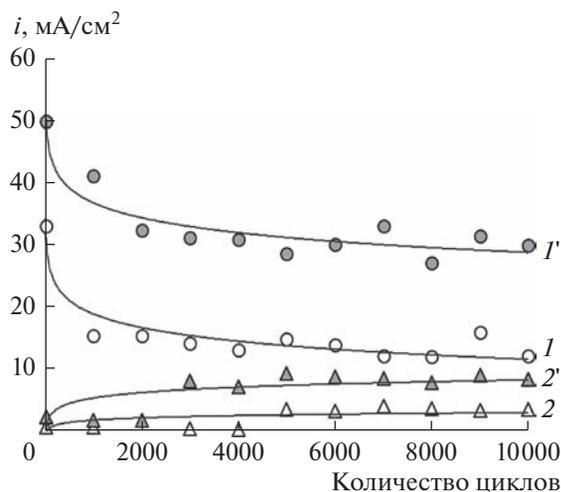


Рис. 1. Изменение плотности тока в процессе ресурсных испытаний МЭБ с: 1 – исходной, 1' – объемно модифицированной мембранами и коммерческим катализатором; 2 – исходной, 2' – объемно модифицированной мембранами и биметаллическим катализатором.

Для изучения распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах использован метод контактной-эталонной порометрии (МКЭП), рекомендованный IUPAC, как метод изучения структуры пористых тел [38]. Перед исследованием образцы мембран тщательно отмывались дистиллированной водой. Из полученных порометрических кривых в интегральном и дифференциальном виде, а также с привлечением данных по обменной емкости мембран, определяли ряд характеристик их пористой структуры такие как: общая пористость, равная максимальному влагосодержанию (V_0 , см³/г), и удельная площадь внутренней поверхности (S , м²/г). Формулы для расчета величины S , а также методика эксперимента подробно описаны в работах [1, 10].

Для подтверждения объемного модифицирования мембран платиной выполнено исследование срезов воздушно сухих композитов МФ-4СК/Pt с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ресурсные испытания МЭБ с мембранами МФ-4СК и МФ-4СК/Pt и различными катализаторами

Для оценки влияния объемного модифицирования мембран платиной на характеристики ТЭ с коммерческим катализатором выполнены ресурсные испытания МЭБ с исходной и объемно модифицированной платиной мембранами в качестве полимерного электролита, в режиме, эквивалентном длительным ресурсным испытани-

ям [1, 7]. На рис. 1 представлена плотность тока генерации при наложенной разности потенциалов 0.6 В в процессе ресурсных испытаний. Как видно из рисунка, в процессе работы МЭБ с объемно-модифицированной мембраной значения плотности тока примерно в 2 раза выше по сравнению с исходной мембраной. При этом, необходимо отметить, что в случае как исходной, так и объемно модифицированной мембраны плотность тока уже после 2000–3000 циклов сохраняет постоянные значения, что в условиях жестких ресурсных испытаний демонстрирует стабильность работы МЭБ с коммерческим катализатором.

Выполнена оценка влияния биметаллического катализатора на характеристики МЭБ с исходной и модифицированной мембранами. Низкие плотности тока генерации при использовании биметаллического катализатора (рис. 1) обусловлены экранированием поверхности катализатора атомами меди. В процессе циклирования происходит удаление с поверхности слабо связанной меди, в результате чего увеличивается доля поверхности, занятой платиной, и, как следствие, активности катализатора. В то же время локализация образовавшихся катионов меди в каталитическом слое не позволяет достичь высоких значений плотностей тока, сопоставимых с платиновым катализатором. Полученные результаты согласуются с результатами, опубликованными в работе [35].

На рис. 2 представлены вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ после ресурсных испытаний с исходной и объемно модифицированной мембранами. Как видно из рис. 2а, 2б, удельная мощность МЭБ с модифицированной мембраной примерно в 2–3 раза выше, чем для МЭБ с исходной МФ-4СК, независимо от используемого катализатора. Это подтверждает формирование так называемой самоувлажняющейся мембраны в результате образования дополнительной воды на частицах платины, расположенных в объеме мембраны. При этом мощностные характеристики МЭБ с биметаллическим катализатором на порядок ниже, чем на коммерческом из-за отравления перфторсульфокислоты в составе каталитического слоя катионами меди, что ограничивает транспорт протонов к каталитическим центрам [35]. Наблюдаемый эффект увеличения удельной мощности МЭБ является более существенным по сравнению с поверхностным модифицированием мембран платиной, где прирост удельной мощности составлял 20% [42], а также введением в объем мембраны платиновой дисперсии, иммобилизованной на поверхности нанотрубок галлуазита [43].

Таким образом, на основании ресурсных испытаний МЭБ с исходной и модифицированной мембранами и катализаторами различного состава показано, что наиболее эффективно использо-

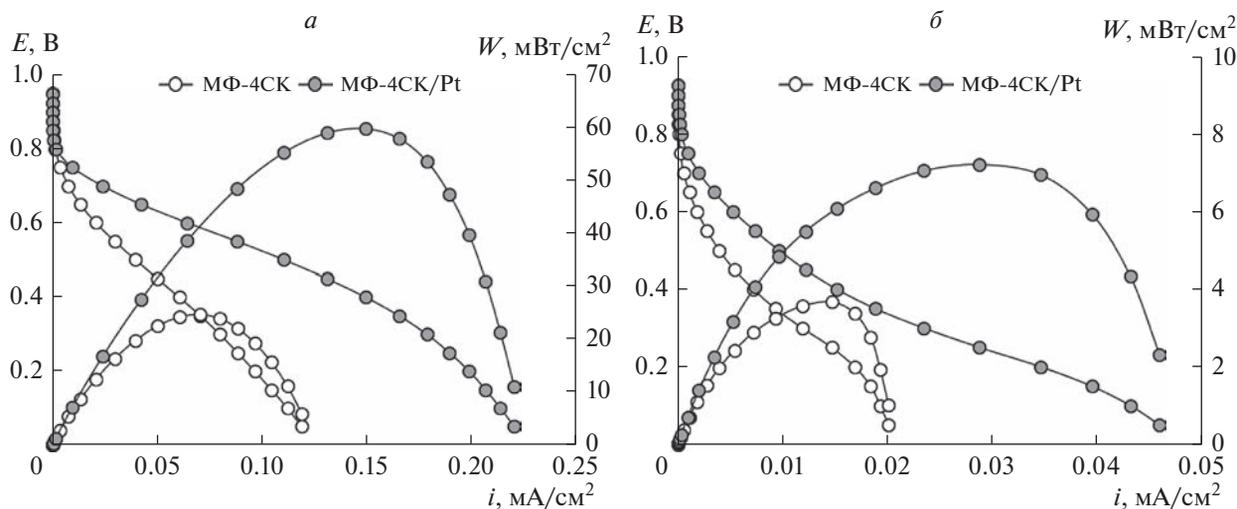


Рис. 2. Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ с коммерческим (а) и биметаллическим (б) катализаторами.

вать в МЭБ модифицированную платиной мембрану МФ-4СК в сочетании с коммерческим катализатором.

Физико-химические и структурные характеристики мембран

В табл. 1 представлены физико-химические и структурные характеристики всех исследованных мембран. Толщина образцов определялась для каждого образца индивидуально до (l_0) и после (l_1) прессования или ресурсных испытаний с различными катализаторами. Отличие в начальных толщинах образцов обусловлено разной толщиной исходной мембраны МФ-4СК, которая согласно данным производителя составляет 220 ± 20 мкм. Для образца 2 приведены значения толщины до и после модифицирования.

Как можно видеть, модифицирование платиной не оказывает влияния на толщину мембраны, что указывает на малое количество наночастиц платины в ее объеме. Это подтверждается результатами изучения оптических изображений поверхности (рис. 3а) и среза (рис. 3б) мембраны МФ-4СК/Pt, полученных методом СЭМ. Как видно из снимков, образование платины при модифицировании происходит преимущественно в объеме мембраны МФ-4СК, однако отдельные частицы присутствуют и на поверхности. В целом, наблюдаются отдельные наночастицы Pt, а не их агломераты, что исключает появление электронной проводимости у образца.

Анализируя толщину образцов (табл. 1) после различных этапов использования в ТЭ, можно отметить, что прессование приводит к уменьшению толщины примерно на 6–10% независимо от модифицирования и используемого катализато-

Таблица 1. Толщина и структурные характеристики перфторированных мембран после различных этапов использования в МЭБ водородного ТЭ

Номер образца	Мембрана	Катализатор	l_0 , мм	l_1 , мм	V_0 , см ³ /г	S , м ² /г
1	МФ-4СК [37]	—	0.235 ± 0.003	—	0.36	236
2	МФ-4СК/Pt	—	0.205 ± 0.005	0.206 ± 0.005	0.33	182
3	МФ-4СК/Pt-П	Е-ТЕК-С1-40	0.225 ± 0.006	0.202 ± 0.006	0.19	172
4	МФ-4СК/Pt-Р	Е-ТЕК-С1-40	0.209 ± 0.004	0.206 ± 0.003	0.19	169
5	МФ-4СК-П	PtCu ₂ /C	0.256 ± 0.003	0.232 ± 0.003	0.19	177
6	МФ-4СК-Р	PtCu ₂ /C	0.257 ± 0.003	0.230 ± 0.003	0.18	183
7	МФ-4СК/Pt-П	PtCu ₂ /C	0.222 ± 0.003	0.208 ± 0.003	0.19	178
8	МФ-4СК/Pt-Р	PtCu ₂ /C	0.278 ± 0.003	0.272 ± 0.003	0.20	187

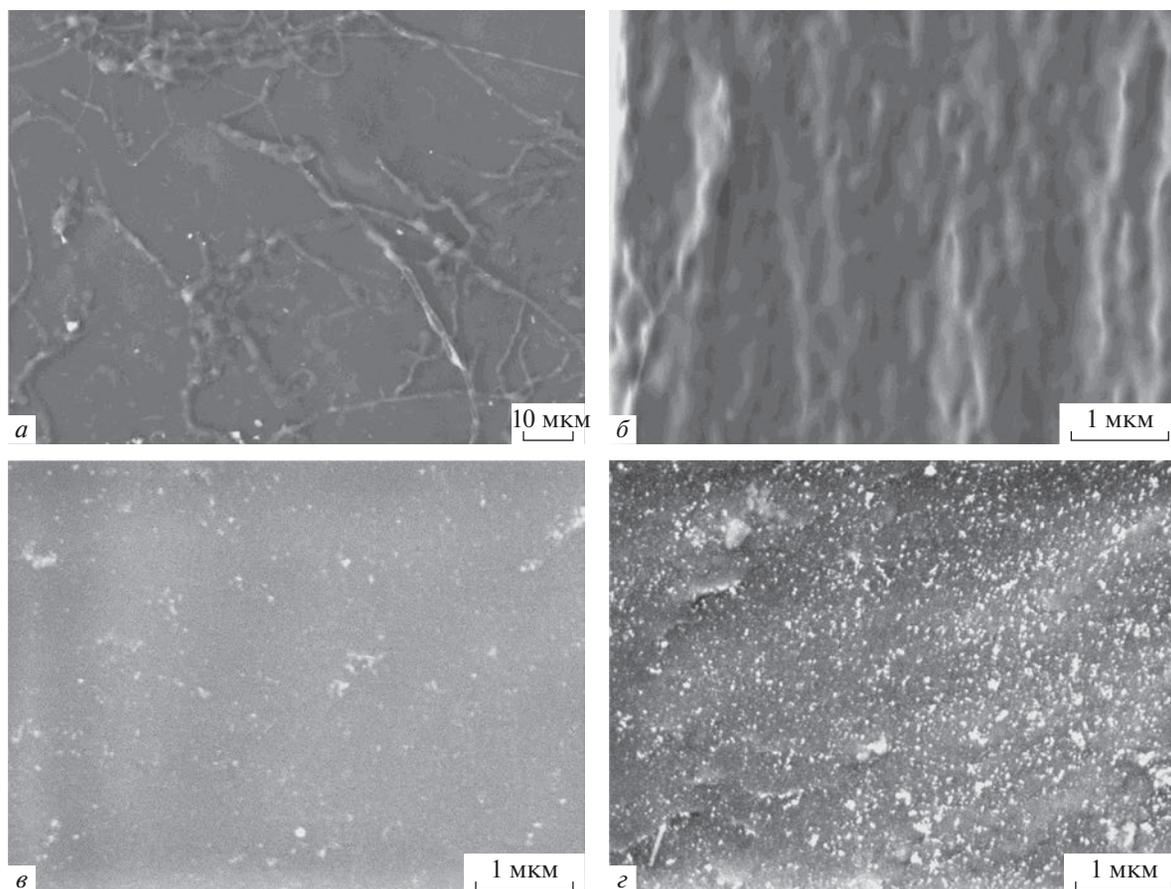


Рис. 3. Оптические изображения поверхности (а, в) и среза (б, г) исходной (а, б) и гибридной (в, г) мембраны.

ра. Только для модифицированных образцов наблюдается восстановление толщины до исходных значений после ресурсных испытаний, в то время как толщина исходной мембраны в этих условиях остается пониженной. Это подтверждает эффект самоувлажнения мембраны в результате взаимодействия водорода и кислорода на наночастицах платины в объеме мембраны с образованием воды.

На рис. 4 приведены кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор, полученные МКЭП для мембран МФ-4СК/Pt, после прессования исходной и модифицированной мембран в МЭБ с коммерческим и биметаллическим катализаторами, а также после ресурсных испытаний в ТЭ с различными катализаторами. Это позволяет проследить изменения в структуре перфорированной мембраны после различных этапов эксплуатации в ТЭ, а также оценить влияние модифицирования мембраны наночастицами платины и природы катализатора. Рассчитанные значения удельной внутренней поверхности (S) вместе с максимальным влагосодержанием (V_0) представлены в табл. 1.

Порометрическая кривая для мембраны МФ-4СК представлена в работе [37], а ее струк-

турные характеристики для сравнения указаны в табл. 1. Как видно из приведенных данных, в результате модифицирования максимальное влагосодержание уменьшается на 8%, в то время как удельная площадь внутренней поверхности изменяется на 23%. Это свидетельствует об образовании наночастиц платины вблизи фиксированных групп в нанопорах мембраны, за счет чего происходит снижение их объема, что и приводит к уменьшению величины S .

Как видно из рис. 4, уже после стадии прессования как в исходной, так и в модифицированной мембране происходит снижение максимального влагосодержания мембран от 0.33 до 0.18–0.19 см³/г за счет уменьшения объема пор с радиусом более 15 нм. Причиной этого может быть, как применение давления 80 атм, так и нагревание при температуре 117–120°C. Известно, что даже высушивание на воздухе, которому предварительно подвергаются мембраны перед прессованием, может привести к уменьшению влагосодержания при последующем их набухании. Еще более существенное снижение влагосодержания наблюдали авторы [44] после нагревания мембраны МФ-4СК при 100°C в процессе ее модифици-

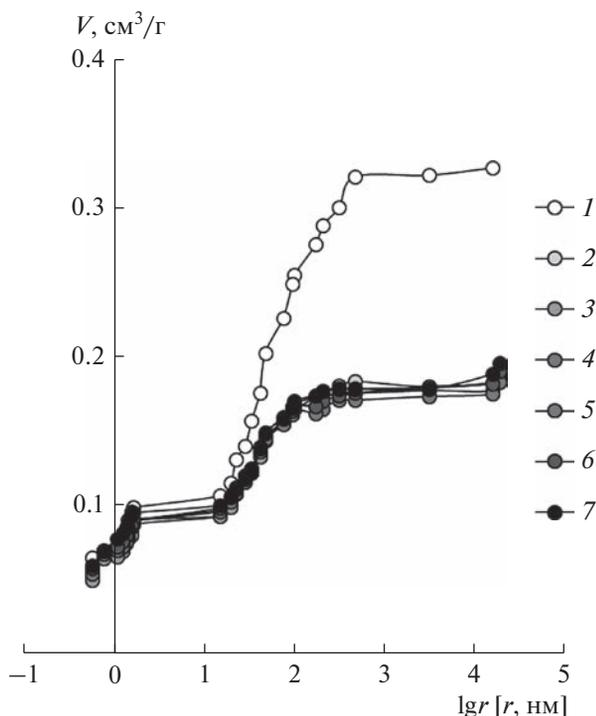


Рис. 4. Кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах после различных этапов эксплуатации в ТЭ с коммерческим (2, 3) и биметаллическим (4–7) катализаторами: 1 – МФ-4СК/Pt, 2 – МФ-4СК/Pt-П, 3 – МФ-4СК/Pt-Р, 4 – МФ-4СК-П, 5 – МФ-4СК-Р, 6 – МФ-4СК/Pt-П, 7 – МФ-4СК/Pt-Р.

рования оксидом кремния. Эффект снижения влагосодержания мембраны на 40% после прессования практически не зависит от введения модифицирующей добавки и используемого в МЭБ катализатора.

Помимо общей пористости после прессования мембран закономерно снижается удельная площадь внутренней поверхности. Однако уменьшение S происходит в меньшей степени, чем V_0 . Это связано с тем, что наиболее существенный вклад в величину S вносят так называемые микропоры [45] с радиусом менее 1 нм, объем которых после эксплуатации мембран в ТЭ изменяется незначительно.

Дальнейшая эксплуатация мембран в ТЭ практически не влияет на распределение воды в их структуре. Порометрические кривые набухших мембран после ресурсных испытаний в ТЭ практически одинаковые для исходной и модифицированной мембраны и структурные характеристики (табл. 1) не зависят от используемого в МЭБ катализатора.

Таким образом, наиболее существенное влияние на структуру перфторированных мембран ока-

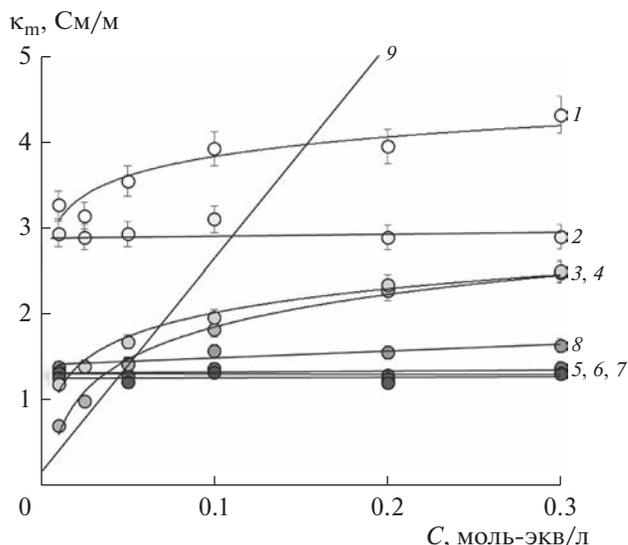


Рис. 5. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворе серной кислоты. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1, 9 – раствор H_2SO_4 .

зывает прессование, после чего набухание в воде уже не приводит к восстановлению их структуры.

Транспортные характеристики мембран

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности исходной и объемно модифицированных мембран после разных этапов работы водородного ТЭ с коммерческим катализатором. Как видно из рисунка, объемное модифицирование мембран платиной приводит к снижению проводимости во всем диапазоне концентраций, что связано с локализацией платины в порах мембраны и уменьшением доли внутреннего равновесного раствора. Это подтверждается отсутствием зависимости проводимости мембраны от концентрации равновесного раствора серной кислоты (кривая 2). Несмотря на снижение проводимости объемно модифицированной мембраны МФ-4СК/Pt по сравнению с исходной МФ-4СК, в условиях эксплуатации ТЭ модифицированные мембраны демонстрируют повышение эффективности его работы. Наблюдаемое противоречие объясняется тем, что в ТЭ мембраны работают в условиях ограниченной влажности, и более существенную роль играет образование воды на наночастицах платины. Это поддерживает собственное влагосодержание мембраны при отсутствии внешнего увлажнения системы. Как видно из представленных зависимостей, стадия прессования оказывает значительное влияние на удельную электропроводность. Основной причиной снижения удельной электропроводности при этом является уменьшение удельного

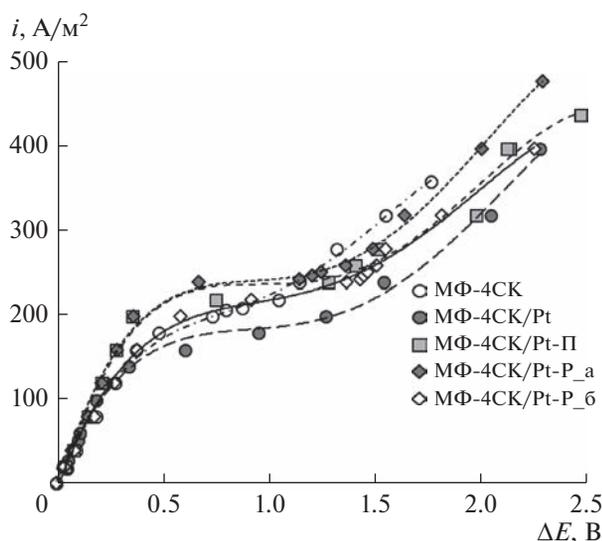


Рис. 6. Вольтамперные кривые мембран в 0.05 моль-экв/л растворе H_2SO_4 ; а и б – к потоку противоположно обращена сторона, контактировавшая с анодом или катодом в МЭБ, соответственно.

влагосодержания по данным МКЭП, однако определенную роль играет также уменьшение обменной емкости на 8–10% в процессе ресурсных испытаний МЭБ в выбранных условиях, которое наблюдалось ранее в работе [37]. В то же время при использовании биметаллического катализатора (кривые 5–8) электропроводность мембран слабо зависит от концентрации серной кислоты и модифицирования платиной и не превышает 1.3 См/м. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта является частичное отравление мембран малоподвижными катионами меди, к которым катионообменные мембраны обладают повышенной селективностью.

Результаты исследования вольтамперных характеристик представлены на рис. 6. В табл. 2 указаны ключевые параметры ВАХ, определенные методом касательных с помощью MS Excel, такие как: плотность предельного диффузионного тока (i_{lim} , A/m^2), потенциалы перехода системы в предельное (ΔE_{lim} , В) и сверхпредельное ($\Delta E_{overlim}$, В)

Таблица 2. Параметры ВАХ исследуемых мембран в 0.05 моль-экв/л растворе H_2SO_4

Образец	i_{lim} , A/m^2	ΔE_{lim} , В	$\Delta E_{overlim}$, В	Δ , В
МФ-4СК	179	0.42	1.02	0.60
МФ-4СК/Pt	135	0.25	1.70	1.45
МФ-4СК/Pt-П	199	0.35	1.58	1.23
МФ-4СК/Pt-P_a	230	0.41	1.44	1.02
МФ-4СК/Pt-P_b	192	0.46	1.54	1.08

состояние, а также протяженность плато предельного тока (Δ , В).

Как видно из данных табл. 2, в результате модифицирования мембраны наночастицами платины наблюдается снижение плотности предельного тока и возрастание протяженности плато предельного тока. Подобные эффекты отмечались ранее авторами [30], которые объясняли это экранированием фиксированных групп полимерной матрицы модификатором. Измерение ВАХ после прессования и ресурсных испытаний МЭБ с модифицированной мембраной показало, что величина предельного тока и потенциал перехода в предельное состояние увеличиваются, в то время как протяженность плато изменяется незначительно по сравнению с мембраной МФ-4СК/Pt. В связи с тем, что влагосодержание мембраны уменьшается, то причиной более раннего перехода электромембранной системы в сверхпредельное состояние является не каталитическая диссоциация воды, а увеличение геометрической неоднородности поверхности в процессе прессования газодиффузионных слоев и мембраны, экспериментально обнаруженное в работе [37], что может приводить к интенсификации электроконвекции. Эта же причина может вызывать увеличение предельного тока из-за уменьшения толщины диффузионного слоя.

Для образца после ресурсных испытаний обнаружена некоторая асимметрия ВАХ при его различной ориентации в ячейке, не превышающая 16% для величины i_{lim} и 6% для остальных параметров ВАХ. Следовательно, контакт поверхности модифицированной платиной мембраны с водородом и воздухом при ее работе в ТЭ вызывает меньшие изменения в свойствах поверхности полимерной пленки по сравнению с немодифицированной мембраной, для которой асимметрия указанных характеристик была существенно выше [37]. Это связано с каталитическим действием платины по отношению к реакции восстановления кислорода. В работах [8, 15, 46, 47] показано, что протекание катодной реакции по перекисному механизму приводит к существенному разрушению полимерных цепей в приповерхностном слое протонообменной мембраны, с образованием каверн и полостей и уменьшением обменной емкости. Обнаруженные в данной работе эффекты влияния модификатора позволяют прогнозировать увеличение долговечности работы МЭБ водородного ТЭ с перфторированной мембраной, модифицированной наночастицами платины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние объемного модифицирования перфторированной мембраны наночастицами платины и состава катализатора на транспортные и структурные свойства композитных мем-

бран МФ-4СК/Pt на разных этапах их работы в МЭБ водородного топливного элемента. Результаты МКЭП показано, что объемное модифицирование не оказывает существенного влияния на структуру мембраны МФ-4СК. При этом, как и в случае исходной мембраны МФ-4СК, механическое и термическое воздействие в процессе прессования МЭБ оказывает наиболее существенное влияние на структуру мембраны, что проявляется в уменьшении ее толщины, суммарного объема пор и общего влагосодержания более чем на 40%. Дальнейшего ухудшения физико-химических характеристик мембран МФ-4СК/Pt после их работы в ТЭ в условиях потенциодинамического режима не происходит. Более того, несмотря на снижение проводимости объемно модифицированной мембраны МФ-4СК/Pt по сравнению с исходной МФ-4СК, в условиях эксплуатации ТЭ модифицированные мембраны демонстрируют повышение эффективности его работы. Повышение эффективности работы водородного ТЭ как с коммерческим, так и с биметаллическим катализаторами в процессе ресурсных испытаний МЭБ с объемно модифицированными мембранами обусловлено формированием самоувлажняющейся структуры на наночастицах платины, расположенных в объеме мембраны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-38-90099). Авторы выражают благодарность коллективу под руководством профессора В.Е. Гутермана (ЮФУ, г. Ростов-на-Дону) за предоставленный для исследования образец биметаллического катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627.
2. Иванчев С.С., Мякин С.В. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 6. С. 117.
3. Добровольский Ю.А., Сангинов Е.А., Русанов А.Л. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 8(76). С. 112.
4. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лаффит Б., Беломоина Н.М. и др. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515.
5. Okonkwo P.C., Ige O.O., Barhoumi E.M., Uzoma P.C. et al. // International J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 29. P. 15850.
6. Ferreira P.J., la O' G.J., Shao-Horn Y., Morgan D. et al. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 11. P. A2256.
7. Аваков В.Б., Алиев А.Д., Бекетаева Л.А., Богдановская В.А. и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 8. С. 858.
8. El-kharouf A., Chandan A., Hattenberger M., Pollet B.G. // J. Energy Institute. 2012. V. 85. № 4. P. 188.
9. Sorrentino A., Sundmacher K., Vidakovic-Koch T. // Energies. 2020. V. 13. P. 5825.
10. Xiao-Zi Y., Hui L., Shengsheng Z., Jonathan M., Haijiang W. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 9107.
11. Григорьев С.А., Бессарабов Д.Г., Фатеев В.Н. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 3. С. 359.
12. Uddin M.A., Qi J., Wang X., Pasaogullari U., Bonville L. // International J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 13099.
13. Sulek M., Adams J., Kaberline S., Ricketts M., Waldecker J.R. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 21. P. 8967.
14. Min M., Kim H. // International J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 39. P. 17557.
15. Zhang S., Yuan X., Wang H., Me'rida W. et al. // International J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 1. P. 388.
16. Alekseenko A.A., Guterman V.E., Belenov S.V., Menshikov V.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 3676.
17. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шагалева Н.С., Фролова Л.А. и др. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191.
18. Ярославцев А.Б. // Высокомолекул. соед. 2013. Т. 55. № 11. С. 1367.
19. Осетрова А.М., Скундин А.М. // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7. № 1. С. 3.
20. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53. С. 1637.
21. Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б. // Теплоэнергетика. 2016. № 6. С. 4.
22. Bauer F., Willert-Porada M. // Fuel Cells. 2006. V. 6. P. 261.
23. Шалимов А.С., Перепелкина А.И., Стенина И.А., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 3. С. 403.
24. Zhang Y., Zhang H., Bi C., Zhu X. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 4096.
25. Helen M., Viswanathan B., Murthy S.S. // J. Membrane Sci. 2007. V. 292. P. 98.
26. Staiti P., Aricò A.S., Baglio V., et al. // Solid State Ionics. 2001. V. 145. P. 101.
27. Ярославцев А.Б., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А. // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 1. С. 16.
28. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. // J. Membrane Sci. 2006. V. 279. P. 506.
29. Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Золотухина Е.В., Герасимова Е.В. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 13(135). С. 40.
30. Березина Н.П., Черняева М.А., Кононенко Н.А., Долгополов С.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 37.
31. Uchida H., Ueno Y., Hagihara H., Watanabe M. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 1. P. A57.
32. Watanabe M., Uchida H., Seki Y., Emori M. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 12. P. 3847.
33. Watanabe M., Uchida H., Emori M. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 1137.
34. Yang T. // International J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 2530.

35. Falina I., Pavlets A., Alekseenko A., Titskaya E., Kononenko N. // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 1063.
36. Berezina N.P., Kononenko N.A., Gnusin N.P., Dyomina O.A. // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 3.
37. Кудашова Д.С., Кононенко Н.А., Бровкина М.А., Фалина И.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 14. № 1. С. 1.
38. Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2012. V. 84. P. 107.
39. Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. // *Springer*. 2014. P. 328.
40. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volfkovich Yu. M. // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2015. V. 222. P. 425.
41. Stariha S., Macauley N., Sneed B.T., Langlois D. // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165(7). P. F492.
42. Фалина И.В., Попова Д.С., Кононенко Н.А. // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 11. С. 936.
43. Filippov A., Petrova D., Falina I., Kononenko N., Ivanov E. et al. // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 366.
44. Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В. // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 9. С. 1044.
45. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. P. 513.
46. Chandresris M., Vincent R., Guetaz L., Roch J.-S. et al. // *International J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 12. P. 8139.
47. Okonkwo P.C., Belgacem I.B., Emori W., Uzoma P.C. // *International J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 55. P. 27956.

Physico-Chemical Properties and Performance Characteristics of Perfluorinated Membranes Bulk Modified with Platinum during Operation in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

D. S. Kudashova^{1,*}, I. V. Falina¹, N. A. Kononenko¹, and K. S. Demidenko¹

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

*e-mail: pirina71@yandex.ru

The results of application of platinum bulk modified perfluorinated membranes in proton exchange membrane fuel cell are presented. The change in physicochemical and transport characteristics of the membranes after modification with platinum and at different stages of their operation in the PEMFC are also discussed. The thickness, radius pore distribution obtained by the standard contact porosimetry method, the concentration dependences of the conductivity, and the current-voltage characteristic are studied. The influence of copper in bimetallic electrocatalyst on the characteristics of the perfluorinated membrane are considered. An increase in the efficiency of PEMFC with both commercial and bimetallic catalysts and platinum bulk modified membranes due to the formation of a self-humidifying structure is found.

Keywords: perfluorinated membrane, modifying, platinum nanoparticles, proton exchange membrane fuel cell, specific conductivity, porosimetric curve, current–voltage curve

УДК 66.081.6

ПРАКТИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ АСИММЕТРИЧНОЙ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ МЕМБРАНЫ В ВИДЕ ПОЛОГО ВОЛОКНА ИЗ ПОЛИ(2,6-ДИМЕТИЛФЕНИЛЕНОКСИДА-1,4)

© 2023 г. А. В. Варезкин*

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

*e-mail: ale-varezhkin@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 06.10.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Проведено исследование закономерностей получения газоразделительной асимметричной мембраны в виде полого волокна из поли(2,6-диметилфениленоксида-1,4) (ПФО) методом фазовой инверсии. Характеристики мембраны получены с помощью определения газопроницаемости. Показано, что более высокие сепарационные и газотранспортные характеристики мембраны из ПФО получаются при использовании “мокрого” метода формования. В системе кислород–азот получена идеальная селективность 4.8 ± 0.4 при удельной проницаемости по кислороду (20°C) – $(P/I)(790 \pm \pm 82) \times 10^{-9}$ [м³(н.у.) м⁻² с⁻¹ кПа]. Разработанные мембраны перспективны для использования в системах получения азота и воздуха, обогащенного кислородом.

Ключевые слова: поли(2,6-диметилфениленоксида-1,4), асимметричные поволоконные мембраны, газоразделение

DOI: 10.31857/S2218117223010078, **EDN:** HITMGO

1. ВВЕДЕНИЕ

Асимметричная газоразделительная поволоконная мембрана представляет наукоемкий продукт, при изготовлении которого требуется учет массы нюансов. Геометрия полого волокна обеспечивает высокую плотность упаковки в мембранном аппарате, но, по мере уменьшения внешнего диаметра мембраны, существенно увеличивается трудоемкость изготовления, как самой мембраны, так и мембранного модуля [1, 2].

Работы по созданию технологии производства мембран в виде полых волокон при переработке полимера через раствор, хотя и ведутся на протяжении много лет, но в силу того, что детали такого рода исследований, обычно, имеют закрытый характер, то при решении конкретных задач необходимо самостоятельно выполнить серьезный объем экспериментов. Как правило, в работах изложены, безусловно, важные, но отдельные аспекты формования мембран. Например, влияние характеристической вязкости полимера [3] и состава коагуляционных ванн [4], конструкции фильеры [6], или постфильерной вытяжки [8] на функциональные свойства мембраны. Больше число работ посвящено пористым мембранам и водным формовочным системам [5, 7, 8]. Цель данной работы – получение оптимального режима изготовления газоразделительной мембраны с

учетом наиболее важных параметров проведения формования.

Поли(2,6-диметилфениленоксид-1,4) (ПФО) один из наиболее перспективных материалов для мембранного разделения воздуха с точки зрения хороших газотранспортных и термомеханических характеристик [9, 10]. Структурная формула мономерного звена представлена на рис. 1.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Формование поволоконных мембран

В качестве полимера использовался поли(2,6-диметилфениленоксид-1,4) (далее ПФО) PPO6130-11-0-15 (Sabic Innovative plastics/US LLC).

Для определения молекулярно-массового распределения использован метод гель проницаю-

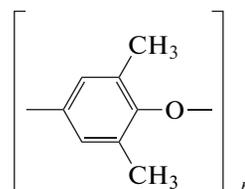


Рис. 1. Структурная формула мономерного звена ПФО.

Таблица 1. Значение средних молекулярных масс PPO6130-11-0-15

Образец	Среднечисленная молекулярная масса, M_n , г/моль	Средневесовая молекулярная масса, M_w , г/моль	M_w/M_n	Z-средняя молекулярная масса, M_z , г/моль
PPO 6130	12510	91100	7.3	251000

шей хроматографии: высокотемпературный хроматограф “GPCV 2000” (Waters), оснащенный рефрактометрическим детектором и колонкой Styrogel HT 6E. Растворитель N-метилпирролидон, температура 80°C. Калибровку системы проводили с помощью полистирольных стандартов.

Результаты средних значений массы представлены в табл. 1.

Мембрана изготавливалась методом фазовой инверсии. Рассмотрены варианты сухо-мокрого и мокрого формования (метод двойной коагуляционной ванны). Принципиальная схема процесса показана на рис. 2.

Полимерный раствор (ПР) готовился отдельно в стеклянной колбе при температуре водяной бани 70°C. Для перемешивания использовалась мешалка с верхним приводом. После полного растворения полимера колбу вынимали из водяной бани и помещали в ультразвуковую ванну для дегазации ПР. После этого ПР переливали в емкость 6 (рабочий объем в данной схеме – 160 мл), в которую предварительно устанавливали поршень 7, и термостатировали ее до температуры,

при которой осуществлялось приготовление ПР. После заполнения емкости 6 ее соединяли с пневмоцилиндром 8, в который из баллона 11 подавался сжатый азот. Давление в пневмоцилиндре регулировали редуктором 10 и переключателем потока газа 18. На емкость 6 устанавливали трехкамерную фильеру 4 и разогревали ее промышленным феном до операционной температуры. После этого подавали газ в пневмоцилиндр и устанавливали операционное давление над поршнем для появления сплошной струи ПР на выходе из фильеры. Массовый расход ПР определяли на электронных весах (AND LK2000) с точностью 0.1 г и регулировали с помощью редуктора 10. Фильтр ПР 19 установлен непосредственно в емкости 6 перед фильерой 4. В режиме мокрого формования внешний нерастворитель подавали во внешнюю камеру фильеры 4 из емкости 16 с помощью шестеренного насоса 17.

После установки нужного массового расхода ПР во внутреннюю камеру фильеры подавался нерастворитель из подмембранного пространства емкости с опорным давлением 3. Опорное давле-

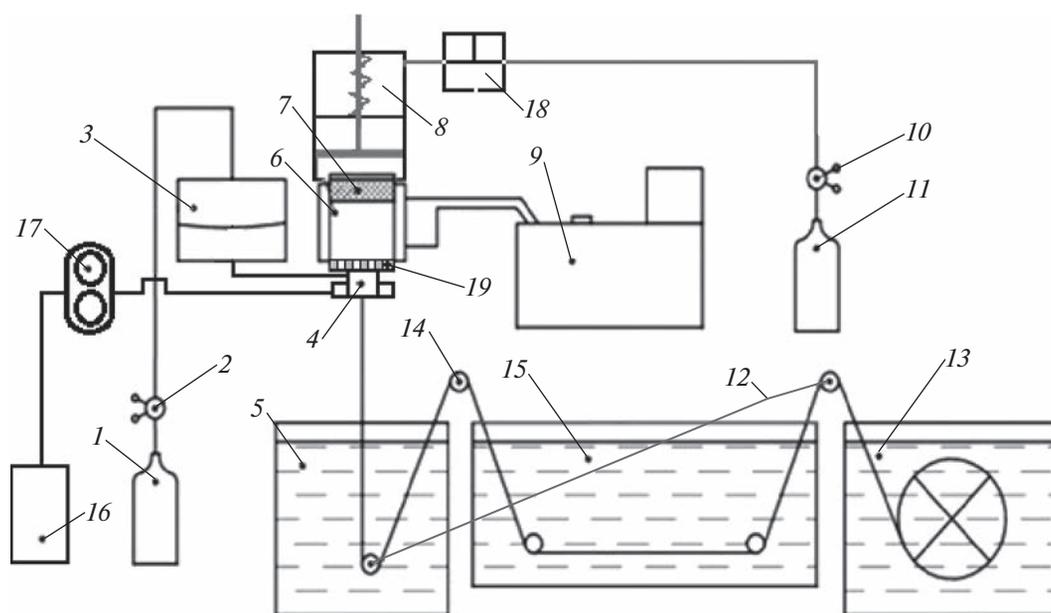


Рис. 2. Принципиальная схема установки формования мембран в виде полых волокон: 1, 11 – баллон со сжатым азотом; 2, 10 – редуктор; 3 – емкость с опорным давлением для подачи нерастворителя во внутреннее пространство фильеры; 4 – фильера; 5 – фиксирующая ванна; 6 – емкость дозирования полимерного раствора; 7 – поршень; 8 – пневмоцилиндр; 9 – термостат; 12 – ведомый ролик; 14 – ведущий ролик; 13 – намоточный узел с электродвигателем и приемным колесом; 15 – промывочная ванна; 16 – емкость с внешним нерастворителем; 17 – шестеренный насос; 18 – переключатель; 19 – фильтр.

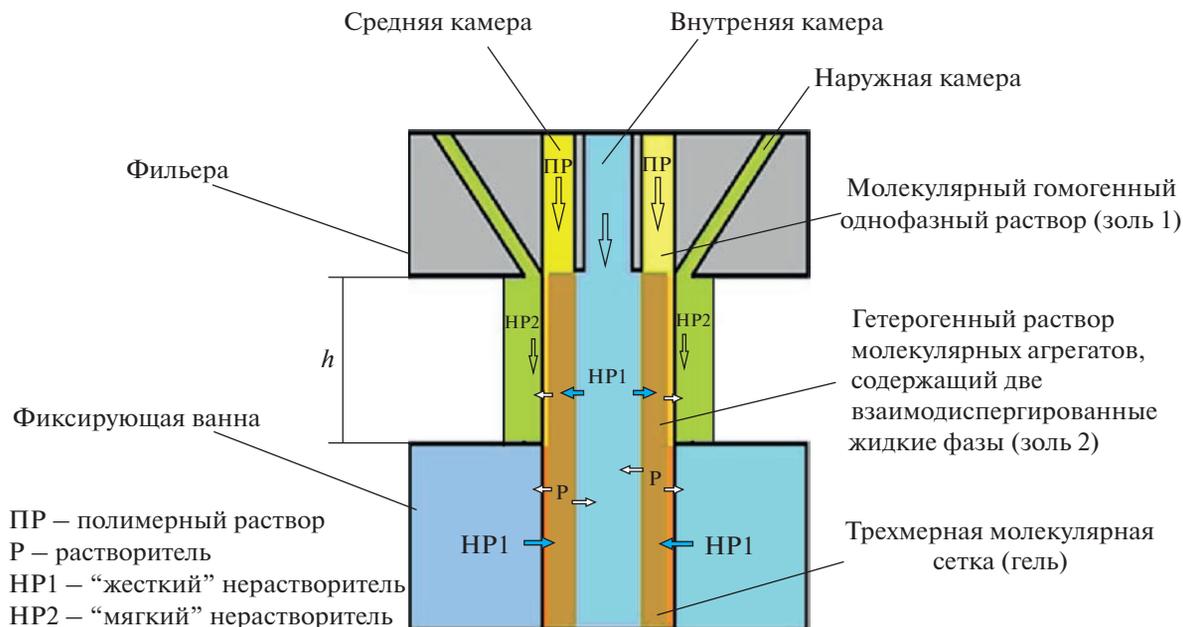


Рис. 3. Схема процесса формирования асимметричной мембраны в виде полого волокна.

ние над мембраной устанавливалось сжатым азотом из баллона 1 с помощью редуктора 2.

На выходе из фильеры ПР приобретает форму полого цилиндра и в режиме пуска под воздействием силы тяжести перемещается вниз. Одновременно с этим запускаются шаговые двигатели, которые осуществляют вращение ведущего ролика 14 и колеса намоточного узла 13. Волокно проводится через первый из ведомых роликов 12, ведущий ролик 14, ведомые ролики промывочной ванны 15, второй ведомый ролик 12 и закрепляется на колесе намоточного узла 13.

После этого проводится корректировка скоростей вращения ведущего ролика 14 и колеса намоточного узла 13.

Установка позволяет изменять высоту так называемого “воздушного промежутка” h , то есть расстояние между нижней плоскостью фильеры 4 и поверхностью жидкости фиксирующей ванны 5. В случае использования режима сухо-мокрого формования ПР из фильеры вытекает непосредственно на воздух и находится там некоторое время до поступления в фиксирующую ванну 5. В случае режима мокрого формования в наружную камеру фильеры 4 из емкости 16 шестеренным насосом 17 подается нерастворитель, который в воздушном промежутке h обтекает волокно с наружной поверхности и предотвращает контакт ПР с воздухом.

В данном эксперименте использована фильера с внешним диаметром иглы 230 мкм и внешним диаметром кольцевого отверстия, через которое выходит ПР, 600 мкм. В зависимости от прочих усло-

вий формирования, внешний диаметр изготовленных мембран находился в диапазоне 490–550 мкм.

2.2. Модель формирования селективного слоя

В качестве рабочей была принята модель формирования асимметричной структуры мембраны, которая представлена на рис. 3.

В момент выхода ПР (гомогенный однофазный раствор, золь 1) из фильеры, начинаются 2 типа его взаимодействия с окружающей технологической средой. Со стороны внутренней поверхности мембраны, куда поступает жесткий нерастворитель НР1, имеет место мгновенный фазовый распад, который приводит к образованию гетерогенного раствора молекулярных агрегатов (золь 2) в направлении от центра цилиндра к периферии. Со стороны наружной поверхности происходит либо испарение растворителя (сухо-мокрое формование), либо обмен растворителя ПР на нерастворитель НР2 (мокрое формование). Фазовый распад не происходит, то есть раствор остается в состоянии золь 1 (запаздывающий фазовый распад), но за время прохождения ПР в воздушном промежутке h имеет место увеличение концентрации полимера с наружной поверхности и начинается процесс гелеобразования, что типично для ПФО [11]. При достижении струи ПР жидкости фиксирующей ванны с НР1 происходит мгновенный фазовый распад и со стороны наружной поверхности, но концентрация полимера на поверхности выше исходной. По этой причине на поверхности более вероятно образо-

Таблица 2. Расчетные значения параметров растворимости полимера и растворителей

№ п.п.	Вещество	Параметр растворимости, δ_p , (кал/см ³) ^{0.5}
1	ПФО	10.8
2	N-метилпирролидон (N-МП), C ₅ H ₉ NO	11.4
3	Хлороформ (ХФ), CHCl ₃	9.05
4	Трихлорэтилен (ТХЭ), C ₂ HCl ₃	9.2

вание плотной структуры, то есть плотного селективного слоя [11, 12].

В соответствии с данной моделью очевидно, что эффективная толщина селективного слоя определяется интенсивностью вывода растворителя с наружной поверхности струи ПР за время прохождения им воздушного промежутка h . Этот процесс контролируется рядом параметров: типом растворителя и характером его взаимодействия с окружающей технологической средой в воздушном промежутке h , температурой ПР и временем пребывания полого волокна в воздушном промежутке h .

Предполагалось, что основной процесс, который приводит к снижению концентрации растворителя на внешней поверхности струи ПР – диффузия растворителя в воздух (сухо-мокрое формование), либо в жидкость внешнего нерастворителя НР2 (мокрое формование). Вклад в изменение концентрации растворителя в ПР за счет диффузии нерастворителя НР2 предполагался незначительным в силу высокой вязкости полимерного раствора.

2.3. Теоретический подбор растворителей и нерастворителей (осадителей)

Круг возможных растворителей для ПФО выбирали расчетным путем на основании сравнения параметров растворимости полимера и растворителя, исходя из того, что самопроизвольное растворение полимера происходит в том случае, если эти параметры не различаются на величину, превышающую ± 2 (кал/см³)^{0.5} [13].

Параметр растворимости ПФО рассчитывался на основании уравнения Смолла:

$$\delta_{\text{п}} = \frac{\rho_{\text{п}} \sum \gamma_i}{M_0}, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{п}}$ – плотность полимера, $\sum \gamma_i$ – сумма мольных констант взаимодействия атомных группировок, входящих в элементарное звено; M_0 – молекулярная масса мономерного звена.

Значения констант взаимодействия атомных группировок взяты из [13].

Параметры растворимости растворителей и нерастворителей рассчитаны с помощью уравнения

$$\delta_p = \left[\frac{(L_e - RT)}{V_M} \right]^{0.5}, \quad (2)$$

где L_e – скрытая теплота парообразования, V_M – мольный объем.

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Как видно из представленных данных все растворители, для которых проведены расчеты, теоретически могли обеспечить самопроизвольное растворение ПФО, так как их параметры растворимости укладываются в диапазон 10.8 ± 2 (кал/см³)^{0.5}.

Для ХФ был проведен теоретический расчет коэффициента диффузии в воздух по уравнению (3) [14]. В качестве приближения, приемлемого для технических расчетов, рассматривалась модель ХФ₁ – азот₂.

$$D_{12} = 0.001858T^{3/2}[(M_1 + M_2)/M_1M_2]^{1/2}/P\sigma_{12}^2\Omega_D, \quad (3)$$

где D_{12} – коэффициент диффузии, см²/с;

σ_{12} – характеристическое расстояние, А;

Ω_D – интеграл столкновений для диффузии, безразмерный;

M_i – молекулярные массы компонентов;

P – давление, атм;

T – температура, К.

Для рассмотренной системы было получено следующее значение коэффициента диффузии:

$$D_{12} = 0.249 \text{ см}^2/\text{с}.$$

Расчет коэффициентов диффузии растворителя в нерастворитель проведен на основе корреляции Шайбеля [14] по уравнению

$$D_{12}^0 = \frac{KT}{\mu_2 V_1^{1/3}}; \quad K = 8.2 \times 10^{-8} \left[1 + \left(\frac{3V_2}{V_1} \right)^{2/3} \right], \quad (4)$$

где D_{12}^0 – коэффициент взаимной диффузии растворителя₁ в нерастворитель₂, см²/с;

μ_2 – вязкость нерастворителя, сПз;

V_i – мольный объем жидкости при нормальной температуре кипения.

Таблица 3. Коэффициент диффузии растворителя полимерного раствора в нерастворитель (коагулянт) при 25°C

№	Растворитель ₁		Нерастворитель ₂ , НР2		D_{12}^0 , см ² /с
1	Хлороформ	CHCl ₃	Метанол	CH ₃ OH	2.1×10^{-5}
			Этанол	C ₂ H ₅ OH	1.3×10^{-5}
			Этиленгликоль	C ₂ H ₂ (OH) ₂	1.1×10^{-5}
			Глицерин	C ₃ H ₅ (OH) ₃	5.2×10^{-6}
2	Трихлорэтилен	C ₂ HCl ₃	Метанол	CH ₃ OH	1.9×10^{-5}
			Этанол	C ₂ H ₅ OH	1.1×10^{-5}
			Этиленгликоль	C ₂ H ₂ (OH) ₂	1.0×10^{-5}
			Глицерин	C ₃ H ₅ (OH) ₃	4.7×10^{-6}
3	N-метилпирроли- дон	C ₃ H ₉ NO	Вода	H ₂ O	8.7×10^{-6}
			Метанол	CH ₃ OH	16.2×10^{-6}
			Этанол	C ₂ H ₅ OH	8.5×10^{-6}
			Глицерин	C ₃ H ₅ (OH) ₃	0.02×10^{-6}

Результаты расчетов коэффициентов диффузии растворителя в вещество коагуляционной ванны по уравнению (4) представлены в табл. 3.

2.4. Измерение газопроницаемости полволоконных мембран

Газопроницаемость (P/l) полволоконных мембран определяли по объемному расходу пермеата при постоянном трансмембранном давлении и измеряли в единицах [м³(н.у.) м⁻² с⁻¹ кПа⁻¹].

Расчет газопроницаемости мембран проводился по уравнению

$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{pF}, \quad (5)$$

где

P – коэффициент газопроницаемости мембраны, м³(н.у.) м/(м² с кПа);

l – толщина мембраны, м;

Q – объемный расход пермеата, м³(н.у.)/с;

p – трансмембранное давление, кПа;

F – площадь поверхности мембраны, м².

Селективность (α) определяли по проницаемости индивидуальных компонентов:

$$\alpha(O_2/N_2) = \frac{P/l(O_2)}{P/l(N_2)}. \quad (6)$$

Для измерения газовой проницаемости собирали мембранные элементы из 20–30 полых волокон длиной 0.2–0.3 м. Газ подавали с наружной поверхности полых волокон, величину трансмембранного давления варьировали в диапазоне 0.3–1.0 МПа.

При расчетах точности измерений был использован эмпирический стандарт [15]:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (7)$$

где

n – количество независимых равнозначных измерений;

x_i – результат измерения без грубых и систематических ошибок;

\bar{x} – среднее арифметическое значение результатов измерений.

При этом доверительная оценка принимает вид:

$$|a - \bar{x}| < t(P; k) \frac{S}{\sqrt{n}}; \quad k = n - 1, \quad (8)$$

где множитель t (коэффициент Стьюдента) зависит как от доверительной вероятности P , так и от числа измерений n ($k = n - 1$ – число степеней свободы). Распределение Стьюдента, то есть функция $t = t(P; k)$ табулирована [15].

Средняя ошибка в определении потока газа при заданной надежности 95% составила 10%, а селективности – 11%. При уменьшении надежности до 90% ошибка уменьшается соответственно до 8 и 10%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Практический подбор растворителя и нерастворителя (осадителя)

Сравнение коэффициентов диффузии нерастворителей в окружающую технологическую среду показывает, что в случае использования летучих растворителей их удаление с поверхности полимерного раствора в воздух будет происходить

Таблица 4. Сепарационные и газотранспортные характеристики мембран с использованием ТХЭ в качестве растворителя

№ образца	Время пребывания на воздухе*, с	Проницаемость по O ₂ , (м ³ (н.у.) м ⁻² с ⁻¹ кПа) × 10 ⁹	Селективность
1.1	0.36	65.0 ± 6.6	4.80 ± 0.53
1.2	0.36	87.0 ± 8.8	4.80 ± 0.53
1.3	0.36	60.0 ± 6.0	4.70 ± 0.52
2.1	0.18	208.0 ± 20.8	4.70 ± 0.52
2.2	0.18	187.0 ± 18.7	4.60 ± 0.51
2.3	0.18	206.0 ± 20.6	4.60 ± 0.51
3.1	0.04	310.0 ± 31.0	4.50 ± 0.50
3.2	0.04	326.0 ± 32.6	4.70 ± 0.52
3.3	0.04	296.0 ± 29.6	4.70 ± 0.52
4.1	0.02	3720 ± 373	1.00 ± 0.11
4.2	0.02	3890 ± 389	1.00 ± 0.11

* – время пребывания на воздухе рассчитывали из величин, которые было можно измерить: h – высота воздушного промежутка, линейная производительность установки по волокну 10 м/мин.

значительно быстрее, чем в случае мокрого осаждения: значение коэффициента диффузии хлороформа в воздухе на 4–5 порядков выше этого параметра в жидкости. В общем случае более низкое значение этого коэффициента диффузии упрощает процесс регулировки параметров формирования мембраны.

Для приготовления газоразделительной мембраны с необходимыми характеристиками было исследовано несколько различных параметров и режимов формования.

Для всех формовочных режимов использовался ПР следующего состава: ПФО – 22%, Растворитель – 71%, Нерастворитель – 7%. Нерастворитель добавляли для приближения состава формовочного раствора к бинадали, с целью уменьшения времени доступного для роста фаз в ПР растворе золь2.

В качестве растворителей для приготовления ПР были использованы: N-МП, ТХЭ и ХЛФ.

1) Для получения первого образца мембран в качестве растворителя использовался N-МП ($t_{\text{кип}} = 206^\circ\text{C}$). В этом случае имеется возможность использования, в качестве реагента внутренней и внешней коагуляционной ванны, воды, что является значительным преимуществом перед другими нерастворителями.

Однако, в ходе предварительных экспериментов было установлено, что температура, при которой была возможность получить раствор нужной концентрации полимера, составляла выше 85°C . Это существенным образом осложняло процесс формирования, так как формовочная установка не была рассчитана на данный уровень температур,

и полимер, кристаллизуясь на более холодных стенках фильеры, постоянно блокировал подачу ПР.

2) Для получения второго образца волокна растворителем выступал использовался ТХЭ ($t_{\text{кип}} = 86.7^\circ\text{C}$). В этом случае ПР готовили при 50°C . При использовании этанола в качестве НР1, были сформованы мембраны при разном времени пребывания волокна в воздушном промежутке h . Результаты измерения сепарационных и газотранспортных характеристик, полученных образцов представлены в табл. 4.

Как видно из представленных данных, для мембран 1.1–3.3 селективность, независимо от времени пребывания на воздухе, оставалась одинаковой в пределах погрешности измерения, т.е. с наружной стороны волокна концентрация полимера увеличивалась настолько, что гарантированно образовывался плотный бездефектный селективный слой.

По мере уменьшения времени пребывания на воздухе, уменьшается эффективная толщина селективного слоя, что приводит к росту газопропускности мембраны. Однако, при сокращении времени пребывания на воздухе менее 0.04 с (высота воздушного промежутка – 6.5 мм), мембрана полностью теряет селективность, а ее проницаемость резко увеличивается. Данное явление можно описать следующим образом: экструдированный из фильеры ПР сразу попадает в среду насыщенных паров НР1, вследствие чего с внешней стороны волокна индуцируется процесс мгновенного фазового распада и образование плотного селективного слоя не происходит.

Таким образом метод сухо-мокрого формования при использовании летучего растворителя

Таблица 5. Сепарационные и газотранспортные характеристики мембран с использованием ХЛФ в качестве растворителя

№ образца	Время пребывания на воздухе, с	Проницаемость по O ₂ , (м ³ (н.у.) м ⁻² с ⁻¹ кПа) × 10 ⁹	Селективность
5.1	0.36	250.0 ± 24.9	4.90 ± 0.54
5.2	0.36	260.0 ± 25.7	4.60 ± 0.51
5.3	0.36	236.0 ± 23.6	4.70 ± 0.52
6.1	0.18	370.0 ± 37.0	4.70 ± 0.52
6.2	0.18	373.0 ± 37.97	4.60 ± 0.51
6.3	0.18	387.0 ± 38.7	4.60 ± 0.51
7.1	0.04	502.0 ± 50.2	4.70 ± 0.51
7.2	0.04	532.0 ± 53.9	4.20 ± 0.46
7.3	0.04	510.0 ± 51.0	4.70 ± 0.52
7.4	0.04	463.0 ± 46.3	4.80 ± 0.53

Таблица 6. Сепарационные и газотранспортные характеристики мембран, полученных с пребыванием на воздухе 0.04 с при различных внутренних нерастворителях

№ образца	Внутренний нерастворитель НР1	Проницаемость по O ₂ , (м ³ (н.у.) м ⁻² с ⁻¹ кПа) × 10 ⁹	Селективность
7.1	Этанол	502.0 ± 50.2	4.70 ± 0.52
7.2	Этанол	532.0 ± 53.2	4.20 ± 0.46
7.3	Этанол	510.0 ± 51.0	4.70 ± 0.52
7.4	Этанол	463.0 ± 46.3	4.80 ± 0.53
8.1	Метанол	614.0 ± 61.4	4.70 ± 0.52
8.2	Метанол	548.0 ± 54.8	4.40 ± 0.48
8.3	Метанол	570.0 ± 57.0	4.80 ± 0.53
8.4	Метанол	589.0 ± 59.0	4.50 ± 0.50

имеет определенные ограничения в плане повышения проницаемости мембраны путем сокращения времени пребывания в воздушном промежутке.

3) Для получения следующего образца в качестве растворителя был использован ХЛФ с $t_{кип} = 61.2^{\circ}\text{C}$. Рабочий раствор также готовился при 50°C . Мембраны были изготовлены при условиях, идентичных условиям формования в случае использования ТХЭ. Результаты измерения сепарационных и газотранспортных характеристик представлены в табл. 5.

Характер зависимостей аналогичен случаю с ТХЭ, однако абсолютные значения проницаемости для ХЛФ выше, чем для ТХЭ. В соответствии с принятой моделью формирования структуры мембраны, в силу более низкого значения коэффициента диффузии растворителя (ТХЭ) в этанол (НР1), формирование структуры мембраны от центра к периферии занимает больше времени, чем в случае ХЛФ. Это приводит к формированию более совершенных плотных структур, что, в конечном итоге, ухудшает взаимосвязь между по-

рами в слое – подложке и увеличивает сопротивление диффузии газа через стенку мембраны.

Таким образом для дальнейших экспериментов в качестве базового растворителя был выбран ХЛФ. В качестве внутреннего нерастворителя НР1, для формирования высокопористой подложки мембраны, рассматривались этанол и метанол. По данным табл. 4 коэффициенты диффузии ХЛФ в рассматриваемые нерастворители составляют

$$D_{12}^0 (\text{ХЛФ–этанол}) = 1.3 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_{12}^0 (\text{ХЛФ–метанол}) = 2.1 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Очевидно, что диффузия хлороформа в метанол протекает быстрее, следовательно, метанол является более “жестким” нерастворителем для выбранной системы.

Сепарационные и газотранспортные характеристики мембран, сформированных при различных внутренних нерастворителях приведены в табл. 6.

Чтобы оценить влияние внутреннего нерастворителя на проницаемость мембраны, оба режима формования были идентичны – в качестве

Таблица 7. Сепарационные и газотранспортные характеристики мембран, полученных при различном составе внешней коагуляционной ванны. Время контакта с внешней ванной 1.2 с

№ образца	Внешняя ванна	Проницаемость по O ₂ , (м ³ (н.у.) м ⁻² с ⁻¹ кПа) × 10 ⁹	Селективность
9.1	Глицерин	4630 ± 462	1.00 ± 0.11
9.2	Глицерин	6590 ± 659	0.90 ± 0.01
10.1	Этиленгликоль	5580 ± 558	1.00 ± 0.11
10.2	Этиленгликоль	5350 ± 535	1.00 ± 0.11
11.1	Этанол	581 ± 58	5.20 ± 0.57
11.2	Этанол	896 ± 90	4.80 ± 0.53
11.3	Этанол	768 ± 77	4.80 ± 0.53
11.4	Этанол	842 ± 84	4.90 ± 0.54

растворителя в ПР использовался ХЛФ, время пребывания на воздухе было минимальным допустимым. Видно, что при использовании метанола, проницаемость волокна была выше, нежели в случае этанола. Это объясняется более интенсивным взаимодействием хлороформа с метанолом, по сравнению этанолом, что приводит к более быстрому переходу золя в гель, который фиксирует образование открытой микропористой структуры [11].

3.2. Подбор состава внешней коагуляционной ванны

Как указывалось выше, при уменьшении высоты воздушного промежутка ниже 6.5 мм управлять процесс формования мембраны не удастся. Исходя из принятой модели формирования асимметричной структуры мембраны, был рассмотрен вариант мокрого формования с использованием внешней ванны с подбором соответствующих нерастворителей, в которых величина коэффициента диффузии ХЛФ меньше, чем величина коэффициента диффузии ХЛФ в воздухе.

Для внешней ванны были испытаны три варианта жидкости внешней ванны: глицерин, этиленгликоль и этанол. Как следует из результатов расчетов табл. 2, также из расчета коэффициента диффузии ХЛФ в воздухе:

$$D_{12}^0 (\text{ХЛФ—этанол}) = 1.3 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_{12}^0 (\text{ХЛФ—этиленгликоль}) = 1.1 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_{12}^0 (\text{ХЛФ—глицерин}) = 5.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_{12} (\text{ХЛФ—азот}) = 0.249 \text{ см}^2/\text{с}.$$

Коэффициент диффузии растворителя в воздухе и в нерастворителе отличается на несколько порядков, что указывает на очевидный механизм управления толщиной селективного слоя мембраны: при использовании мокрого способа формования скорость увеличения концентрации по-

лимера на поверхности полого волокна будет существенно ниже. С этой точки зрения ожидалось, что лучшие результаты должны быть получены для глицерина.

Для полученных образцов волокон были также измерены сепарационные и газотранспортные характеристики – табл. 7.

Как следует из представленных данных, вопреки ожиданиям, глицерин и этиленгликоль не сработали – зафиксирована полная потеря селективности. Предполагается, что это вызвано появлением механических проникающих дефектов в селективном слое мембраны из-за высокой плотности внешних нерастворителей, что в процессе стекания этих реагентов по внешней поверхности мембраны приводит к образованию мелких разрывов.

В случае использования этанола получена селективная мембрана, причем с более высокой проницаемостью по кислороду, по сравнению с тем, что было получено, при прочих равных условиях, для сухо-мокрого формования.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние на свойства мембраны типа растворителя, составов внешней и внутренней ванны, а также температуры ПР и времени пребывания волокна во внешней ванне. В рамках данного исследования лучшим растворителем является хлороформ. Показано, что с этим растворителем в процессе “сухо-мокрого” формования оптимальная величина времени пребывания волокна на воздухе составляет 0.04 с. При этом во всех случаях достигается селективность, которая соответствует собственной селективности полимера для пары газов кислород–азот. В качестве внутреннего нерастворителя был выбран метанол: как более “жесткий” нерастворитель для данной полимерной системы он обеспечивал более открытую пористую структуру с внутренней

поверхности полого волокна. Для варианта сухо-мокрого формования лучший результата по суммарному показателю селективность – проницаемость кислорода составил 4.80 ± 0.51 и $(580 \pm 60) \times 10^{-9}$ ($\text{м}^3(\text{н.у.}) \text{м}^{-2} \text{с}^{-1} \text{кПа}$). Лучший результат по суммарному показателю селективность-проницаемость составил 4.93 ± 0.54 (760 ± 77) $\times 10^{-9}$ ($\text{м}^3(\text{н.у.}) \text{м}^{-2} \text{с}^{-1} \text{кПа}$) получен в случае “мокрого” формования при использовании этанола в качестве жидкости внешней коагуляционной ванны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В.В., Мчедlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 67.
2. Baker R.W. Membrane technology and applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2012. 545 с.
3. Smid J., Albers J.H.M., Kusters A.P.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 64. P. 121.
4. Иванов М.В., Варезкин А.В. // Успехи химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX. № 6. С. 53.
5. Майборода А.Б., Петров Д.В., Кичик В.А., Стариков Е.Н. // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 10. № 6. С. 373.
6. Ivanov M.A., Dibrov G.A., Loyko A.V., Varezhkin A.V., Kagramanov G.G. // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. P. 316.
7. Бельдюкевич А.В., Плиско Т.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 113.
8. Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 6. С. 373.
9. Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes / Ed. by Chowdhury G., Kruczek V., Matsuura T. N.Y.: Springer N.Y., 2001. 224 p.
10. Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Левин И.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А., Белов Н.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 3.
11. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 514 с.
12. Khayet M., Matsuura T. Membrane distillation principles and applications. Amsterdam: Elsevier, 2011. 478 p.
13. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. М.: Химия, 1996. 432 с.
14. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
15. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. М.: Наука, 1971. 192 с.

Practical Manufacturing of Asymmetric Hollow Fiber Membranes for Gas Separation Made of Poly(2,6-dimethylphenyleneoxide-1,4)

A. V. Varezhkin*

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*e-mail: ale-varezhkin@yandex.ru

The regularities of manufacturing of hollow fiber membranes made of poly(2,6-dimethylphenylene oxide-1,4) for gas separation were studied. The phase inversion method was used to manufacture the membranes. The dependence of the separation characteristics of the membrane on such spinning parameters as the type of solvent, the exposure time of the polymer solution in the “air” gap, and the type of non-solvents (coagulants) has been studied. The characteristics of the membrane were obtained by determining their gas permeability. It is shown that higher separation and gas transport characteristics of the PPO membrane are obtained using the wet spinning method. An intrinsic selectivity of 4.8 ± 0.4 was obtained at a specific oxygen permeability (20°C) – (P/l) 790 ± 82 [m^3 (s.t.p.) $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{kPa}$] for oxygen–nitrogen system. The developed membranes are promising for use in case for producing nitrogen and oxygen-enriched air.

Keywords: poly(2,6-dimethylphenylene oxide-1,4), asymmetric hollow fiber membranes, gas separation

УДК 66.071.6

МЕТОД ЖИДКОФАЗНОГО ФТОРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ O₂/N₂

© 2023 г. Д. А. Сырцова^а, *, А. Ю. Алентьев^а, С. В. Чирков^а, Д. А. Безгин^а,
Р. Ю. Никифоров^а, И. С. Левин^а, Н. А. Белов^а

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

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

Поступила в редакцию 16.08.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

В работе проведена односторонняя модификация гомогенных полимерных пленок из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), поли(2,6-диметилфениленоксида-1,4) (ПФО) и полибензодиоксана (PIM-1) методом жидкофазного фторирования фтор-азотной смесью в перфтордекалине. Время фторирования составляло от 10 до 60 мин. Для образцов ПФО методом рентгенофазового анализа показано, что исходные образцы включают, помимо аморфной, β-нанокристаллическую фазу (48%) и установлено, что фторирование не оказывает существенного влияния на степень кристалличности исследуемых пленок. Изучено влияние времени фторирования на эффективные коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости кислорода и азота. Установлено, что модификация приводит к снижению как эффективных коэффициентов диффузии, так и эффективных коэффициентов растворимости газов, при этом результирующий рост селективности проницаемости составил от 30% для ПВТМС до увеличения в 2 раза в случае ПФО и PIM-1. Установлено, что такое улучшение показателей по селективности проницаемости достигается преимущественно за счет увеличения селективности растворимости. Получены значения эффективных коэффициентов проницаемости газов для смеси O₂/N₂. Найдено, что достигнутые значения факторов разделения для модифицированных образцов близки к идеальной селективности пленок. Полученные результаты демонстрируют возможности эффективного применения данного метода не только для модификации гомогенных полимерных пленок исследуемых полимеров, но и мембран с селективным непористым слоем на их основе.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, полимерные мембраны, жидкофазное фторирование, модификация мембран

DOI: 10.31857/S2218117223010066, **EDN:** HISSUE

ВВЕДЕНИЕ

Задача разделения компонентов воздуха, и в первую очередь, разделение смеси кислород/азот, была одной из первых задач, при решении которых мембранные процессы успешно зарекомендовали себя еще в 80-х гг. 20 в. как конкурентные традиционным разделительным методам, например, адсорбционному, абсорбционному и криогенному [1]. Были разработаны промышленные полимерные мембраны с непористым селективным слоем, например, асимметричная плоская мембрана из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) (ИНХС РАН, НПО “Кусково”, СССР), полволоконная мембрана на основе полиимида Uiplex-R (Ube Industries Япония), полволоконная мембрана из полиметилпентена (ПМП) (Dow Chemicals, Япония), композиционная полволоконная мембрана на основе полисульфона Monsanto (США) и др.,

обеспечивающие требуемые в то время показатели. На сегодняшний день мембранная технология в случае многотоннажного производства по-прежнему во многом уступает криогенному методу и короткоциклового адсорбции (КЦА), однако проведенные технико-экономические расчеты [2] показывают, что для малотоннажных процессов, например, медицины, самолётостроения и др. именно применение мембран оказывается наиболее эффективным. Отметим, при разделении компонентов воздуха коммерческий интерес представляет как получение смесей, обогащенных кислородом, так и смесей, содержащих преимущественно азот [1–3]. Список современных коммерческих мембран для решения таких задач достаточно широк (табл. 1), но при этом необходимость дальнейшего роста экономической эффективности стимулирует как поиск новых мембранных материа-

Таблица 1. Современные мембраны для разделения компонентов воздуха

Мембрана	Полимер	Производитель	Тип мембраны	Ссылки
SEPAREL	Полиметилпентен	DIC Corp	ПВ, АС	[4]
Generon	Тетрабромполикарбонат	Generon	ПВ, АС	[5]
Parker	Полифениленоксид	Parker-Hannifin	ПВ	[6]
Seruran	Полиимид P84	Evonik	ПВ	[7]
Upilex-R	Полиимид BPDA-pp'ODA	Ube	ПВ	[8]
AF2400	Teflon AF2400	Biogeneral	ПВ, АС	[9]
PRIZM	Полисульфон	Air products	ПВ	[10]

ПВ – полое волокно, АС – асимметричная плоская мембрана.

Таблица 2. Газотранспортные и разделительные свойства мембран и мембранных материалов на основе различных полимеров для разделения компонентов воздуха

Полимер	Коэффициент проницаемости, Баррер*	Селективность O ₂ /N ₂	Ссылки
ПСФ	1.1	6.2	[11]
ПИ(Matrimid)	1.95	6.5	[12]
ПИ(Matrimid 5218)	1.5	6.6	[13]
РIM-1	580	3.2	[14]
РIM-1	1300	2.7	[3]
ПМП	32.3	3.8	[15]
ПВТМС	30	4.0	[16]
ПФО	15.1	4.5	[17]
ПФО	17	3.8	[18]
ПФО с 20% SBS	18.5	3.80	[19]
ПИ 6FDA/BATFM	27.1	3.80	[20]
ПИ 6FDA/PPDA/CF3	30	4.30	[21]
ПФО с 1.0% H40	32.2	14.60	[22]
Углеродная мембрана на основе ПИ	812.0	7.50	[23]
Полимер	Проницаемость, GPU**	Селективность O ₂ /N ₂	Ссылки
ПК	36.0	5.3 –	[24]
ПИ (6FDA-IPDA)	65.0	6.3	[24]
ПИ(6FDA-6FAP)	794	5.3	[25]
ПЭС	9.3	5.8	[26]
ПСФ	7.8–21.6	5.4–6.7	[27]
ПСФ	6.9	7.3	[28]

ПСФ – полисульфон, ПИ – полиимид, ПМП – полиметилпентен, ПВТМС – поливинилтриметилсилан, ПФО – полифениленоксид, ПК – поликарбонат, ПЭС – полиэфирсульфон.

* 1 Баррер = 1×10^{-10} см³ (н.у.) см/см² с см рт. ст.

** 1 GPU = 1×10^{-6} см³ (н.у.) / см² с см рт. ст.

лов (полимерных, неорганических, материалов со смешанными матрицами [2]), так и использование различных методов модификации существующих полимеров и полимерных мембран, позволяющих улучшить их показатели для газоразделительных процессов.

Одним из наиболее перспективных направлений модификации полимеров является обработка поверхности, позволяющая изменять такие свойства поверхностного и приповерхностных слоев, как, например, гидрофильность поверхности, плотность полимерной матрицы, газопроницаемость,

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

Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Fityk [51]: вычитали фон, затем дифрактограмму методом деконволюции аппроксимировали суммой семи гауссовских пиков, два из которых (с угловыми положениями около 14 и 23 град), согласно работе [52] относили к аморфной фазе при расчете степени кристалличности. Идентификацию кристаллических пиков и индексов Миллера hkl проводили в соответствии с данными работы [53]. По угловому положению кристаллического пика 2θ по формуле Вульфа–Брэгга

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

вычисляли межплоскостные расстояния d_{hkl} . Степень кристалличности C_I образцов рассчитывали согласно методу Руланда [54] по формуле

$$C_I = \frac{A_{cr}}{A_{sum}}, \quad (2)$$

где A_{cr} – сумма интегральных интенсивностей (площадей) пиков, соответствующих кристаллической фазе, A_{sum} – суммарная площадь всех пиков, которыми аппроксимировали дифрактограмму.

Размер кристаллитов D_{hkl} вдоль кристаллографического направления hkl для каждого кристаллического пика оценивали по формуле Шеррера (Scherrer equation):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta_{hkl}}, \quad (3)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, $K = 0.94$ – постоянная Шеррера для сферических частиц, $FWHM$ – ширина на полувысоте пика с угловым положением $2\theta_{hkl}$.

Методика жидкофазного фторирования

В работе проводили одностороннюю поверхностную модификацию полимерных пленок методом жидкофазного фторирования. Схема реактора представлена на рис. 2. Предварительно полимерную пленку для сравнения (холостой опыт) готовили в реакторе 1 без применения фторирующей смеси. Для этого, в держатель для мембран 2 устанавливали пленку 3, закрепляли держатель в реакторе, в котором уже находился перфтордекалин (ПФД). В течение 30 мин перемешивали ПФД с помощью магнитной мешалки 4. Таким образом, поверхностный слой пленки насыщался ПФД. По истечении 30 мин держатель мембраны извлекали из стакана и доставали пленку. Остатки ПФД на поверхности пленки аккуратно стряхивали, а затем пленку размещали между двух дисков из фильтровальной бумаги.

Поверхностное фторирование проводили по следующей методике: через фторопластовый стакан с налитым ПФД в течение 60 мин барботировали смесь газов: 10% фтора и 90% азота с расходом смеси 0.5 мл/с. Данный расход устанавливали с помощью расходомера. Включали магнитную мешалку и, по истечению заданного времени, закрывали подачу газовой смеси. Далее приступали к обработке мембран в ПФД, насыщенным фтором. Образец помещали в держатель и устанавливали его в реактор с ПФД таким образом, что поверхностное жидкофазное фторирование проходило с одной стороны. Для предотвращения попадания фторирующей смеси на обратную сторону пленки, необрабатываемую сторону образца закрывали специальным зажимом из тефлона. Включали подачу фторазотной смеси в реактор и одновременно начинали перемешивание жидкой фазы. Расход газа составлял 0.5 мл/с, температура реактора – 20–21 °С. Через 15 мин обработки закрывали подачу газа и выключали магнитную мешалку. Образец из реактора просушивали с помощью фильтровальной бумаги. Эксперимент по поверхностному фторированию фтор-азотной смесью проводили в течение 10, 15, 30, 45 и 60 мин. Далее все образцы размещали в эксикаторе и вакуумировали в течение 15 мин.

Методика измерения параметров газопроницаемости

Эффективные коэффициенты проницаемости P [см^3 (н.у.) $\text{см}/\text{см}^2$ с см рт. ст.] и диффузии D [$\text{см}^2/\text{с}$] для He , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 (чистота 99.99%) определяли на барометрической установке “Баротрон” (рис. 3) при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Давление над мембраной варьировали в интервале 1–3 бар, давление под мембраной не превышало ~ 16 мбар. В ходе эксперимента мембрану герметично закрепляли в мембранной ячейке 5. С

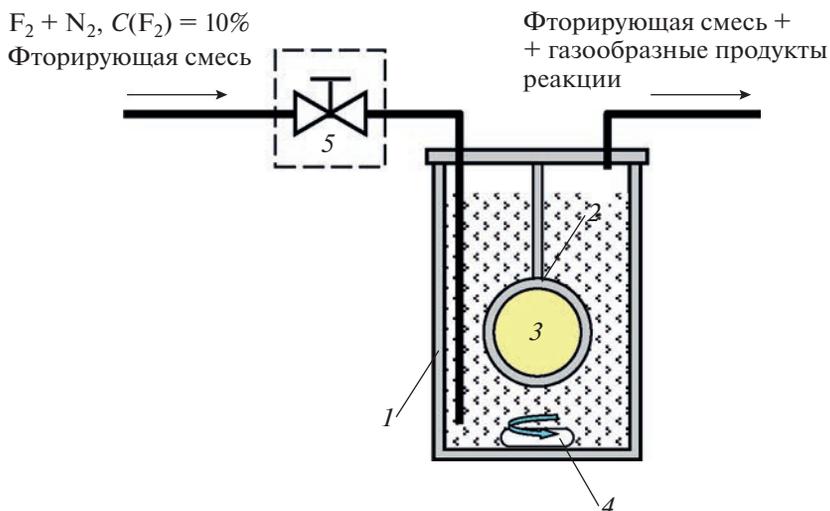


Рис. 2. Принципиальная схема установки для поверхностного фторирования полимерных пленок и мембран: 1 – фторопластовый стакан (реактор); 2 – держатель для мембран; 3 – полимерная пленка; 4 – якорь магнитной мешалки; 5 – регулятор расхода фтор-азотной смеси.

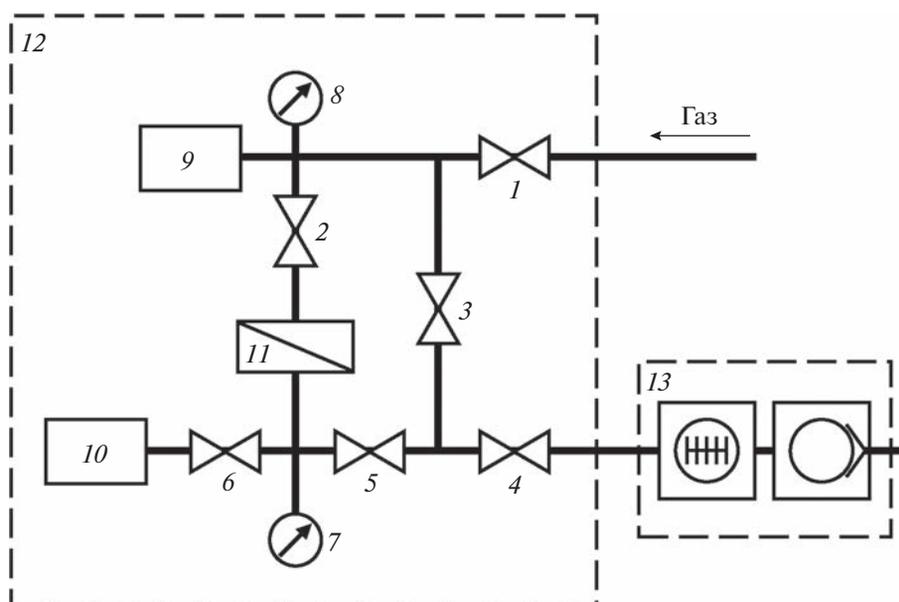


Рис. 3. Принципиальная схема барометрической установки Баротрон: 1–6 – клапаны; 7, 8 – датчики давления; 9, 10 – емкости с калиброванными объемами; 11 – мембранная ячейка; 12 – воздушный термостат; 13 – система вакуумирования.

помощью турбомолекулярного и форвакуумного мембранного насосов 13 подмембранное и надмембранное пространство откачивали до давления 10^{-2} мбар. Затем с помощью датчиков давления проводили определение фонового сигнала изменения давления за время t в калиброванном объеме 9, который регистрировали с помощью АЦП. После этого в надмембранное пространство ячейки подавали исследуемый газ и определяли $\Delta p/\Delta t$ для исследуемого газа. Измерение стационарного

потока через полимерную пленку осуществляли при временах $(4-6) \times \theta$, где θ – время запаздывания. Значение эффективного коэффициента проницаемости при н.у. рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{Vl}{St\Delta p} = \frac{\Delta p V_k T_0 / (T_0 + T)}{\Delta t p_{atm}} \frac{l}{S(p_f - p_p)}, \quad (4)$$

где l – толщина исследуемой пленки; $\Delta p/\Delta t$ – тангенс угла наклона интегральной кривой; S –

рабочая площадь мембраны; V_k – калиброванный объем; p_f и p_p – давление над и под мембраной, соответственно; T – температура ячейки.

Для расчета эффективного коэффициента диффузии использовали метод Дейнеса–Баррера:

$$D = \frac{l^2}{6\theta}, \quad (5)$$

где θ – время запаздывания, с. Эффективные коэффициенты растворимости газов S [см³/см³ см рт. ст.] рассчитывали как P/D .

Селективность проницаемости, диффузии и растворимости газов определяли как:

$$\alpha = P_i/P_j, \quad (6a)$$

$$\alpha^D = D_i/D_j, \quad (6b)$$

$$\alpha^S = S_i/S_j, \quad (6c)$$

где $P_i, P_j, D_i, D_j, S_i, S_j$ – коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости i -го и j -го газов, соответственно.

Измерения газоразделительных свойств мембран для смеси O₂/N₂ состава 30/70 об. % проводили при $t = 22–23^\circ\text{C}$ с возможностью определения их концентрации в потоке ретентата и пермеата дифференциальным методом на газоразделительной установке с хроматографическим детектированием [55]. В качестве газа-носителя использовали He.

Коэффициент проницаемости компонента A в смеси находили по формуле:

$$P_A = \frac{l}{\Delta p} \frac{273 \text{ K}}{TS} \frac{p_{\text{атм}}}{76} \left(\omega_A \frac{\Delta V}{\Delta t} \right), \quad (7)$$

где P_A – коэффициент газопроницаемости [см³ (н.у.) см/см² с см рт. ст.]; l – толщина селективного слоя [см]; Δp – разность давлений пермеата и ретентата [см рт. ст.]; T – температура ячейки [K]; S – рабочая площадь поверхности мембраны [см²]; $p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление [см рт. ст.]; ω_A – мольная доля компонента A в пермеате; $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ – объемная скорость пермеата [см³/с].

Фактор разделения f рассчитывали следующим образом:

$$f = \frac{Y_{H_2}/Y_{C_x}}{X_{H_2}/X_{C_x}}, \quad (8)$$

где Y_{H_2}/Y_{C_x} – отношение концентраций газов C_x в пермеате, X_{H_2}/X_{C_x} – отношение их концентраций в ретентате.

Относительная погрешность определения коэффициентов проницаемости составляла 5–7%, коэффициентов диффузии – 10%.

Таблица 3. Угловые положения дифракционных максимумов 2θ , межплоскостные расстояния d_{hkl} , относительные интенсивности дифракционных максимумов I_{hkl} , размеры кристаллитов D_{hkl} и степени кристалличности C_1 для исходной и фторированных пленок ПФО

Время фторирования, мин	0 (исходная)	30	60
hkl	2θ , град		
100	5.2	5.2	4.9
010	8.0	7.6	7.7
210	13.1	12.7	12.8
001	17.5	17.4	17.1
301	22.4	21.8	21.9
hkl	d_{hkl} , Å		
100	17.1	17.1	18.1
010	11.1	11.6	11.6
210	6.8	6.9	6.9
001	5.1	5.1	5.1
301	4.0	4.1	4.1
hkl	I_{hkl} , %		
100	2.3	1.7	0.1
010	9.8	13.4	8.8
210	18.2	19.1	17.9
001	3.7	7.1	10.3
301	13.6	12.8	14.5
hkl	D_{hkl} , nm		
100	6.9	7.9	23.9
010	4.2	4.1	4.5
210	3.4	3.3	3.4
001	3.2	2.6	2.0
301	1.6	2.0	1.8
C_1 , %	48	54	52

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние модификации на степень кристалличности пленок ПФО

Типичные дифрактограммы исходных и модифицированных образцов пленок ПФО представлены на рис. 4. В табл. 3 представлены значения индексов Миллера hkl в соответствии с данными работы [53], угловые положения “кристаллических” дифракционных максимумов 2θ , рассчитанные для них межплоскостные расстояния d_{hkl} , относительные интенсивности дифракционных максимумов I_{hkl} , размеры кристаллитов D_{hkl} , рассчитанные по формуле Шеррера, и степени кристалличности C_1 , рассчитанные для исследованных образцов.

Анализ полученных дифрактограмм показывает, что модификация пленок ПФО не приводит к изменению угловых положений дифракцион-

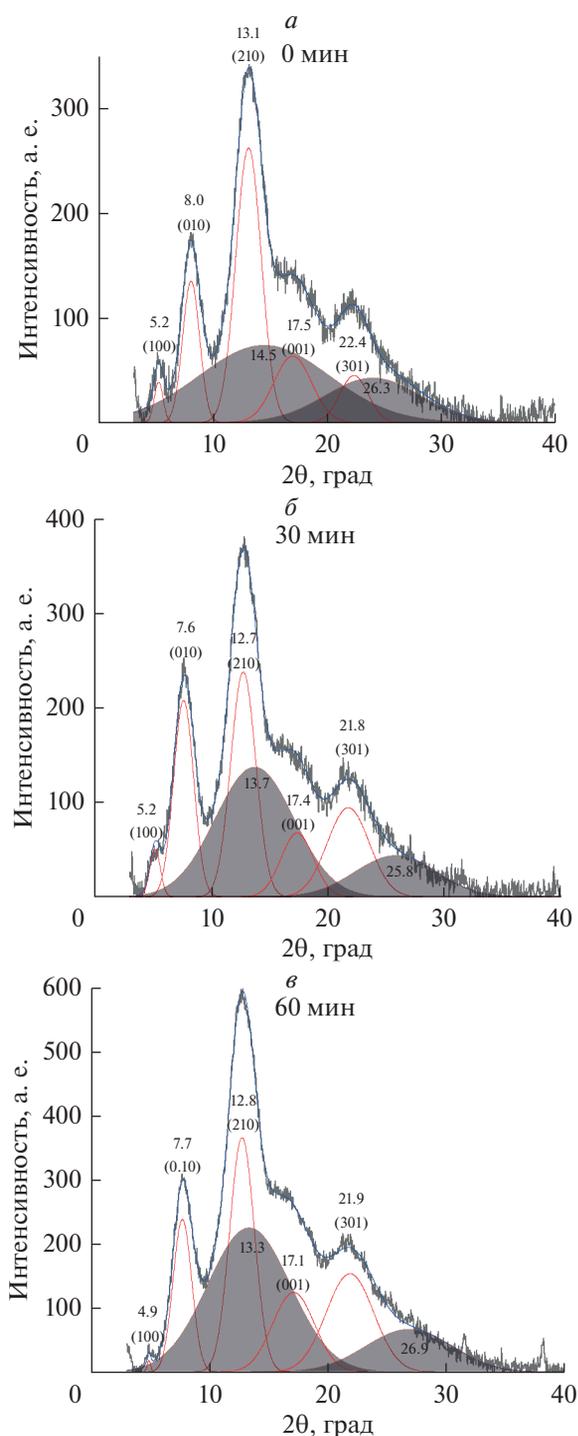


Рис. 4. Дифрактограммы (а) исходной (0 мин) и фторированных в течение (б) 30 мин и (в) 60 мин пленок ПФО.

ных максимумов и межплоскостных расстояний. Незначительные изменения относительных интенсивностей дифракционных максимумов и, соответственно, размеров кристаллитов не приводит к изменению степени кристалличности (табл. 3).

Так, средняя степень кристалличности исходных образцов пленок ПФО составила $48 \pm 2\%$, в то время как после фторирования степень кристалличности в пределах ошибки не изменилась и составила $51 \pm 3\%$.

Влияние модификации на химический состав приповерхностного слоя полимерных пленок

Химический состав приповерхностного слоя толщиной ~ 1 нм фторированных полимерных пленок изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для образцов, фторированных в течение 60 мин. Атомные концентрации элементов, представленные в табл. 4, для исходных полимерных пленок были близки их содержанию в мономерном звене полимеров: для ПФО отношение С : О соответствует 8.0 : 1.2; для ПВТМС отношение С : Si – 5.0 : 1.2; для РИМ-1 отношение С : О : N – 29 : 11 : 1.4. Присутствие малой концентрации атомов фтора в поверхностном слое пленки РИМ-1 может быть следствием остаточных концевых групп макроцепей, поскольку сомономером РИМ-1 является 1,4-дициано-2,3,5,6-тетрафторбензол.

Проведение жидкофазного фторирования в среде ПФД в течение 60 мин приводит во всех случаях к возрастанию содержания атомов фтора в химической структуре полимера до 20–27 ат. %. Фтор может входить в структуру полимерной цепи путем взаимодействия с функциональными группами полимерной цепи через замещение атомов водорода в алифатических и в ароматических структурах, насыщение конденсированных связей [47, 50, 56]. Уменьшение концентрации атомов Si и N в приповерхностном слое пленок ПВТМС и РИМ-1 после фторирования может быть связано с частичным разрывом связей С–Si, С–N. Ранее было показано, что простая эфирная связь С–О и одинарная С–С связь при условиях жидкофазного фторирования оказываются весьма стабильными [56, 57], что, вероятно, выполняется и в случае поверхностного фторирования исследуемых в работе полимерных пленок.

В предыдущих работах также было продемонстрировано, что процесс фторирования полимеров сопровождается их окислением, что приводит к появлению во фторированном слое кислородсодержащих групп [33, 35, 37, 39]. Аналогичные закономерности характерны и для жидкофазного фторирования исследуемых полимерных образцов: во всех случаях наблюдается увеличение концентрации атомов кислорода в приповерхностном слое полимерных пленок (табл. 4). Вероятными источниками кислорода в процессе фторирования могут выступать недостаточная очистка от кислорода и влаги, содержащихся в объеме ПФД, полимерной пленке и материалах установки, взаимодействие фтора с остаточной влагой и окси-

дами металлов в объеме установки с выделением кислорода, а также формированием долгоживущих радикалов во фторированном слое полимерной матрицы [58–60] и их последующим взаимодействием с кислородом воздуха. Таким образом, как правило, в ходе поверхностного фторирования образуются композиционные мембраны с тонким фторированным слоем. Ранее для случая жидкофазного фторирования полинонборнена и ацетата целлюлозы было показано, что химический состав обработанного материала изменяется от поверхности по толщине пленки, причем фторированный слой имел контраст, отличный от необработанного полимера, что позволило оценить глубину фторирования [57]. Однако особенностью изучаемых в текущей работе полимерных пленок является отсутствие контраста на микрофотографиях сканирующей электронной спектроскопии поперечного среза фторированных полимерных пленок. Более того, в случае ПВТМС и ПФО атомы фтора не детектировались методом энерго-дисперсионной спектроскопии. Это факт может быть следствием (а) либо низкой концентрации атомов фтора во всем объеме фторированного слоя, (б) либо высокой его концентрацией в узком интервале толщины фторированного слоя. В обоих случаях концентрация атомов фтора в локальном объеме образца, в котором происходит возбуждение атомов полимерных цепей рентгеновским излучением (“зона генерации”), оказывается недостаточной для детектирования. В случае РІМ-1 методом ЭДС поперечных срезов были получены профили концентрации атомов фтора от поверхности вдоль перпендикуляра по толщине пленки. Все полученные зависимости от времени обработки фтором были аппроксимированы следующим выражением:

$$C(F) = A \exp(Bt_F) L^{-Ct_F}, \quad (9)$$

где $C(F)$ – атомная концентрация фтора (ат. %), t_F – время фторирования (мин), L – глубина фторирования (мкм), A , B , C – константы, равные 0.4586, 0.0347 и 0.0125 соответственно. Анализ этой зависимости позволяет рассчитать глубину фторирования L_0 , в которой производная концентрации фтора равна нулю. При всех временах фторирования толщина фторированного слоя не превышала 16 мкм, что, по-видимому, может быть связано с глубиной проникновения ПФД в высокопроницаемую полимерную матрицу РІМ-1. Таким образом, оценка толщины фторированного слоя обработанной полимерной пленки сопровождается рядом экспериментальных трудностей, преодоление которых требует дополнительных исследований.

Таблица 4. Атомные концентрации (%) С, О, F, N и Si в приповерхностном слое исходных и фторированных полимеров ($t_{F_2} = 60$ мин)

Полимер	С	О	N	F	Si
ПФО (исходный)	87.2	12.7	–	0	–
ПФО (F ₂)	54.3	19.7	–	22.2	–
ПВТМС (исходный)	77.9	2.84	–	0	19.2
ПВТМС (F ₂)	49.9	17.9	–	26.9	3.67
РІМ-1 (исходный)	82.3	13.5	3.9	0.2	–
РІМ-1 (F ₂)	56.3	21.3	2.4	20.0	–

Исследование влияния модификации на параметры газопереноса через полимерные пленки

Одним из основных параметров процесса модификации влияющим на структуру и свойства полимерных мембран в случае поверхностного фторирования как газофазного, так и жидкофазного, является время фторирования [36, 38, 43, 44]. В работе изучено влияние времени фторирования в диапазоне 5–60 мин на эффективные коэффициенты проницаемости исследуемых полимерных пленок. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Видно, что с увеличением времени обработки как для кислорода, так и для азота наблюдается ожидаемое уменьшение эффективных коэффициентов проницаемости, как и в случае газофазного фторирования. Однако, отметим, что характер зависимостей существенным образом зависит от полимера. Так, в случае РІМ-1 проведение “холостого” опыта с перфтордекалином без фторизирующей фтор-азотной смеси показало, что в этом случае уровень газопроницаемости и для кислорода, и для азота падает в несколько раз относительно исходного образца, так, проницаемость O₂ снизилась с 1590 Баррер до 460, а по азоту – с 610 до 97 Баррер. Для двух других полимеров эффекта заметного изменения газопроницаемости после аналогичных экспериментов с растворителем не наблюдается. Это объясняется повышенным свободным объемом РІМ-1, размер элемента которого для свежеполученной пленки полимера составляет более 10 Å [14, 61] и оказывается доступным для диффузии молекул ПФД размером 7.43 Å. Уровень исходной газопроницаемости (холостой опыт) для РІМ-1 сохраняется вплоть до 15 мин обработки F₂, а затем идет монотонное снижение показателей, тогда как в случае же ПВТМС и ПФО отмечено снижение эффективных коэффициентов проницаемости уже после 5 мин модификации, а после 30 мин кривые выходят на плато. Для исследования факторов, приводящих к таким отличиям, в работе исследовано влияние времени фторирования на эффективные коэффициенты

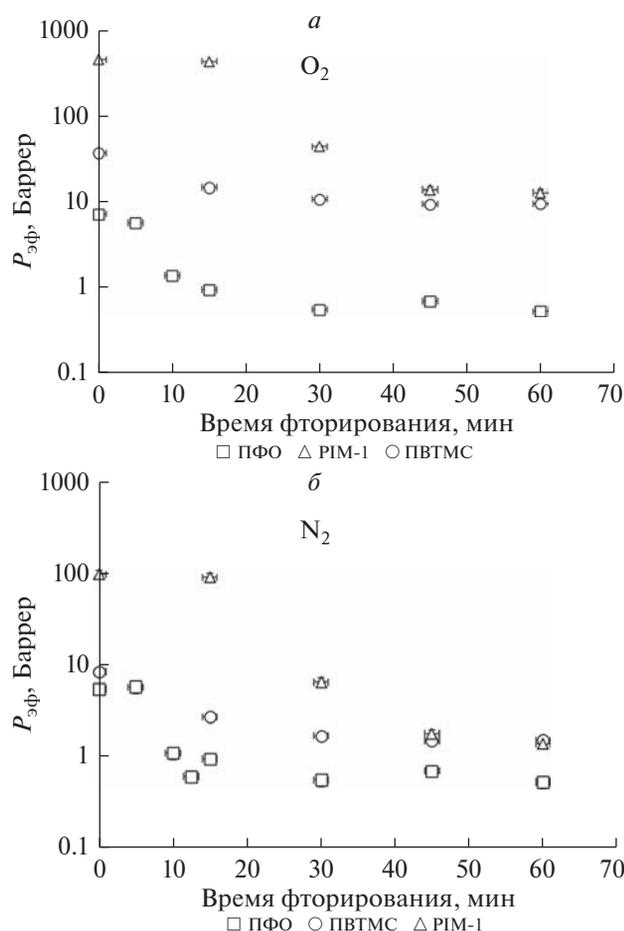


Рис. 5. Влияние времени фторирования на эффективные коэффициенты проницаемости кислорода (а) и азота (б) для исследованных образцов полимерных пленок.

диффузии и рассчитаны эффективные коэффициенты растворимости газов в модифицированных полимерных пленках. Полученные данные представлены на рис. 6.

Из сравнения данных, представленных на рис. 5 и 6 видно, что для РИМ-1 характер зависимости эффективных коэффициентов проницаемости и для O_2 и для N_2 от времени обработки соответствует характеру аналогичных зависимостей, полученных для эффективных коэффициентов диффузии газов. При этом эффективные коэффициенты растворимости (рис. 5) также сохраняются на уровне начальных значений при временах до 15 мин модификации, а затем снижаются на порядок, сохраняя этот уровень значений до 60 мин фторирования. Такое изменение газотранспортных параметров преимущественно связано с уменьшением свободного объема полимера в результате введения объемного атома фтора в структуру полимерных цепей. В случае ПВТМС наблюдается снижение и эффективных коэффи-

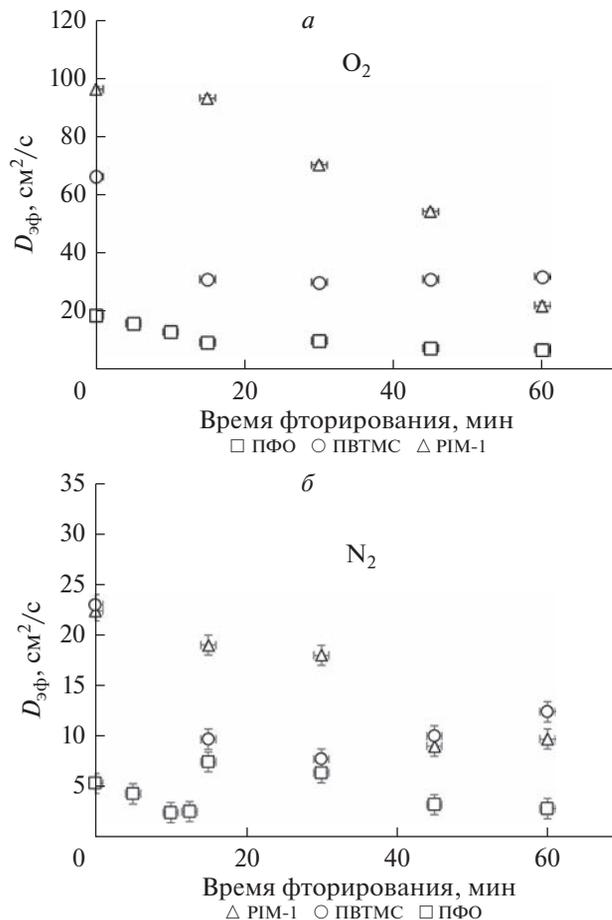


Рис. 6. Влияние времени фторирования на эффективные коэффициенты диффузии кислорода (а) и азота (б) для исследованных образцов полимерных пленок.

циентов диффузии и эффективных коэффициентов растворимости обоих газов до 30 мин обработки и в дальнейшем, уровень этих параметров сохраняется на достигнутом уровне. Совпадение характера зависимостей этих параметров газопереноса указывает на то, что основное влияние на снижение проницаемости в случае ПВТМС, как и в случае РИМ-1, оказывает уменьшение свободного объема во фторированном слое полимерной матрицы, причем, за 30 мин степень фторирования ПВТМС достигает предельных значений в результате возникающих диффузионных ограничений для фтора.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что для модифицированных пленок частично-кристаллического ПФО при общем снижении уровня газопроницаемости, характер зависимостей от времени фторирования для эффективных коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости различен. Так, уровень эффективных коэффициентов диффузии кислорода сни-

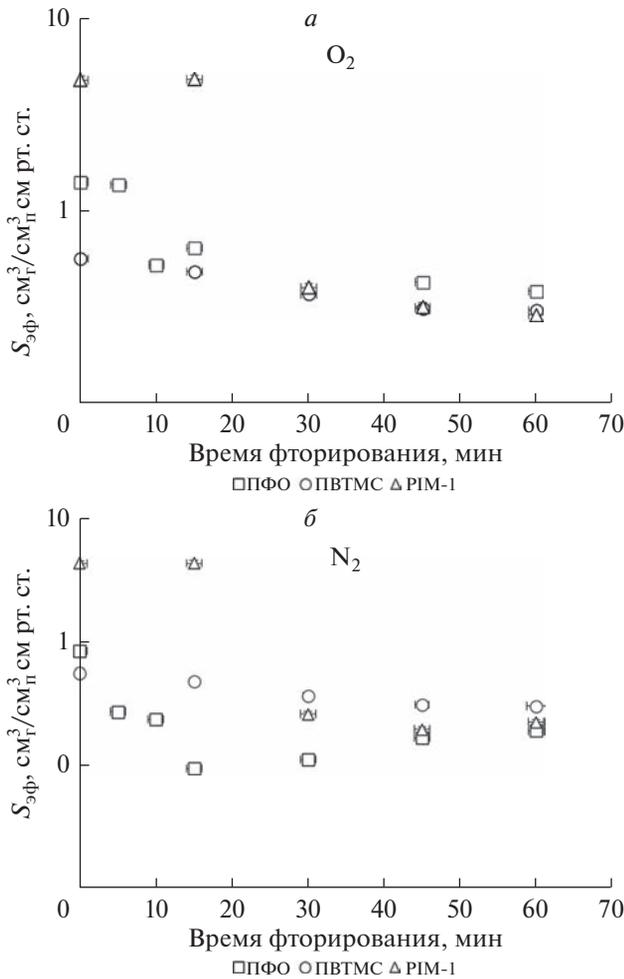


Рис. 7. Влияние времени фторирования на эффективные коэффициенты растворимости кислорода (а) и азота (б) для исследованных образцов полимерных пленок.

жается со временем фторирования, тогда как для азота, при общей тенденции к снижению значений относительно исходных, в интервале 15–30 мин отмечено возрастание эффективного коэффициента диффузии до уровня начальных показателей после которого значения этого параметра уменьшились почти в 2 раза. Отмечено существенное снижение эффективного коэффициента растворимости обоих газов относительно исходного уровня для этого временного интервала обработки. Расчет селективностей проницаемости, диффузии и растворимости (табл. 5) показывает, что на этом участке наблюдается максимум селективности проницаемости (селективность O_2/N_2 возрастает почти в 2 раза относительно исходной) при неожиданном минимуме селективности диффузии и скачке селективности растворимости, которая при 15 мин фторирования выше исходной почти в 3 раза. Такие изменения не могут быть объяснены снижением свободного объема аналогично

аморфным ПВТМС и РИМ-1. С учетом того, что по данным РСА, степень кристалличности ПФО в процессе фторирования практически не изменяется, скачок селективности диффузии и растворимости, по-видимому, связан с процессом фторирования аморфной фазы ПФО, приводящему на определенном этапе фторирования к “разрыхлению” полимерных цепей за счет водородзаместительного фторирования и увеличения длины связи С–F относительно связи С–Н. Высокие значения селективности растворимости для ПФО на этом временном интервале обработки можно объяснить тем, что хотя в общем случае, косвенная оценка эффективных коэффициентов растворимости оправдана, в случае модификации частично-кристаллических полимеров этот подход может иметь ряд ограничений.

Как показывают данные, представленные в табл. 5, для всех изученных полимеров жидкофазное фторирование позволяет достичь повышенных значений селективности проницаемости O_2/N_2 . Так, для ПФО и РИМ-1 селективность проницаемости возрастает почти в 2 раза относительно исходных значений, для ПВТМС рост составил около 30%. Сравнительный анализ данных, представленных в табл. 5 показывает, что существенный вклад в увеличение селективности проницаемости в том числе и для высокопроницаемого полимера, вносит возрастание селективности растворимости, тогда как для таких пар как He/CH_4 , N_2/CH_4 , CO_2/CH_4 основным фактором,

Таблица 5. Влияние времени фторирования на селективность проницаемости, диффузии и растворимости газов ($c_{F_2} = 10$ об. %)

Полимер	Время обработки, мин	α	α^D	α^S
ПФО	0	4.1	3.2	1.3
	5	4.4	3.1	1.9
	10	5.9	3.2	1.6
	15	8.1	1.6	5.4
	30	7.0	1.6	4.4
	45	5.4	2.3	2.4
	60	6.0	2.5	2.5
ПВТМС	0	4.0	2.9	1.5
	15	5.5	3.1	1.8
	30	5.7	2.9	2.0
	45	6.4	3.1	2.1
	60	6.3	2.6	2.5
РИМ-1	0	4.8	4.3	1.1
	15	5.2	4.5	1.2
	30	9.2	4.1	2.2
	45	8.9	4.4	2.0
	60	8.0	4.3	1.8

Таблица 6. Фактор разделения смеси O_2/N_2 (28.7/71.3 об. %) при $\Delta p = 6$ атм

Полимер	Время фторирования, мин	$P(O_2)$, Баррер	$P(N_2)$, Баррер	Фактор разделения $f(O_2/N_2)$
ПФО	0	27.7	7.0	3.9
	15	7.2	1.4	6.2
ПВТМС	0	39.5	10.4	3.8
	30	11.3	2.0	5.7
PIM-1	0*	1003	294	3.4
	15	391	75	5.2

* 6 мес. хранения на воздухе.

приводящим к росту селективности проницаемости, вносит селективность диффузии [48].

Известно, что идеальная селективность даже в случае непористых газоразделительных мембран может отличаться от фактора разделения [62–66]. Как правило, такой эффект наблюдается для CO_2 -содержащих и углеводород-содержащих смесей, но для проверки сходимости данных, полученных для индивидуальных газов с данными для смеси O_2/N_2 , в работе получены значения факторов разделения для смеси O_2/N_2 для исследованных исходных и фторированных полимеров (табл. 6) при повышенном давлении над мембраной. Из пред-

ставленных данных видно, что значения этого параметра оказываются близки к значениям идеальной селективности, небольшое снижение отмечено только для ПФО, при этом уровень селективности и для этого полимера все равно оказывается существенно выше исходной.

Проведенное сравнение достигнутых соотношений проницаемость/селективность (рис. 8) демонстрирует, что обработка поверхности и приповерхностных слоев полимерных пленок методом жидкофазного фторирования с более мягкими условиями проведения модификации относительно метода прямого газофазного фторирования

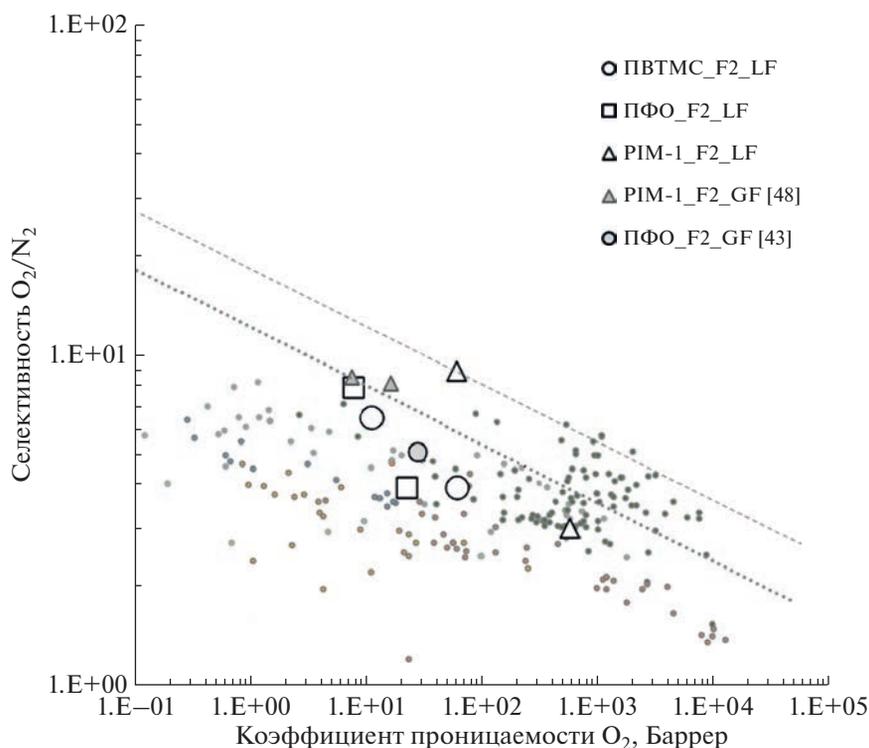


Рис. 8. Соотношение эффективных коэффициентов проницаемости O_2 и идеальной селективности O_2/N_2 для исходных полимеров, полимеров, модифицированных методом жидкофазного фторирования (LF) и полимеров, модифицированных методом газофазного фторирования (GF) [43, 48]. На диаграмме представлены верхние границы распределения Робсона 2008 г. [67] и 2015 г. [68].

ния с точки зрения снижения локального перегрева в процессе фторирования, приводит, по видимому, к снижению уровня сшивок полимерных фрагментов, связанного с возможными разрывами полимерной цепи и отрывом боковых групп вследствие реакций рекомбинации и диспропорционирования долгоживущих радикалов во фторированном слое [58–60]. Это позволяет сохранить более высокий уровень проницаемости газов относительно исходного по сравнению с газофазной обработкой пленок. При этом, повышение селективности как диффузии, так и растворимости вследствие введения фтора в полимерную цепь приводит к возрастанию селективности разделения, в частности, пары O_2/N_2 . Установлено, что максимальные значения селективности, в частности, $\alpha = 8$ для ПФО, 6.4 для ПВТМС и 9 для РИМ-1, существенно превышающие исходные значения, достигаются при подборе оптимальных условий, в том числе, времени фторирования, отличающегося для различных полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный в работе метод жидкофазного фторирования продемонстрировал высокую эффективность применения предложенного подхода для существенного улучшения газоразделительных полимерных пленок из полимеров различной химической структуры, в том числе, частично кристаллических, на примере ПФО, ПВТМС и РИМ-1 не только для метан-содержащих газовых смесей, но также для смеси O_2/N_2 при сохранении высокого уровня потока по кислороду относительно исходных пленок. Рост селективности составил от 30% для ПВТМС до увеличения в 2 раза для ПФО и РИМ-1. Установлено, что такое улучшение показателей по селективности проницаемости достигается преимущественно за счет увеличения селективности растворимости, в отличие от метан-содержащих смесей, в случае которых наибольший вклад вносит селективность диффузии. Отметим, что для пары O_2/N_2 метод жидкофазного фторирования демонстрирует более высокие результаты, как по достигаемым значениям селективности, так и по соотношению эффективный коэффициент проницаемости/селективность относительно метода прямого газофазного фторирования. При этом достигнутое соотношение для РИМ-1 находится на уровне границы 2015 г. диаграммы Робсона. [68]. Показано, что в случае жидкофазного фторирования высокопроницаемых полимеров с большим доступным объемом следует учитывать влияние перфтордекалина как растворителя и установлено, что, как и в случае газофазного фторирования, для достижения максимальных

значений селективности требуется подбор оптимальных условий модификации, в частности, времени фторирования. Установлено, что полученные факторы разделения смеси O_2/N_2 близки к идеальным селективностям исследуемых газов, что позволит в дальнейшем использовать данный метод для модификации не только гомогенных полимерных пленок исследуемых полимеров, но и мембран с селективным непористым слоем на их основе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по Госзаданию ИНХС РАН. Авторы благодарят Д.С. Пашкевича (Санкт-Петербургский политехнический университет) за полезные дискуссии и обсуждения полученных результатов, Ф.А. Ворошилова, В.В. Шагалова, А.А. Андреева, Э.С. Двиласа (Томский политехнический университет) за проведение жидкофазного фторирования полимерных образцов и их анализа методами СЭМ и РЭДС, И.П. Асанова (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) за анализ полимерных образцов методом РФЭС, И.И. Пономарева (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) за предоставленные образцы замещенного полибензодиоксана РИМ-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Membrane technology and applications // Richard W. Baker. 3rd ed. 1. Membranes (Technology) 583 p.
2. Chong K.C., Lai O., Thiam S., Teoh C., Heng L. // J. Engineering Science and Technology. 2016. V. 11. № 7. P. 1016.
3. Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D. // J. Membrane Science. 2009. V. 333(1–2). P. 125.
4. <https://www.separel.com/en/about/>.
5. https://www.generon.com/product_type/membrane-modules/.
6. https://www.parker.com/Literature/Hiross%20Zander%20Division/PDF%20Files/PIS/K3.1.333_Technology_overview_membrane_modules_for_nitrogen_and_oxygen_systems_EN.pdf.
7. <https://www.membrane-separation.com/en/nitrogen-generation-with-sepuran-n2/product-overview>.
8. https://www.ube.com/contents/en/chemical/separation/n2_separator.html.
9. <https://www.biogeneral.com/teflon-af/>.
10. <http://www.airproducts.ru/supply-modes/prism-membranes>.
11. Pinnau I., Koros W.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. P. 1491.
12. Shishatskiy S., Nistor C., Popa M., Pereira Nunes S., Peinemann K.V. // Adv. Eng. Mater. 2006. V. 8. № 5. P. 390.
13. Zhang Y., Musselman I.H., Ferraris J.P., Balkus K.J., Jr. // J. Membrane. Sci. 2008. V. 313. P. 170.
14. Budd P.M., McKeown N.B., Ghanem B.S., Msayib K.J., Fritsch D., Starannikova L., Belov N., Sanfirova O.,

- Yampolskii Y., Shantarovich V.* // J. Membrane. Sci. 2008. V. 325. P. 851.
15. *Lopez C., Wilkes G.L., Stricklen P.M., White S.A.* // J. Macromolecular Science, Part C. 1992. P. 301.
16. *Тепляков В.В., Дургарьян С.Г.* // Высокомолекулярные соединения. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
17. *Wright T., Paul D.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. P. 875.
18. *Polotskaya G.A., Agranova S.A., Gazdina N.V., Kuznetsov Yu.P., Nesterov V.V.* // J. Appl. Polymer Science. 1996. V. 62. P. 2215.
19. *Song K.W., Ka K.R., Kim C.K.* // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2010. V. 49. P. 6587.
20. *Tong H., Hu C., Yang S., Ma Y., Guo H., Fan L.* // Polymer. 2015. V. 69. P. 138.
21. *Luo S., Liu Q., Zhang B., Wiegand J.R., Freeman B.D., Guo R.* // J. Membrane Sci. 2015. V. 480. P. 20.
22. *Sterescu D.M., Stamatialis D.F., Mendes E., Kruse J., Ra Itzke K., Faupel F., Wessling M.* // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 5400.
23. *Singh-Ghosal A., Koros W.J.* // J. Membrane Sci. 2000. V. 174. P. 177.
24. *Pinnau I., Koros W.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. P. 30.
25. *Niwa M., Kawakami H., Nagaoka S., Kanamori T., Shinbo T.* // J. Membrane Sci. 2000. V. 17. P. 253.
26. *Chung T.S., Teoh S.K., Hu X.* // J. Membrane Sci. 1997. V. 133. P. 161.
27. *Pesek S.C., Koros W.J.* // J. Membrane Sci. 1993. V. 81. P. 71.
28. *Ismail A.F., Dunkin I.R., Gallivan S.L., Shilton S.J.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 6499.
29. *Zarshenas K., Raisi A., Aroujalian A.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 19760.
30. *Lin X., Chen J., Xu J.* // J. Membrane Sci. 1994. V. 90(1–2). P. 81.
31. *Matsuyama H., Teramoto M., Hirai K.* // J. Membrane Sci. 1995. V. 99(2). P. 139.
32. *Borisov S., Khotimskiy V.S., Rebrov A.I., Rykov S.V., Slovetskii D.I., Pashunin Yu.M.* // J. Membrane Sci. 1997. V. 125. P. 319.
33. *Tressaud A., Durand E., Labrugère C., Kharitonov A.P., Kharitonova L.N.* // J. Fluorine Chemistry. 2007. V. 128(4). P. 378.
34. *Susanta B.* Handbook of Specialty Fluorinated Polymers: Preparation, Properties, and Application // Elsevier Inc. 2015. 329 p.
35. *Peyroux J., Duboi M., Tomasella E., Batische N., Kharitonov A.P., Flahaut D., Romana L., Thomas F.* // Surface & Coatings Technology. 2016. V. 292. P. 144.
36. *Le Roux J.D., Paul D.R., Kampa J., Lagow R.J.* // J. Membrane Science. 1994. V. 90(1–2). P. 21.
37. *Kharitonov A.P., Kharitonova L.N.* // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. № 3. P. 451.
38. *Le Roux J.D., Paul D.R., Arendt M.F., Yuan Y., Cabasso I.* // J. Membrane Sci. 1994. V. (1–2). P. 37.
39. *Kharitonov A.P., Moskvina Yu.L., Teplyakov V.V., Le Roux J.D.* // J. Fluorine Chemistry. 1999. V. 93. P. 129.
40. *Langsam M.* // Patent CA 1320804 C. 1993.
41. *Le Roux J.D., Teplyakov V.V., Paul D.R.* // J. Membrane Sci. 1994. V. 90. P. 55.
42. *Langsam M., Anand M., Karwacki E.J.* // Gas Separation and Purification. 1988. V. 2(4). P. 162.
43. *Kharitonov P., Taeye R., Ferrier G., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Koops G.-H.* // J. Fluorine Chem. 2005. V. 126(2). P. 251.
44. *Сырцова Д.А.* Автореферат диссертации на соискание степени к. х. н. 2001.
45. *Srobel M., Corn S., Lyons C.S., Korba G.A.* // J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem. 1987. V. 25. P. 1295.
46. *Das P.S., Adhikari B., Maiti S.* // Macromoleculare Chemie. 1991. V. 188. P. 27.
47. *Blinov I.A., Mukhortov D.A., Yampolskii Yu.P., Belov N.A., Alentiev A.Yu., Chirkov S.V., Bondarenko G.N., Kostina Yu.V., Legkov S.A., Perepuchov A.M., Kambur M.P., Kambur P.S., Kapustin V.V., Vozniuk O.N., Kurapova E.S.* // J. Fluorine Chemistry. 2020. V. 234. P. 109526.
48. *Ma X., Li K., Zhu Zh., Dong H., Lv J., Wang Y., Pinnau I., Li J., Chen B., Han Y.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 18313.
49. *Fuoco A., Satilmis B., Uyar T., Monteleone M., Esposito E., Muzzi C., Tocci E., Longo M., Santo M., Lanč M., Friess K, Vopička O., Izak P., Jansen J.* // J. Membrane Sci. 2019. V. 594. P. 117460.
50. *Belov N.A., Pashkevich D.S., Alentiev A.Y., Tressaud A.* // Membranes. 2021. V. 11(9). P. 713.
51. *Wojdyr M.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43(5). P. 1126.
52. *Alentiev A.Yu., Levin I.S., Buzin M.I., Belov N.A., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Blagodatskikh I.V., Kechekyan A.S., Kechekyan P.A., Bekeshev V.G., Ryzhikh V.E., Yampolskii Yu.P.* // Polymer. 2021. V. 226. P. 123804.
53. *Nagendra B., Cozzolino A., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., De Rosa C., D'Alterio M., Tarallo O., Nuzzo A.* // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 9646.
54. *Ruland W.* // Acta Crystallographica. 1961. V. 14(11). P. 1180.
55. *Безгин Д.А., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Миленин С., Ямпольский Ю.П., Музафаров А.М.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. V. 11. № 1. P. 3.
56. *Sievert A.C., Tong W.R., Nappa M.J.* // J. Fluorine Chemistry. 1991. V. 53(3). P. 397.
57. *Белов Н.А., Блинов И.А., Суворов А.В., Никифоров Р.Ю., Чирков С.В., Алентьев А.Ю., Камбур М.П., Костина Ю.В., Левин И.С., Шапагин А.В., Ямпольский Ю.П.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 127.
58. *Назаров В.Г.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. С. 77.
59. *Харитонов А.П.* // Изв. Рос. Акад. наук. Энергетика. 2008. № 2. С. 149.
60. *Peyroux J., Dubois M., Tomasella E., Petit E., Flahaut D.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 315. P. 426.
61. *Starannikova L.E., Alentiev A.Yu., Nikiforov R.Yu., Ponomarev I.I., Blagodatskikh I.V., Nikolaev A.Yu., Shantarovich V.P., Yampolskii Yu.P.* // Polymer. 2021. V. 212. P. 123371.
62. *Schultz J., Peinemann K.V.* // J. Membrane Science. 1996. V. 110. № 1. P. 37.

63. Sridhar S., Veerapur R.S., Patil M.B., Gudasi K.B., Aminabhavi T.M. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2007. V. 106. № 3. P. 1585.
64. Donohue M.D., Minhas B.S., Lee S.Y. // *J. Membrane Sci.* 1989. V. 42. № 3. P. 197.
65. Yeom C.K., Lee S.H., Lee J.M. // *J. Appl. Polymer Science.* 2000. V. 78. № 1. P. 179.
66. Falbo F., Tasselli F., Brunetti A., Drioli E., Barbieri G. // *J. Chemical Engineering.* 2014. V. 31. P. 4.
67. Robeson L.M. // *J. Membrane. Sci.* 2008. V. 320(1–2), 390.
68. Comesana-Gandara B., Chen J., Bezzu C.G., Carta M., Rose I., Ferrari M.-C., Esposito E., Fuoco A., Jansen J.C., McKeown N.B. // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 2733.

Method of Liquid-Phase Fluorination of Polymers to Increase the Selectivity of the Air Separation

D. A. Syrtova^{1, *}, A. Yu. Alentiev¹, S. V. Chirkov¹, D. A. Bezgin¹, R. Yu. Nikiforov¹, I. A. Levin¹, and N. A. Belov¹

¹*Institute of Petrochemical Synthesis. A.V. Topchiev Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 29, Moscow, 119991 Russia*

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

The one-sided modification of homogeneous polymer films of polyvinyltrimethylsilane (PVTMS), poly(2,6-dimethylphenyl-1,4 oxide) (PPO), and polybenzodioxane (PIM-1) was carried out by liquid-phase fluorination method using a fluorine-nitrogen mixture in perfluorodecalin. The fluorination time ranged from 10 to 60 min. For PPO films the amorphous and β -nanocrystalline phase (48%) was found by X-ray diffraction analysis of the original films. It was shown that fluorination does not significantly affect the degree of PPO crystallinity. The effect of fluorination time on the effective coefficients of permeability, diffusion, and solubility of oxygen and nitrogen has been studied. It was found that the fluorination leads to a decrease in both effective diffusion coefficients and effective gas solubility coefficients, while the resulting increase in permeability selectivity ranged from 30% for PVTMS to a 2 times increase in the case of PPO and PIM-1. It has been noted that this improvement in permeability selectivity is achieved mainly by the solubility selectivity increasing. The permeability of O₂/N₂ mixture for original and modified films was studied. It was found that the achieved values of the separation factors are close to the ideal selectivity. The results obtained demonstrate the possibility of effective application of the liquid-phase modification method not only for the homogeneous polymer films of the studied polymers treatment, but also for membranes with a selective non-porous layer based on them.

Keywords: membrane gas separation, polymeric membranes, liquid-phase fluorination, membrane modification

УДК 66.081.6-278

ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КОММЕРЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ МАРКИ ОПМН-П

© 2023 г. Д. Д. Фазуллин^а, *, Г. В. Маврин^а, И. Г. Шайхиев^б

^аКазанский федеральный университет, просп. Мира, 68/19, Набережные Челны, Россия

^бКазанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, Россия

*e-mail: denr3@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.08.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Для разделения паровоздушной смеси, содержащей органические соединения использовали нанофильтрационные мембраны. Мембрану получили на подложке из фильтровальной бумаги методом полива трехкомпонентным раствором полимера. Поверхностные слои наносились на подложку, последовательно чередуя этапы сушки мембраны. Полученная мембрана обладает гидрофильными свойствами, пористость полученной мембраны составляет 51%. Толщина мембраны, установленная методом СЭМ, составила 98 мкм. Задерживающую способность мембран исследовали по разделению модельных смесей этанол–воздух и бензин–воздух. Проницаемость мембраны композиционной мембраны МАЦЗ при разделении паровоздушной смеси этанол–воздух составила $11.0 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{ч}$ при давлении 0.5 МПа. Высокая задерживающая способность композиционной мембраны МАЦЗ установлена по ксилолам, толуолу и гептану, по остальным соединениям эффективность не более 90%. Средняя задерживающая способность полученной мембраны составила 87%. Сравнительные испытания по установлению параметров газоразделения при аналогичных условиях провели с коммерческой мембраной марки ОПМН-П.

Ключевые слова: нанофильтрация, композиционная мембрана, ацетат целлюлозы, очистка воздуха, разделение газов, промышленные выбросы, этанол, углеводороды

DOI: 10.31857/S2218117223010029, **EDN:** NICQLE

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные выбросы в атмосферу наносят негативное воздействие, в результате поступления загрязняющих веществ в атмосферу происходит их накопление и трансформация, что приводит к возникновению над промышленными районами смога – густого тумана состоящего из твердых частиц, дыма и органических соединений. Основными источниками поступления органических соединений в атмосферу кроме автотранспорта являются химическая, нефтехимическая и нефтедобывающая промышленность, фармацевтическая промышленность, автозаправочные станции и хранилища топлив, полиграфическое и лакокрасочная промышленность, так же окрасочные камеры машиностроительных производств вносят вклад в загрязнение атмосферы органическими соединениями.

Технологии очистки промышленных выбросов от органических соединений обработки осно-

ваны на методах абсорбции, конденсации, на скрубберах, на поглощении твердыми сорбентами типа активированного угля, на основе химической сорбции и сжигании отходящих газов в камерах дожигания при высоких температурах. Так же есть методы очистки воздуха от органических соединений методами каталитического окисления, окисления озоном, обработка плазмой и мембранные методы газоразделения. Но чаще всего очистка воздуха от органических соединений проводится термическими методами в газовых камерах дожигания при рабочей температуре 1200–1400°C. Однако эффективность термической обработки оказывается не высокой из-за больших энергетических затрат и загрязнения атмосферы продуктами сжигания природного газа и органических соединений: оксидов азота, оксида и диоксида углерода, золы и других соединений.

Мембранные методы разделения газов имеют ряд преимуществ по сравнению с другими, это энергетическая и экономическая эффективность,

поскольку не требует фазового перехода требующего значительных затрат энергии, непрерывная работа при низкой скорости потока. Также мембранные технологии имеют преимущество перед методами окисления, в которых летучие органические соединения трансформируются в парниковые газы [1]. Мембранное разделение паров и газов используется для очистки газов от выбросов производственных предприятий, а также для улавливания углекислого газа из выбросов электростанций [2–5].

Для удаления органических соединений, содержащихся в воздухе, используют полимерные мембраны из полиамида, поливинилиденфторида, полиэфирамида, полисульфона, полиимида, поликарбоната, ацетата целлюлозы (АЦ) [6–9]. Чаще всего для разделения газовых сред применяются мембраны в форме полых волокон [10, 11].

В работе [12] покрытые полидиметилсилоксаном мембраны из полиэфиримида использовали для удаления летучих органических соединений из воздуха. Разделение ацетона, этилацетата и этанола от воздуха провели с мембранным модулем из полых волокон.

Мембраны на основе из ацетата целлюлозы также применяют для процессов газоразделения. В работе [13] мембраны из ацетата целлюлозы использовали для разделения газовой смеси водород – углекислый газ при давлении 0.25 МПа, селективность разделения составила 0.83. А в работе [14] исследовали разделение смеси метан–углекислый газ с помощью полволоконной мембраны из ацетата целлюлозы.

В настоящее время в области мембранных процессов разделения часто используют композиционные мембраны [15, 16]. Так, в работах [17, 18] были получены композиционные мембраны с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы на разных полимерных подложках и исследовались их свойства.

Растет интерес к мембранным технологиям особенно для улавливания углеводородов в нефтехимической промышленности и в химической промышленности для улавливания ценных мономеров.

Но мембранные технологии в процессах разделения паровоздушных смесей имеют некоторые недостатки, это: снижение селективности мембран в результате набухания. Так же на процессы мембранного разделения влияют различные факторы: температуры, трансмембранное давление, расход и состав газа [1, 19].

АЦ отвечает основным требованиям для получения полупроницаемых мембран, он обладает превосходными пленкообразующими свойствами, высокой проницаемостью, температурной стабильностью и низкой сорбирующей активностью органических соединений. Также АЦ обла-

дает относительное низкой стоимостью материала по сравнению с такими полимерами как полиамид, полиэфирсульфон, полисульфон, полиакриамид. Кроме того ацетат целлюлозы легко подвергается биодеструкции [20].

Цель данной работы заключается в исследовании возможности применения нанопористой композиционной мембраны с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы для очистки воздуха от летучих органических соединений.

Новизна работы заключается в способе получения композиционной мембраны из АЦ на подложке бумаги путем погружения основы в раствор АЦ в ацетоне с этанолом и в установлении параметров очистки воздуха от летучих органических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембраны получены на подложке из фильтровальной бумаги “синяя лента” на поверхность, которой наносили последовательно три слоя из ацетата целлюлозы (АЦ). Для формирования поверхностного покрытия мембраны одну из сторон подложки из фильтровальной бумаги погружали в 5%-ный раствор АЦ в ацетоне. Для приготовления раствора использовали порошок АЦ обладающий следующими свойствами: плотность 1.28 г/см³, молекулярная масса – 25000–110000 г/моль, массовая доля связанной уксусной кислоты – 54–56%. В качестве порообразователя использовали этанол. Первоначально бумажную основу полностью погружали в раствор ацетата целлюлозы. Последующие поверхностные слои получали на одной стороне мембраны, для предотвращения попадания раствора на вторую сторону мембраны наклеивали бумажную клейкую ленту. После сушки мембраны при комнатной температуре клейкую ленту удаляли. Заключительной стадией является сушка мембраны, которую проводили первоначально при комнатной температуре, затем – при температуре 40°C в сушильном шкафу.

Коммерческая композиционная нанопористая мембрана отечественного производства на полиамидной основе ОПМН-П является доступной, изготавливается в форме пленок и имеет близкие характеристики с полученными мембранами по удельной проницаемости, разделение проходит при относительно не высоких рабочих давлениях (0.5 МПа), в связи с данным обстоятельством в сравнительных испытаниях использовали коммерческую мембрану ОПМН-П.

Характеристики мембраны:

- максимальная температура разделяемой среды до 45°C;
- размер удаляемых частиц – 100 Да;

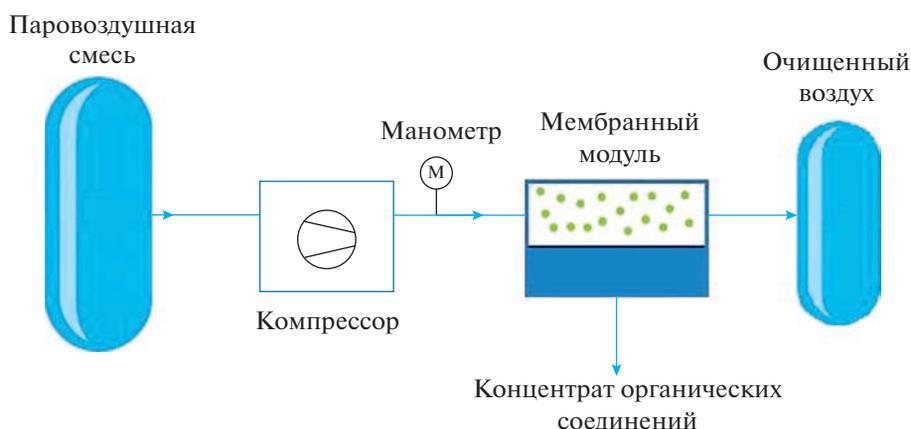


Рис. 1. Схема разделения воздушной смеси органических соединений с помощью композиционных мембран.

- подложка мембраны – нетканый полипропилен;
- поверхностный слой – на полиамидной основе;
- минимальная производительность по дистиллированной воде (при температуре 25°C) – 100 дм³/м² ч;
- селективность по 0.2% раствору MgSO₄ – 98.5%.

Массовое содержание АЦ в мембране определяли весовым методом по разнице масс исходной полупроницаемой основы и после нанесения композиционного слоя с помощью аналитических электронных весов марки “CAS CAUW-220D”. Класс точности весов по ГОСТ Р 53228-2008 специальный (I), погрешность измерения ±0.0001 г.

Общую пористость мембран измеряли путем пропитки образца дистиллированной водой и определением массы до и после пропитки. По полученным данным рассчитывали общую пористость по формуле:

$$\Pi = \frac{(m_k - m_0)}{V\rho_{\text{ж}}} \times 100\% = \frac{\frac{m_k - m_0}{\rho_{\text{ж}}}}{\frac{m_k - m_0}{\rho_{\text{ж}}} + \frac{m_0}{\rho_{\text{т}}}} \times 100\%,$$

где: $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; $\rho_{\text{т}}$ – плотность мембраны; m_0 – масса исходной мембраны; m_k – масса мембраны после пропитки дистиллированной водой.

Определению общей пористости мембраны проводили смачиванием образцов в дистиллированной воде, так как подложка мембраны и композиционный слой гидрофильные, то полученные значения общей пористости мембран могут быть завышены.

Методом сидячей капли проведены исследования краевого угла смачивания мембран с использованием аппарата “Kruss DSA 20E”. Погрешность измерения согласно паспорту прибора составляет ±0.1°.

Микрофотографии поверхности и бокового склола исходной подложки и композиционной мембраны получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки “LEO-1430 VP”, Carl Zeiss, Германия. Тип используемого детектора – SE детектор вторичных электронов. Точность измерения линейный размеров составляет 20 нм.

Процесс очистки воздуха, содержащего органические соединения провели с помощью композиционной мембраны МАЦЗ и коммерческой мембраны марки ОПМН-П на лабораторной установке мембранного разделения, состоящей из емкости с органическим соединением, компрессора, манометра, мембранного элемента и тедларового пакета для сбора очищенного воздуха. Процесс мембранного разделения проводили в следующих условиях: исходная газо-воздушная смесь – 1) воздушная смесь этанола (масса этанола 0.785 г, объем воздуха 3 дм³), 2) воздушная смесь очищенного бензина (масса бензина 0.736 г, объем воздуха 3 дм³); рабочее давление – 0.4–0.5 МПа; температура газо-воздушной смеси 24.8°C; скорость подачи паровоздушной смеси 310 см³/мин; площадь мембраны 0.0016 м². Для приготовления паровоздушной смеси использовали атмосферный воздух предварительно очищенный от органических примесей с помощью фильтра “Хроматэк 20.0-01”.

Принципиальная схема процесса разделения газо-воздушной смеси представлена на рис. 1.

Для оценки эффективности процесса очистки воздуха определяли удельную производительность мембран по паровоздушной смеси, определяли задерживающую способность мембраны по

Таблица 1. Свойства мембран

Мембрана	Содержание АЦ, % (по массе), ($n = 2$)	Общая пористость, % ($n = 2$)	Толщина мембраны, мкм	Креовой угол смачивания мембран, град ($n = 5$)
Бумажный фильтр	–	71.4 ± 1.2	119.0 ± 0.02	30.1 ± 0.1
МАЦЗ	47.5 ± 0.8	51.0 ± 0.9	129.9 ± 0.02	69.0 ± 0.1
ОПМН-П	–	42.3 ± 0.8	–	70.1 ± 0.1

органическим соединениям: этанол, ацетон, гексан, гептан, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол. Концентрацию последних в исходном и очищенном газо-воздушном смеси определялась методом газовой хроматографии на портативном газовом хроматографе марки ФГХ-1 производства НПФ “ЭКАН” с фотоионизационным детектором (ФИД) с криптоновой вакуумной ультрафиолетовой лампой. Характеристики процесса хроматографического исследования состава паровоздушной смеси:

– фотоионизационный детектор (ФИД) с криптоновой вакуумной ультрафиолетовой лампой;

– капиллярная разделительная колонка с внутренним диаметром 0.22 мм, длиной 25 м, неподвижная фаза – SE-30;

– температура термостата колонок в режиме измерения 60°C ;

– устройство ввода проб – кран-дозатор;

– подвижная фаза газ-носитель – азот особо чистый сжатый по ГОСТ 9293-74, скорость потока газа-носителя $1.3 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Молекулярную рефракцию органических соединений определили как сумма атомных рефракций всех атомов и связей в молекуле по следующей формуле:

$$MR = \sum_i n_i MR_i,$$

где n_i – число атомов или связей; MR_i – рефракция отдельных атомов или связей. Значение рефракций отдельных атомов и связей для расчетов взяты из литературных источников.

Задерживающую способность мембран вычисляли как отношение концентраций разделяемых компонентов в исходной паровоздушной смеси и в пермеатах мембран.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате последовательного нанесения трех слоев АЦ из 5%-ного раствора ацетона на поверхность основы из фильтровальной бумаги “синяя лента” получена композиционная мембрана МАЦЗ. Полученную мембрану и коммерческую мембрану ОПМН-П использовали для очистки паровоздушной смеси от органических

соединений. Свойства мембран представлены в табл. 1.

По данным табл. 1 содержание АЦ в составе мембраны МАЦЗ составило 47.5% по массе. Общая пористость бумажной подложки составляет 71.4%, а после нанесения слоя АЦ мембраны составило 51%, что выше общей пористости мембраны ОПМН-П. Толщина композиционной мембраны МАЦЗ составляет 120–130 мкм. По данным краевого угла смачивания мембраны обладают гидрофильной поверхностью. Краевой угол смачивания поверхности мембраны зависит от множества факторов, к которому можно отнести и строение поверхности мембраны, и способность поверхности к сорбции. Строение поверхности мембраны и процессы сорбции зависят от количества и размеров пор, что придает поверхности мембраны шероховатость. Таким образом пористость мембраны оказывает непосредственное влияние на краевой угол смачивания поверхности мембраны. С увеличением пористости мембран должен увеличиваться краевой угол смачивания.

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии подложки из бумажного фильтра и композиционной мембраны МАЦЗ.

Основа композиционной мембраны из фильтровой бумаги состоит из множества волокон шириной от 5 до 25 мкм (рис. 1а). После нанесения трех слоев АЦ поверхность и поры подложки покрываются ультратонким слоем. В результате погружения подложки в раствор АЦ в ацетоне (рис. 1б).

Толщина поверхностного слоя АЦ по данным рис. 1в, с составляет ≈ 10 мкм. Слой АЦ состоит из более плотной верхней части и более рыхлой и пористой нижней части. Таким образом, можно сказать, что композиционная мембрана МАЦЗ состоит из бумажной подложки толщиной 119 мкм, из слоя пористого АЦ толщиной 9–11 мкм и из плотного поверхностного слоя АЦ ориентировочной толщиной 0.45–0.66 мкм.

Мембраны использовали для очистки паровоздушной смеси, состоящей из органических соединений. Результаты количественного химического анализа исходной газо-воздушной смеси этанол–воздух представлены табл. 2.

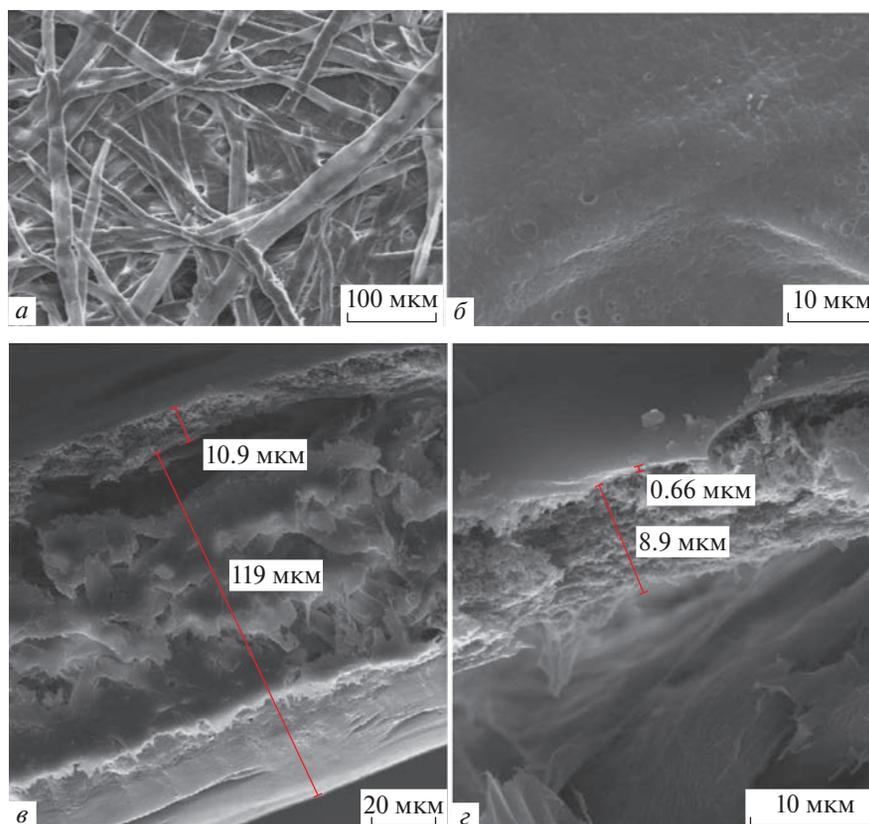


Рис. 2. Микрофотографии поверхности и бокового склола мембраны МАЦЗ: *а* – подложка мембраны, *б* – мембрана МАЦЗ, *в*, *г* – боковой скл мембраны при разном увеличении.

Концентрация этилового спирта в исходной воздушной смеси составляет 5970 мг/м^3 , после разделения с помощью нанофильтрационной мембраны МАЦЗ концентрация этанола снижается и составляет 937 мг/м^3 , после разделения с мембраной ОПМН-П концентрация этанола снизилась до 216 мг/дм^3 . Концентрации остальных соединений, выявленных в результате измерения, составляет от 0.4 до 2.1 мг/м^3 .

Проницаемость мембраны коммерческой мембраны ОПМН-П по паровоздушной смеси этанол–воздух составила $0.073 \text{ см}^3/\text{см}^2 \text{ с атм}$, у композиционной мембраны МАЦЗ проницае-

мость при одинаковых условиях оказалась чуть ниже – $0.064 \text{ см}^3/\text{см}^2 \text{ с атм}$.

Задерживающая способность композиционной мембраны МАЦЗ по этиловому спирту составляет 84.3%, у коммерческой мембраны более 96%. Фактор разделения паровоздушной смеси этанол/воздух композиционной мембраной составил 6.4, а с коммерческой мембраной более 27.

Так же с помощью нанофильтрационных мембран провели разделения газовой смеси бензин–этанол. Результаты измеренных концентраций до и после процесса нанофильтрации газовой смеси представлены в табл. 4.

Таблица 2. Концентрация органических соединений в исходной паровоздушной смеси и после газоразделения

Соединение	Концентрация, мг/м^3		
	исходная смесь	пермеат МАЦЗ	пермеат ОПМН-П
Этиловый спирт	5970	937	216
Ацетон	2.12	0.91	0.55
Этилацетат	1.28	<0.1	<0.1
Изопропиловый спирт	0.38	<0.1	<0.1
Изобутилацетат	–	0.8	–

Таблица 3. Задерживающая способность органических соединений из смеси этанол–воздух с помощью нано-фильтрационных мембран

Соединение	Задерживающая способность, %		Фактор разделения, ЛОС/воздух	
	мембрана МАЦЗ	мембрана ОПМН-П	мембрана МАЦЗ	мембрана ОПМН-П
Этиловый спирт	84.3	96.4	6.4	27.6
Ацетон	57.1	74.1	2.3	3.9
Этилацетат	100	100	12.8	12.8
Изопропиловый спирт	100	100	3.8	3.8

Таблица 4. Концентрация органических соединений в исходной паровоздушной смеси бензин–воздух и после газоразделения

Соединение	Концентрация, мг/м ³			Фактор разделения, ЛОС/воздух	
	исходная смесь	пермеат МАЦЗ	пермеат ОПМН-П	мембрана МАЦЗ	мембрана ОПМН-П
Гексан	1990	248	161	8.0	12.4
Гептан	7060	614	509	11.5	13.9
Бензол	222	77.0	54.3	2.9	4.1
Толуол	100	9.9	3.8	10.1	26.3
Ксилолы	15.4	1.2	0.2	12.8	77.0
Этилбензол	3.8	0.2	<0.1	19.0	38.0

В составе модельной газовой смеси бензин–воздух методом газовой хроматографии установлено содержание следующих органических соединений в порядке уменьшения их концентрации: гептан, гексан, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол. Разделение газовой смеси с помощью нанофильтрационных мембран МАЦЗ и ОПМН-П приводит к снижению их концентрации. Высокая задерживающая способность композиционной мембраны МАЦЗ установлена по этилбензолу, ксилолам, гептану и толуолу, по остальным соединениям эффективность ниже 90%. Задерживающая способность коммерческой мембраны выше, чем у полученной мембраны и в среднем по установленным показателям составляет 92%. Задерживающая способность у полученной мембраны в среднем составляет 87%. Основные компоненты в составе паровоздушной смеси бензин–воздух это гексан и гептан, фактор разделения данных соединений от воздуха с помощью мембраны МАЦЗ составил 9.8, при разде-

лении с помощью коммерческой мембраны марки ОПМН-П фактор разделения выше – 13.2.

Проницаемость мембраны мембраны ОПМН-П по паровоздушной смеси бензин–воздух составила 0.071 см³/см² с атм, проницаемость композиционной мембраны МАЦЗ при одинаковых условиях составила – 0.062 см³/см² с атм.

По литературным данным [21] задерживающая способность мембраны из полиэфирблокамида при тупиковой фильтрации смеси азота с летучими органическими соединениями (ЛОС) составила более 90%. Селективность увеличивалась с увеличением концентрации ЛОС. В качестве ЛОС использовалась смесь спиртов и алканов. Для разделения парогазовой смеси азот–бензин в работе [22] использовали композитные мембран из полых волокон, задерживающая способность мембраны по ЛОС достигла до 95%.

Для выявления зависимости задерживающей способности мембраны от размеров молекулы результаты сравнили с литературными данными

Таблица 5. Молярная масса, молекулярная рефракция органических соединений и задерживающая способность мембран по соединениям, присутствующим в газовой смеси бензин–воздух

Наименование соединения	Молярная масса, г/моль	Молекулярная рефракция	Задерживающая способность, %	
			НАЦЗ	ОПМН-П
Гексан	86.2	29.9	87.5	91.9
Гептан	100.2	34.5	91.3	92.8
Бензол	78.1	26.3	65.3	75.5
Толуол	92.1	30.9	90.1	96.2
Ксилолы	106.2	35.5	92.2	98.7
Этилбензол	106.2	35.5	94.7	100

молекулярной рефракции разделяемых мембранной соединений. Молекулярная рефракция мера электронной поляризуемости вещества, имеет размерность объема, по порядку величины совпадает с объемом всех молекул в грамммолекуле. Таким образом, молекулярная рефракция характеризует объем молекулы вещества и связана с молярной массой вещества и его плотностью.

Результаты по задерживающей способности мембран сравнили с показателем молекулярной рефракции задерживаемых органических соединений (табл. 5, рис. 3).

С увеличением показателя молекулярной рефракции разделяемых органических соединений присутствующих в паровоздушной смеси наблюдается повышение задерживающей способности наночистратационных мембран (рис. 3). Коэффициент корреляции данной зависимости по результатам исследования составляет 0.74–0.76.

ВЫВОДЫ

Наночистратационные мембраны на бумажной подложке с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы использовали для разделения паровоздушной смеси. Задерживающая способность мембран исследовали по разделению модельных смесей этанол–воздух и бензин–воздух. Проницаемость мембраны композиционной мембраны МАЦЗ при разделении газо-воздушной смеси этанол–воздух составила 11.0 м³/м² ч при давлении 0.5 МПа, что чуть ниже проницаемости коммерческой мембраны ОПМН-П. Концентрация этилового спирта в исходной воздушной смеси составила 5970 мг/м³. Задерживающая способность композиционной мембраны МАЦЗ по этиловому спирту с исходной концентрацией 5970 мг/м³ составляет 84.3%, у коммерческой мембраны более 96%.

При разделении паровоздушной смеси бензин–воздух методом газовой хроматографии установлено содержание следующих органических

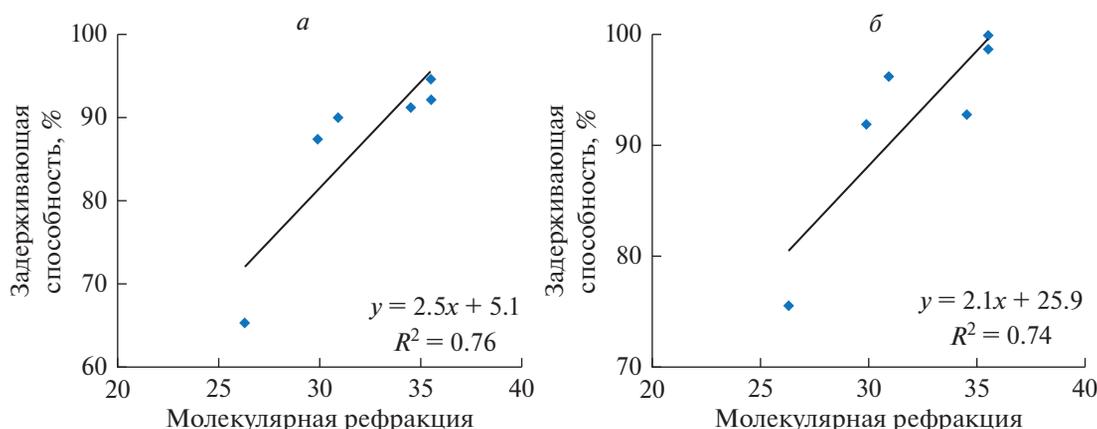


Рис. 3. Корреляция зависимости задерживающей способности мембран от показателя молекулярной рефракции разделяемых органических соединений из паровоздушной смеси: (а) мембраны МАЦЗ; (б) мембрана ОПМН-П.

соединений в порядке уменьшения их концентрации: гептан, гексан, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол. Высокая задерживающая способность композиционной мембраны МАЦЗ установлена по ксилолам, толуолу и гептану, по остальным соединениям эффективность ниже 90%. Задерживающая способность полученной мембраны в среднем составила 87%.

Мембрана МАЦЗ показала неплохую эффективность при разделении органических соединений из воздуха, в связи данным обстоятельством возможно применение данной мембраны для очистки промышленных выбросов и воздуха рабочей зоны от алканов, углеводов ароматического ряда и спиртов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petrusova Z.* Separation of organic compounds from gaseous mixtures by vapor permeation / Z. Petrusova, K. Machanova, P. Stanovsky, P. Izak // *Separation and Purification Technology*. 2019. V. 217. P. 95–107.
2. *Lee S.* Separation of greenhouse gases (SF₆, CF₄ and CO₂) in an industrial flue gas using pilot-scale membrane / S. Lee, J.W. Choi, S.H. Lee // *Separation and Purification Technology*. 2015. V. 148. P. 15–24.
3. *Freemantle M.* Membranes for gas separation / M. Freemantle // *Chemical & Engineering News*. 2005. V. 83. P. 49–57.
4. *Brunetti A.A.* Membrane technologies for CO₂ separation / A.A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli // *J. Membrane Science*. 2010. V. 359. P. 115–125.
5. *Czyperek M.* Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEM-BRAIN / M. Czyperek, P. Zapp, H.J.M. Bouwmeester, M. Modigell, K. Ebert, I. Voigt, W.A. Meulenber, L. Singheiser // *J. Membrane Science*. 2010. V. 359. P. 149–159.
6. *Tanihara N.* Gas and Vapor Separation through Polyimide Membranes / N. Tanihara, S. Nakanishi, T. Yoshinaga // *J. Japan Petroleum Institute*. 2016. V. 59. P. 276–282.
7. *Murali R.S.* Gas Permeation Behavior of Pebax-1657 Nanocomposite Membrane Incorporated with Multi-walled Carbon Nanotubes / Murali R.S., Sridhar S., Ravikumar Y.V.L. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. V. 49. P. 6530–6538.
8. *Chang P.T.* Creating membrane-air-liquid interface through a rough hierarchy structure for membrane gas absorption to remove CO₂ / Chang P.T., Baharuddin I.M., Low S.C. // *International J. Energy Research*. 2021. P. 1–16.
<https://doi.org/10.1002/er.7500>
9. *Muntha S.T.* Progress in Applications of Polymer-Based Membranes in Gas Separation Technology / S.T. Muntha, A. Kausar, M. Siddiq // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2016. V. 55. P. 1282–1298.
10. *Li G.Q.* A review – The development of hollow fibre membranes for gas separation processes / G.Q. Li, W. Kujawski, S. Koter // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2021. V. 104. P. 103195.
11. *Boaretti C.* Electrospun active media based on poly(vinylidene fluoride (Pvdf)-graphene-TiO₂ nanocomposite materials for methanol and acetaldehyde gas-phase abatement / C. Boaretti, G. Vitiello, G. Luciani, A. Lorenzetti, M. Modesti, M. Roso // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 1–13.
12. *Gales L.* Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module / L. Gales, A. Mendes, C. Costa // *J. Membrane Science*. 2002. V. 197. P. 211–222.
13. *Scholes C.A.* Membrane gas separation applications in natural gas processing / C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish // *Fuel*. 2012. V. 96. P. 15–28.
14. *Pak S.H.* Preparation of Cellulose Acetate Hollow-Fiber Membranes for CO₂/CH₄ Separation / S.H. Pak, Y.W. Jeon, H.C. Koh // *Environmental Engineering Science*. 2016. V. 33. P. 17–24.
15. *Fazullin D.D.* Composite Membranes with Cellulose Acetate Surface Layer for Water Treatment / D.D. Fazullin, L.I. Fazullina, G.V. Mavrin, I.G. Shaikhiev, V.O. Dryakhlov // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021. V. 12. P. 1229–1235.
16. *Fazullin D.D.* Parameters of Household Wastewater Treatment Using Composite Membranes with a Surface Layer of Cellulose Acetate / D.D. Fazullin, G.V. Mavrin, V.O. Dryakhlov, I.G. Shaikhiev, E.A. Golovkina // *Membranes and Membrane Technologies*. 2021. V. 3. P. 419–425.
17. *Fazullin D.D.* Effect of temperature and pH value of the liquid shared selectivity cation exchange membrane, nylon-PANI / D.D. Fazullin, G.V. Mavrin // *Research J. Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2015. V. 6. P. 66–71.
18. *Fazullin D.D.* Separation of Water-Oil Emulsions Using Composite Membranes with a Cellulose Acetate Surface Layer / D.D. Fazullin, G.V. Mavrin // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2019. V. 55. P. 649–656.
19. *Zhang L.* Remove volatile organic compounds (VOCs) with membrane separation techniques / L. Zhang, H.X. Weng, C. J. Gao, H.L. Chen // *J. Environmental Sciences*. 2002. V. 14(2). P. 181–187.
20. *Xu Fuqian.* Preparation and Characterization of Bio-based Degradable Plastic Films Composed of Cellulose Acetate and Starch Acetate / Fuqian Xu, Yongqing Zhang, Zhibin Fei, Shaobin Huang, Jiazhi Yin // *J. Polymers and the Environment*. 2015. V. 23. P. 383–391.
21. *Liu Li.* Separation of VOCs from N₂ using poly(ether block amide) membranes / Li Liu, Amit Chakma, Xianshe Feng, Darren Lawless // *Canadian J. Chemical Engineering*. 2009. V. 87(3). P. 456–465.
22. *Liu Yujing.* Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membranes for VOC emission control / Yujing Liu, X. Feng, Darren Lawless // *J. Membrane Science*. 2006. V. 271. Issues 1–2. P. 114–124.

Air Cleaning from Organic Compounds Using a Nanofiltration Composite Membrane Based on Cellulose Acetate and a Commercial Membrane of OPMN-P Brand

D. D. Fazullin^{1, *}, G. V. Mavrin¹, and I. G. Shaikhiev²

¹Kazan (Volga region) Federal University, prosp. Mira, 68/19, Naberezhnye Chelny, Russia

²Kazan National Research Technological University, ul. Karl Marx, 68, Kazan, Russia

*e-mail: denr3@yandex.ru

Nanofiltration membranes were used to separate the vapor–air mixture containing organic compounds. The membrane was obtained on a filter paper substrate by pouring with a three-component polymer solution. The surface layers were deposited on the substrate by sequentially alternating the stages of membrane drying. The resulting membrane has hydrophilic properties, the porosity of the resulting membrane is 51%. The membrane thickness determined by SEM was 98 μm . The retention capacity of the membranes was studied by separating model mixtures of ethanol–air and gasoline–air. The membrane permeability of the MAC3 composite membrane during separation of the ethanol–air vapor–air mixture was 11.0 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ at a pressure of 0.5 MPa. The high retention capacity of the MAC3 composite membrane was established for xylenes, toluene, and heptane; for other compounds, the efficiency is no more than 90%. The average retention capacity of the resulting membrane was 87%. Comparative tests to establish gas separation parameters under similar conditions were carried out with a commercial membrane brand OPMN-P.

Keywords: nanofiltration, composite membrane, cellulose acetate, air purification, gas separation, industrial emissions, ethanol, hydrocarbons

УДК 66.081.666.071.666.066

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПАРОФАЗНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ

© 2023 г. М. Г. Шалыгин^{a, *}, А. А. Козлова^a, J. Heider^b, Д. А. Сапегин^c,
А. А. Нетрусов^{a, d}, В. В. Тепляков^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

^bMicrobiology Department, Philipps-University Marburg, Biegenstraße, 10, Marburg, 35032 FRG

^cООО “Эс энд Ар Системы” (S&R Systems LLC), пр-т Чернышевского, 18, Санкт-Петербург, 191123 Россия

^dКафедра микробиологии, биологический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1/12, Москва, 119992 Россия

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

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Одной из востребованных перспективных технологий является переработка биомассы с получением различных органических веществ, в том числе энергоносителей и ценных химических реагентов. Развиваемые процессы биопереработки лигнина предлагают использование синтетической биологической системы, позволяющей получать низшие алифатические спирты через стадию образования карбоновых кислот. Вследствие получения спиртов в виде разбавленных водных растворов, их выделение и концентрирование являются крайне энергозатратными стадиями. В настоящей работе рассмотрен парофазный мембранный метод разделения в применении к водным растворам, содержащим спирты и органические кислоты. Исследован перенос паров воды, C1–C4 спиртов через коммерческие первапорационные и газоразделительные мембраны, которые ранее не были исследованы для этой цели, а также через лабораторную мембрану. Наиболее высокие показатели разделения водно-спиртовых смесей продемонстрировала мембрана RomakonTM-102 PM, которая была также исследована в разделении смесей с уксусной кислотой. На основе полученных экспериментальных данных проведено математическое моделирование процесса выделения этанола их тройной смеси “вода/этанол/уксусная кислота” парофазным мембранным методом.

Ключевые слова: полимерные мембраны, биопереработка лигноцеллюлозы, биоспирты, уксусная кислота, мембранное разделение паров

DOI: 10.31857/S2218117223010054, **EDN:** НІНКТИ

ВВЕДЕНИЕ

Современные требования экологии стимулировали практический интерес к замене ископаемого сырья возобновляемым [1–3]. В результате XXI век озаменован активным развитием исследований в области эффективных подходов к превращению возобновляемого сырья в компоненты топлив, энергоносители и ценные химические реагенты. К настоящему времени разработано несколько маршрутов переработки биомассы [1, 4–6]. Наиболее отработанным процессом в этом направлении можно считать получение из биомассы этанола (биоэтанола), который уже применяется в качестве добавки к моторному топливу [7–9]. Большинство современных процессов производства биоэтанола 1-го поколения используют легко

гидролизуемое сырье из пищевых сельскохозяйственных культур, что вступает в конфликт с производством продуктов питания и кормов. Биоэтанол 2-го поколения получают с использованием непищевого целлюлозного сырья [10]. Особое место в России занимает лигноцеллюлозная биомасса, источником которой являются сельское и лесное хозяйство. Коммерциализация превращения лигноцеллюлозного сырья в этанол осложняется химической структурой лигноцеллюлозной биомассы, включающей лигнин, который является сложным трехмерным полимером, устойчивым к деполимеризации [11, 12]. Традиционные пути производства лигноцеллюлозного топлива (низших алифатических спиртов) считаются осуществимыми в лабораторных масштабах, но тех-

нические и экономические трудности, связанные с многостадийностью, делают общий процесс непригодным для крупномасштабного коммерческого уровня. Биоконверсия лигноцеллюлозы требует, по крайней мере, четыре этапа обработки [13]:

- (1) предварительная обработка;
- (2) деполимеризация (осахаривание) целлюлозы и гемицеллюлоз до растворимых мономерных сахаров (гексоз и пентоз) с помощью гидролиза;
- (3) конверсия моноуглеводов в этанол в процессе ферментации;
- (4) разделение и очистка продуктов – биооксигенатов.

Современные исследования предполагают биопереработку лигнина с помощью синтетической биологической системы, содержащей кислото-восстанавливающую альдегид-дегидрогеназу (оксидоредуктазу), новый W-содержащий фермент, для восстановления кислот в альдегиды, и алкогольдегидрогеназу для последующего восстановления образованных альдегидов в спирты [14, 15]. При трансформации лигнина в смесь органических кислот (алифатических и ароматических) после обработки озонлизом или хлоритным обесцвечиванием возможно создание прекурсоров для энзиматической трансформации кислот с помощью микробных ферментов в соответствующие альдегиды и далее в спирты. Продукты таких трансформаций будут содержать спирты (метанол, этанол, пропанол или бутанол в зависимости от биологической системы) вместе с остаточными количествами соответствующих органических кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой или масляной) и альдегидов.

Большинство процессов биологического превращения органических веществ приводит к получению разбавленных водно-органических растворов с содержанием целевых продуктов в диапазоне порядка 1–10 мас. %, что требует их выделения и концентрирования до необходимого уровня, причем с применением малоэнергоёмких методов [12, 13].

Так, ранее в ряде работ [16–18] было показано, что для концентрирования биоспиртов наиболее перспективными являются мембранные процессы, которые менее энергозатратны по сравнению с ректификацией. К настоящему времени известно, что продвинутая концепция одновременного осахаривания, фильтрации и ферментации (SSFF) для производства биоэтанола из лигноцеллюлозного субстрата [19, 20] обеспечивает повышение производительности по биоэтанолю за счет мембранной ультрафильтрации (UF) с последующей нанофильтрацией (NF) для увеличения концентрации простого сахара перед ферментацией. Выделение биоэтанола осуществляется мембранными методами.

Среди всех мембранных методов наиболее широкое распространение для разделения водно-спиртовых растворов получила первапорация [21, 22]. Первапорация по сравнению с ректификацией характеризуется пониженными энергозатратами, высокой “гибкостью” параметров процесса, модульностью, компактностью [23, 24].

Отметим, что получение компонентов моторных топлив из возобновляемого сырья может быть обеспечено маршрутами превращения биооксигенатов в компоненты топлив и ценные мономеры (трансформация этанола во фракцию олефинов C₄–C₁₂; кросс-конденсация этанола с глицерином, ацетоном и пропанолом нормального и изоостроения; превращение этанола в алкан-ароматическую фракцию углеводородов) [25]. Степень концентрирования биоспиртов не обязательно должна быть абсолютной, каталитические процессы допускают значительное содержание воды в сырье для получения биотоплив [26]. Решение этих проблем требует системного накопления данных по проницаемости мембран в отношении воды, спиртов и кислот.

Анализ современного состояния исследований в этой области показывает, что применение мембранных методов самостоятельно, либо в комбинации с другими раздельными методами, является весьма перспективным для концентрирования спиртов из разбавленных водных растворов, получаемых в процессах ферментации биомассы [27, 28]. В последние десятилетия широко исследовались первапорация [22, 29, 30] и мембранная дистилляция [18, 31, 32], в то время как количество работ, посвященных применению парофазного мембранного метода (ПФММ) для разделения водно-спиртовых смесей, начиная с 90-х гг. XX в., невелико. Парофазный мембранный метод основан на комбинации отгонки или отдувки исходного водно-спиртового (водно-органического) раствора и последующей стадией мембранного разделения получаемой паровой или парогазовой смеси. С учетом положительного отклонения от закона Рауля для водно-спиртовых растворов ПФММ представляется наиболее подходящим для концентрирования биоспиртов [24], в том числе благодаря возможности применения как органоселективных, так и водоселективных мембран для концентрирования органических компонентов. По аналогии с мембранным газоразделением, эффективность ПФММ контролируется фундаментальными закономерностями молекулярного переноса малых органических молекул в мембранной полимерной среде и условиями реализации массообмена в мембранном модуле (тип модуля, удельная поверхность мембран, температура, коэффициент деления потока и т.д.). Кроме того, зачастую применение первапорации при извлечении спиртов из ферментационных сред может осложняться сорбцией низколету-

чих органических компонентов в селективном слое, приводящей к ухудшению их транспортных и разделительных характеристик [33]. Парофазное мембранное выделение спиртов лишено этих недостатков, поскольку мембрана контактирует только с летучими компонентами, более того, температура мембранного модуля может быть повышена относительно жидкой фазы в случае необходимости уменьшения активности паров.

Исследованию концентрирования биоспиртов мембранными методами уделялось достаточно много внимания, в то время как разделение смесей “вода/органические кислоты” и “вода/спирты/органические кислоты” биогенного происхождения системно практически не исследовали. Накопление системных данных по характеристикам селективного переноса смесей паров воды, биоспиртов и сопутствующих кислот необходимо для обоснованного выбора мембран и разработки соответствующих разделительных процессов для биотехнологии.

Особенности трансмембранного паропереноса и парофазного мембранного разделения

В ПФММ в качестве отдувочного газа может использоваться инертный газ-носитель (например, азот), либо, в случае биоспиртов, газы образовавшиеся в результате брожения. Движущая сила определяется разницей парциальных давлений компонентов по обе стороны мембраны и, как и в случае перапарации, эти величины определяются равновесным давлением паров компонента над разделяемой жидкой фазой при данной температуре и составе раствора. Отвод пермеата через мембрану проводится при пониженном давлении (вакуумировании) [34]. Такой подход позволяет непрерывно извлекать биоспирты из ферментационной смеси в виде пермеата в случае применения органоселективных мембран или в виде ретентата в случае применения водоселективных мембран [35]. Схемы парофазного мембранного метода могут быть организованы в комбинации с отгонной или отдувочной колонной, процессом ректификации и другими стандартными процессами [24, 27, 28].

Как и в случае перапарации, так и при парофазном мембранном разделении перенос паров через непористые полимерные мембраны осуществляется по механизму растворение-диффузия, а движущей силой трансмембранного паропереноса является разница парциальных давлений паров при температуре эксперимента [36]. Поскольку пары являются конденсируемыми компонентами, то при их переносе могут наблюдаться концентрационные зависимости параметров проницаемости. Если такие эффекты присутствуют, они проявляются тем сильнее, чем выше активность паров, а традиционную формулу ко-

эффициента паропроницаемости (P_i) следует записать в общем виде, указывающем на то, что все его члены могут являться функциями концентраций компонентов:

$$P_i(c) = D_i(c)S_i(c), \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, S – коэффициент растворимости.

Расчет проницаемости (Q_i) и коэффициентов проницаемости проводятся по следующим формулам:

$$Q_i = \frac{J_i}{A(p_{i0} - p_{il})}, \quad (2)$$

$$P_i = \frac{J_i h}{A(p_{i0} - p_{il})}, \quad (3)$$

где J_i – поток паров, A – площадь мембраны, p_{i0} – парциальное давление i компонента над мембраной, p_{il} – парциальное давление i компонента под мембраной, h – толщина мембраны.

Идеальная селективность мембраны (α^{ID}) рассчитывается как отношение коэффициентов проницаемости индивидуальных компонентов:

$$\alpha_{ij}^{ID} = \frac{P_i}{P_j}. \quad (4)$$

В ПФММ в отличие от перапарации можно строго выделить стадии разделения смеси при фазовом переходе жидкость–пар и на мембране. Таким образом, общий фактор разделения процесса (α_{ij}^{OV}) представляет собой произведение двух составляющих: фактора разделения за счет фазового перехода (α_{ij}^{phT}) и фактора разделения за счет мембраны (α_{ij}^M):

$$\alpha_{ij}^{OV} = \alpha_{ij}^{phT} \alpha_{ij}^M, \quad (5)$$

$$\alpha_{ij}^{phT} = \frac{x_i^V/x_j^V}{x_i^L/x_j^L}, \quad (6)$$

$$\alpha_{ij}^M = \frac{x_i^P/x_j^P}{x_i^V/x_j^V}, \quad (7)$$

где x^V – массовая доля компонента в паровой фазе, x^L – массовая доля компонента в жидкой фазе, x^P – массовая доля компонента в пермеате.

Традиционно, в методе перапарации для выделения биоспиртов рассматриваются мембраны на основе полисилоксанов с преимущественной проницаемостью по спиртам. Например, коммерчески доступные мембраны PERVATECH, PERVAP 1070 и 4060, МДК, MTR 100, 200 хорошо изучены в качестве спиртоселективных материалов [22, 37–40]. Однако существует ряд работ, описывающих парофазное разделение разбавлен-

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости паров индивидуальных компонентов через некоторые полимеры при 50°C

Полимер	Пенетрант	Коэффициент проницаемости P , Баррер	α^{ID} спирт/вода	Ссылка
Спиртоселективные мембраны				
ПТМСП, пленка	H ₂ O	30000	–	[17]
	EtOH	32000	1.10	
	BuOH	67000	2.20	
ПМП, пленка	H ₂ O	12000	–	
	EtOH	12000	1.00	
	BuOH	50000	4.20	
ПТМСП/ПМП (60/40), пленка	H ₂ O	24600	–	
	BuOH	73800	3.00	
ПТМСП/ПМП (25/75), пленка	H ₂ O	17100	–	
	BuOH	44500	2.60	
Водоселективные мембраны				
ПВТМС, асимметричная мембрана	H ₂ O	760	–	[27]
	MeOH	220	0.30	
	EtOH	70	0.09	
	PrOH	50	0.07	
	BuOH	120	0.15	
ПДМС	H ₂ O	36000	–	[41]
	MeOH	13900	0.40	

ных водно-спиртовых растворов с применением гидрофобных как спиртоселективных, так и водоселективных мембран. Так, в работе [17] исследовали паропроницаемость мембран на основе поли-1-триметилсилил-1-пропина (ПТМСП), поли-4-метил-2-пентина (ПМП), блок сополимеров ПТМСП/ПМП, а также поливинилтриметилсилана (ПВТМС) (табл. 1).

Как видно из табл. 1 мембраны ПТМСП, ПМП и их сополимеры проявляют заметную селективность можно назвать скорее бутанол-селективными, так как идеальная селективность этанол/вода близка к 1. В то же время, промышленные асимметричные мембраны ПВТМС демонстрируют существенную селективность в пользу паров воды по отношению к парам C1–C4 спиртов, но зависимость эта немонотонная в ряду спиртов-гомологов, что может быть связано как с определенной дефектностью промышленной мембраны, так и с эффектом набухания в бутаноле [27, 42].

В работе [43] применили ПФММ для решения проблемы ингибирования биопроцесса. Было показано, что высокая производительность по этанолу достигается в том случае, когда скорость удаления этанола соответствует скорости его выработки: при использовании парофазного мем-

бранного метода концентрация спирта в пермеате увеличилась с 19 до 42 мас. %, а поток этанола через мембрану с 0.1 до 0.15 кг/(м² ч) в сравнении с первапорацией. Отметим, что водоселективные мембраны могут быть гидрофобными и гидрофильными [26, 27, 44, 45]: водоселективность определяется соответствующим балансом составляющих (уравнение (1)) – кинетической D и термодинамической S . Сравнение показателей спиртоселективных и водоселективных мембран в процессах первапорации и парофазного разделения бинарных водно-спиртовых смесей представлено в табл. 2–3. Дополнительно рассчитаны вклады фазового перехода и мембраны в общий результат разделения смеси, что позволяет увидеть более детально составляющие процесса и роль самой мембраны. Эта роль может быть даже отрицательной, например, при разделении смесей вода/метанол и вода/этанол первапорацией мембраны на основе ПДМС демонстрируют селективность в пользу воды, снижая содержание спирта в пермеате.

Как видно из табл. 2–3 для первапорации и ПФММ существенный вклад в селективность разделения α^{OV} вносит фазовое равновесие жидкость/пар. При этом мембраны обеспечивают нейтральный, спиртоселективный или водоселективный барьер, позволяющий усиливать се-

Таблица 2. Разделение разбавленных водных растворов спиртов первапорацией

Мембрана	Состав питания/ Температура	J пермеата, кг м ⁻² ч ⁻¹	α^{PhT} спирт/вода	α^M спирт/вода	α^{OV} спирт/вода	Ссылка
Спиртоселективные мембраны						
ZIF-71/ПДМС	5 мас. % MeOH, 50°C	1.300	9.0	0.9	8.0	[46]
	5 мас. % EtOH, 50°C	1.400	11	0.9	10	
	5 мас. % i-PrOH, 50°C	1.600	19	0.7	14	
MIL-53/ПДМС	5 мас. % EtOH, 50°C	2.600	11	0.9	10	[47]
ПДВБ/ПДМС	6 мас. % EtOH, 60°C	1.420	11	0.9	10	[48]
ПЭБА	1 мас. % i-BuOH, 50°C	0.210	23	1.0	23	[49]
ПОМС	0.8 мас. % BuOH, 35°C	0.135	15	2.0	30	[50]
PERVAR™ 1060	10 мас. % MeOH, 30°C	0.320	9.0	0.8	7.0	[51]
ПТМСП	1 мас. % BuOH, 60°C	0.400	15	5.4	81	[52]
	10 мас. % EtOH, 50°C	0.800	10	1.7	17	[53]
	10 мас. % EtOH, 30°C	0.340	10	3.0	30	[54]
Pervar 4060™	4 мас. % EtOH, 40°C	0.910	11	0.4	4.0	[55]
РЕВАХ™	1 мас. % BuOH, 60°C	0.820	15	1.0	15	

ПДМС – полидиметилсилоксан, ПДВБ – полидивинилбензол, ПОМС – полиоктилметилсилоксан, ПЭБА – полиэфир-блок-полиамид.

* Рассчитанные значения.

Таблица 3. Разделение разбавленных водных растворов спиртов парофазным мембранным методом

Мембрана	Состав питания/ Температура	J пермеата, кг м ⁻² ч ⁻¹	α^{PhT} спирт/вода	α^M спирт/вода	α^{OV} спирт/вода	Ссылки
Спиртоселективные мембраны						
ПТМСП	1.0 мас. % BuOH, 50°C	0.220	26.5	1.40	36.6	[17]
ПМП	1.0 мас. % BuOH, 50°C	0.080	26.0	2.10	55.7	
ПДМС	6.0 мас. % EtOH, 65°C	0.700	20.0	1.16	23.0	[34]
ПДМС	1.0 мас. % IPA, 55°C	0.200	23.0	2.20	50.0	[56]
Водоселективные мембраны						
Полимерная мембрана	Состав питания/ Температура	J пермеата, кг м ⁻² ч ⁻¹	α^{PhT} вода/спирт	α^M вода/спирт	α^{OV} вода/спирт	Ссылки
ПВТМС	9.2 мас. % EtOH, 50°C	0.140	0.11	30	3.3	[42]
	0.9 мас. % BuOH, 50°C	0.107	0.04	104	3.5	
HaPM	9.3 мас. % MeOH, 60°C	0.470	0.09	17	1.5	[35]
	9.3 мас. % EtOH, 60°C	0.460	0.10	27	2.7	
	1.2 мас. % PrOH, 60°C	0.430	0.07	26	1.8	
	1.3 мас. % BuOH, 60°C	0.450	0.07	19	1.3	

лективность процесса в целом. В случае применения спиртоселективных мембран концентрация спирта в пермеате ограничена селективностью мембраны, а в случае применения водоселективных мембран концентрирование спирта в ретентате обеспечивает возможность практически полного удаления паров воды при соответствующих условиях реализации процесса. Примеры моделирования указанных процессов приведены в работе [26]. Парофазное разделение бинарных смесей воды и органических кислот, а также тройных смесей воды, спиртов и соответствующих органических кислот, практически не изучено.

Настоящая работа представляет результаты экспериментального исследования трансмембранного переноса паров, образуемых водными растворами C1–C4 алифатических спиртов, уксусной кислоты, а также тройной смеси воды, этанола и уксусной кислоты как основных компонентов процесса переработки лигноцеллюлозы с помощью синтетической биологической системы. На основании полученных экспериментальных данных проведено математическое моделирование выделения и концентрирования этанола с применением ПФММ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования являлись коммерческие первапорационные и газоразделительные мембраны российского производства, ранее не исследованные в процессах разделения паров воды, спиртов и кислот в диапазоне температур 50–80°C, а также лабораторная мембрана:

– композиционная первапорационная мембрана марки RomakonTM-102 PM производства ООО “Эс энд Ар Системы” (S&R Systems LLC, г. Санкт-Петербург), состоящая из непористого селективного слоя на основе поли(4,4'-оксидифенилен-пиромеллитимид)а и пористой полиамид-имидной подложки. Толщина селективного слоя находится в диапазоне 0.1–0.2 мкм [57].

– композиционная газоразделительная мембрана МДК-1 производства ЗАО НТЦ “Владипор” (г. Владимир), состоящая из непористого селективного слоя на основе силоксанового блоксополимера, пористого промежуточного слоя на основе фторопласта и подложки из нетканого материала (полипропилен, лавсан) [58]. Толщина селективного слоя 3–5 мкм.

– лабораторная композиционная мембрана с селективным слоем на основе поливинилтриметилсилана (КМ ПВТМС), полученная методом контактного погружения пористой подложки в раствор полимера в толуоле, описанном в работе [42]. Толщина селективного слоя ПВТМС составила 3.7 мкм.

Эксперименты проводили с использованием индивидуальных компонентов: вода, метанол (MeOH), этанол (EtOH), пропанол-1 (PrOH), бутанол-1 (BuOH), уксусная кислота (HAc), а также их смесей, приготовленных гравиметрическим методом. Состав исходной жидкой фазы контролировали перед проведением каждого эксперимента.

Описание экспериментальной установки и методики измерения паропроницаемости мембран приведено в работе [42]. Для анализа состава бинарных и тройных смесей, содержащих уксусную кислоту, использовали насадочную колонку Porapak Q (1 м × 3 мм).

Для определения давления паров в парогазовом потоке над мембраной при переносе индивидуальных компонентов, применяли уравнение Антуана, описывающее температурные зависимости давления насыщенных паров компонентов [59]. Для определения состава и давления паров в экспериментах с бинарными и тройными жидкими смесями использовали модели на основе коэффициентов активности UNIQUAC/UNIFAC [60].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку в парофазном мембранном процессе разделения водноорганических смесей селективность имеет две составляющих: за счет фазового перехода жидкость/пар и за счет мембраны, учет состояния парожидкостного равновесия (фазовых диаграмм) исследуемых бинарных и тройных смесей имеет важное значение.

Бинарные растворы

При анализе фазовых диаграмм жидкость–пар для водных растворов метанола, этанола, пропанола и бутанола в области низких концентраций спирта можно выделить две особенности: существенное отклонение данного раствора от идеальности (положительное отклонение от закона Рауля) и значительное обогащение паровой фазы молекулами спиртов по сравнению с жидкой фазой (рис. 1).

Обогащение паровой фазы молекулами спиртов в области низких концентраций особенно важно при выделении биоспиртов из паровой фазы. Например, для водноэтанольного раствора при содержании этанола в жидкой фазе 7 мас. % в паровой фазе его содержание возрастает до 42 мас. %, а для бутанола с 1.5 до 22 мас. %. Такой состав паровой фазы позволяет использовать как спиртоселективные, так и водоселективные мембраны. Для уксусной кислоты наблюдается противоположная тенденция – паровая фаза над раствором обеднена молекулами кислоты.

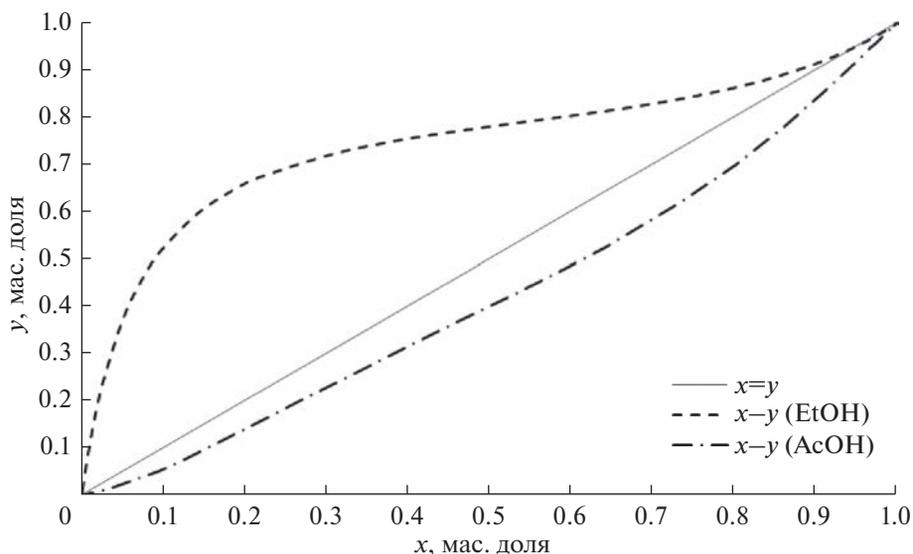


Рис. 1. Диаграмма состава жидкость–пар для бинарных растворов вода–этанол и вода–уксусная кислота при температуре 60°C.

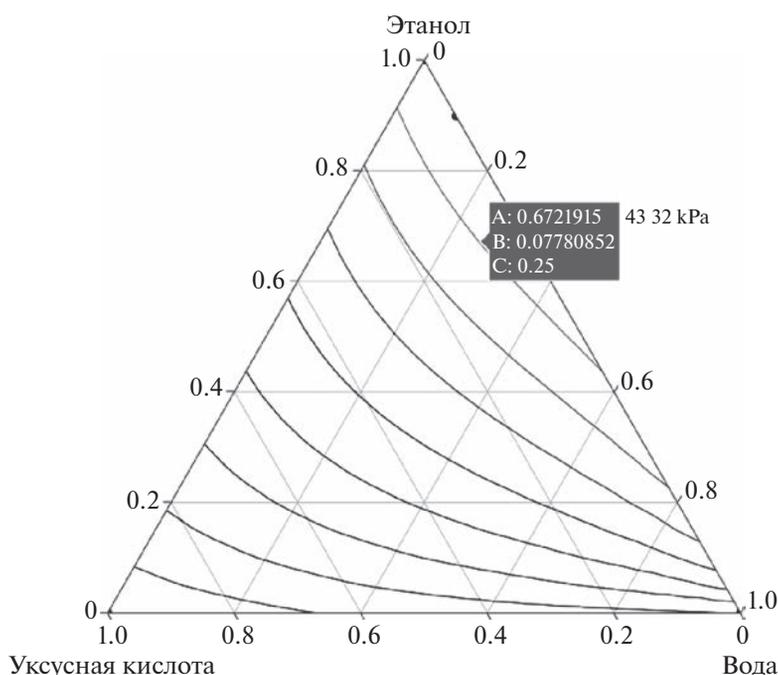


Рис. 2. Диаграмма состава трехкомпонентной системы при 60°C, где А – этанол, В – уксусная кислота, С – вода.

Трехкомпонентные растворы

Для анализа состава жидкость–пар в трехкомпонентных растворах используют тройную диаграмму, представленную в виде равностороннего треугольника. Каждая грань треугольника отражает состав двух компонентов, состав может быть выражен либо в мольных, либо в массовых долях и т.д. Пересечение перпендикуляров, приложенных к противоположным граням, внутри тре-

угольника отражают состав трех компонентов. Изотермы, проведенные от одной грани к другой, отражают информацию о составе компонентов жидкой фазы при постоянном давлении паровой фазы (рис. 2, информация о составе паровой фазы на данной диаграмме отсутствует).

Диаграммы для трехкомпонентных смесей вода–этанол–уксусная кислота также построены при температурах 50–80°C. Определение пара-

Таблица 4. Составы жидкой и равновесной паровой фазы трехкомпонентного раствора вода–этанол–уксусная кислота при температурах проведения эксперимента

Температура °С	Состав жидкой фазы, мас. %		Состав паровой фазы, мас. %	
	этанол	уксусная к-та	этанол	уксусная к-та
60	1.31	6.06	11.4	2.80
70	1.31	6.06	11.5	2.70
80	1.28	6.13	11.3	2.50

метров паропроницаемости мембран и учет вклада фазового перехода жидкость/пар позволили впервые получить данные парового разделения тройных смесей на примере вода–этанол–уксусная кислота. В табл. 4 приведены использованные в экспериментах составы жидких смесей при разных температурах и соответствующие составы паровой фазы.

*Парофазное мембранное разделение:
паропроницаемость индивидуальных компонентов,
бинарных и тройных смесей*

*Индивидуальные компоненты:
гидрофобные мембраны типа МДК*

Исследование паропроницаемости кремний-органических мембран типа МДК проводили для паров индивидуальных компонентов – воды, метанола, этанола, пропанола и бутанола. Интересно отметить, что гидрофобная мембрана МДК проявляет водоселективные свойства при разделении смесей паров вода/метанол и вода/этанол

(рис. 3). Поскольку перенос паров в мембране осуществляется по механизму “растворение-диффузия”, проницаемость определяется вкладом двух составляющих: величиной коэффициента диффузии и величиной коэффициента растворимости. Коэффициенты диффузии в ряду вода-метанол–этанол–пропанол–бутанол однозначно уменьшаются, поэтому наблюдаемое возрастание проницаемости в ряду метанол–этанол–пропанол–бутанол может быть связано исключительно с ростом вклада сорбционной составляющей переноса. Эти результаты качественно согласуются с данными работы [61], где авторы наблюдали рост проницаемости газов в ряду $\text{CH}_4 < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{C}_4\text{H}_{10}$ для аналогичной мембраны Лестосил.

Можно заключить, что мембрана типа МДК является водоселективной по отношению к метанолу и этанолу, спиртоселективной по отношению к бутанолу, и практически неселективной по отношению к пропанолу (рис. 3б). Уровни селективности мембраны МДК невысокие, но в комбинации с фазовым переходом могут быть с успехом

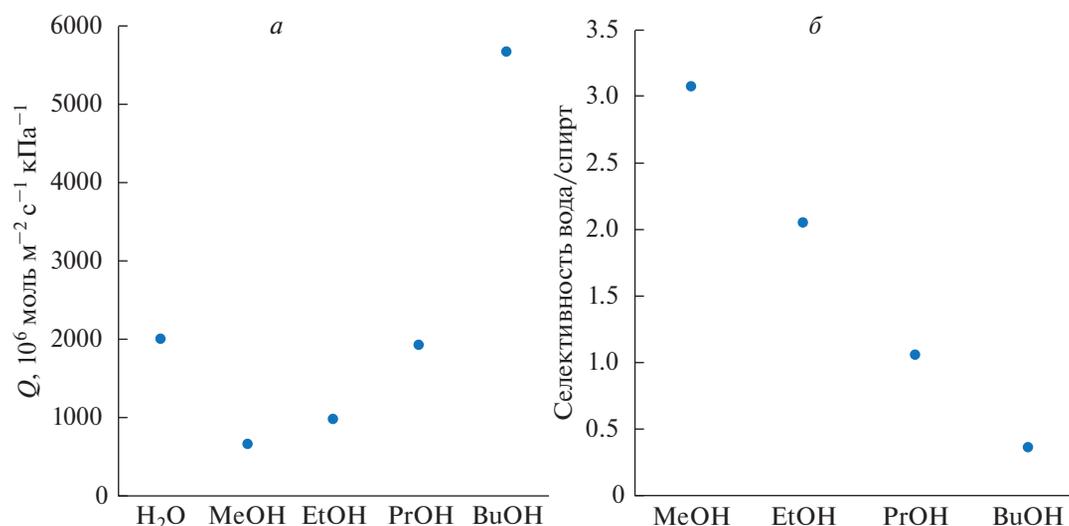


Рис. 3. Проницаемость паров индивидуальных компонентов через мембрану МДК при 50°С (а) и идеальная селективность вода/спирт (б).

Таблица 5. Характеристики парофазного разделения водно-спиртовых смесей на полимерных мембранах при 60°C

Мембрана	Состав питания	$Q_{\text{спирт}} \times 10^6$, моль м ⁻² с ⁻¹ кПа ⁻¹	$Q_{\text{вода}} \times 10^6$, моль м ⁻² с ⁻¹ кПа ⁻¹	α^{PhT} вода/спирт	α^M вода/спирт	α^{OV} вода/спирт
КМ ПВТМС	5.8 мас. % MeOH	24.0	160	0.03	6.3	0.2
	1.3 мас. % PrOH	2.30	150	0.07	47	3.3
Romakon™ - 102 PM	10 мас. % MeOH	13.0	600	0.12	39	4.7
	1.1 мас. % EtOH	3.00	630	0.08	156	13

применены для разделения водно-бутанольных смесей. Полученные данные позволяют формировать реальные области применения мембран МДК в зависимости от состава паровой фазы. Более существенно водоселективные свойства выражены для гидрофобных асимметричных мембран ПВТМС (табл. 1).

Двухкомпонентные растворы

Основные результаты исследования паропроницаемых свойств рассматриваемых мембран для бинарной смеси вода–этанол при температуре 60°C представлены в табл. 5.

Гидрофобная КМ ПВТМС демонстрирует уменьшение проницаемости спирта при увеличении длины молекулы и усиление водоселективных свойств, что можно объяснить более существенным влиянием диффузионной составляющей переноса. Наиболее существенные водоселективные свойства демонстрирует гидрофильная мембрана Romakon™-102 PM, обеспечивая возможность эффективного концентрирования спиртов в ретентате.

Сравнительные результаты селективных характеристик мембран представлены на рис. 4. Исследованные мембраны можно условно разделить на три типа: (1) мембрана МДК с инверсией селективности вода/спирт в ряду метанол–бутанол за счет существенного влияния вклада сорбционной составляющей; (2) мембрана HaPM, демонстрирующая отсутствие однозначного тренда изменения селективности в ряду метанол–бутанол вследствие скомпенсированного изменения составляющих переноса (диффузионной и сорбционной) спиртов; (3) мембраны КМ ПВТМС и Romakon™-102 PM с увеличением селективности вода/спирт в ряду метанол–бутанол за счет более существенного вклада диффузионной составляющей переноса. Наиболее высокие селективности вода/спирт показали мембраны Romakon™-102 PM, по этой причине они были исследованы более детально.

Разделение бинарных смесей мембраной Romakon™-102 PM при различных температурах

Мембраны Romakon™-102 PM, показавшие наиболее высокую селективность, были исследованы в условиях парофазного разделения модельных растворов “вода–этанол” и “вода–уксусная кислота” при различных температурах. В табл. 6 и 7 приведены полученные экспериментальные результаты при содержании этанола и уксусной кислоты около 1 мас. %. Как видно, при малом содержании органического вещества перенос паров воды, этанола и уксусной кислоты слабо зависит от температуры.

Для водных растворов уксусной кислоты также проведено исследование влияния ее содержания на характеристики переноса и разделения паров. Полученные температурные зависимости проницаемости и селективности представлены на рис. 5–7.

Видно, что перенос паров воды и уксусной кислоты существенно зависит от состава раствора: с увеличением содержания уксусной кислоты с 1 до 28 мас. % проницаемость паров воды сни-

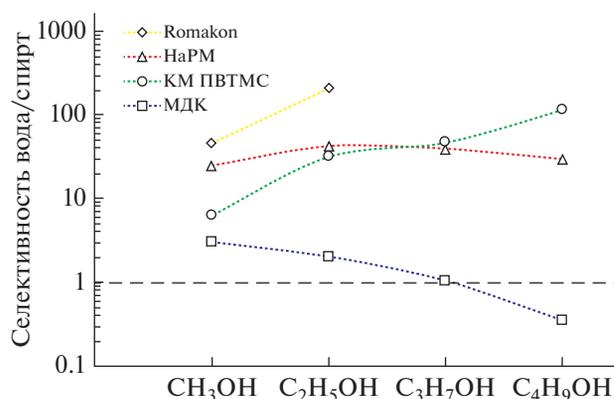


Рис. 4. Характеристики селективности вода/спирт исследованных мембран в ряду низших алифатических спиртов, включая данные для мембраны HaPM [35].

Таблица 6. Результаты парофазного мембранного разделения 1 мас. % водного раствора этанола

Температура, °С	EtOH в исходном р-ре, мас. %	EtOH в паровой фазе, мас. %	$Q_{EtOH} \times 10^6$, моль м ⁻² с ⁻¹ кПа ⁻¹	$Q_{H_2O} \times 10^6$, моль м ⁻² с ⁻¹ кПа ⁻¹	α^{PhT} вода/спирт	α^M вода/спирт	α^{OV} вода/спирт
60	1.10	12.1	3.00	630	0.081	156	12.6
80	1.08	12.2	3.10	620	0.079	161	12.7

Таблица 7. Результаты парофазного мембранного разделения 1 мас. % водного раствора уксусной кислоты

Температура, °С	НАс в исходном р-ре, мас. %	НАс в паровой фазе, мас. %	$Q_{НАс} \times 10^6$, моль м ⁻² с ⁻¹ кПа ⁻¹	$Q_{H_2O} \times 10^6$, моль м ⁻² с ⁻¹ кПа ⁻¹	α^{PhT} вода/кис-та	α^M вода/кис-та	α^{OV} вода/кис-та
50	1.24	0.49	58.4	633	2.57	8.3	21.3
60	1.24	0.44	55.4	608	2.81	9.0	25.3
70	1.08	0.35	64.7	629	3.10	7.8	24.1
80	1.25	0.38	37.0	630	3.34	14	47.0

жается, в среднем, в 1.6 раза, а проницаемость паров уксусной кислоты – в 15 раз. При этом кажущиеся энергии активации проницаемости воды возрастают, что может быть вызвано воздействием кислоты на полимерную матрицу, приводящее к уплотнению диффузионной среды. Этот эффект, вероятно, сказывается и на проницаемости паров самой кислоты, но более сложным образом: с возрастанием концентрации уксусной кислоты температурный параметр E_p сначала увеличивается (11 мас. % НАс), а затем несколько уменьшается (28 мас. % НАс).

Вероятно, диффузионный перенос паров уксусной кислоты в полимерной мембране осложняется взаимодействием кислоты с материалом

мембраны, что и вызывает отмеченные отклонения. Такие зависимости для смесей “вода–уксусная кислота” получены впервые и демонстрируют важность учета состава исходного сырья и температуры процесса для предварительной оценки эффективности разделения. К положительным результатам можно отнести устойчивость мембран в присутствии паров кислоты при повышенной температуре на протяжении всех экспериментов, общее время работы мембраны составило около 30 ч. Повышение селективности вода/НАс при увеличении содержания уксусной кислоты в растворе (рис. 7) позволяет также рекомендовать мембраны для дальнейших исследований в области осушки органических кислот.

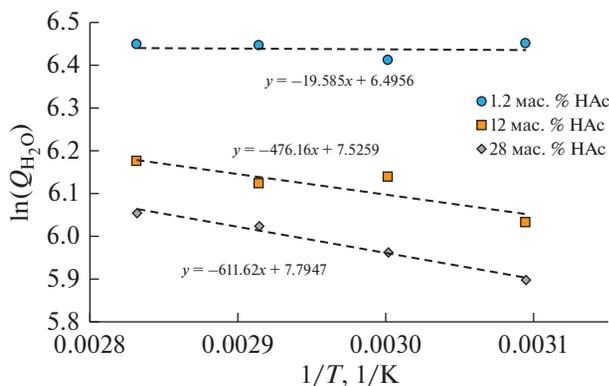
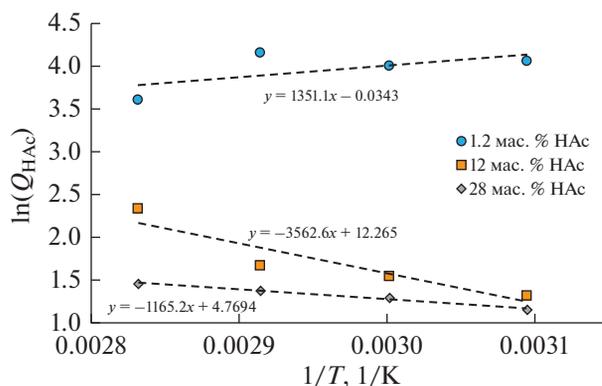
**Рис. 5.** Температурная зависимость проницаемости паров воды при различном содержании уксусной кислоты в водном растворе.**Рис. 6.** Температурная зависимость проницаемости паров уксусной кислоты при ее различном содержании в водном растворе.

Таблица 8. Результаты разделения трехкомпонентной смеси вода/этанол/уксусная кислота

Температура, °C	$Q \times 10^6$ моль м ⁻² с ⁻¹ кПа ⁻¹			α^M		Поток воды в пермеате, кг м ⁻² ч ⁻¹
	вода	EtOH	НAc	вода/EtOH	вода/НAc	
60	441	2.22	9.05	198	49.0	0.44
80	351	1.77	6.56	198	54.0	0.93

*Разделение трехкомпонентных смесей
мембраной RotakonTM-102 PM
при различных температурах*

Исследование проницаемости паров при разделении трехкомпонентного раствора проводили в диапазоне температур 60–80°C. Составы трехкомпонентных смесей и равновесной паровой фазы указаны в табл. 4. Результаты измерения проницаемости компонентов и полученные селективности мембраны представлены в табл. 8.

Как видно из табл. 8 в присутствии уксусной кислоты проницаемость паров воды и этанола снижается по сравнению с бинарной смесью вода/этанол (табл. 6) приблизительно в 1.5 раза, что согласуется с результатами, полученными для смесей вода/НAc. Селективность вода/EtOH в присутствии кислоты увеличивается примерно на 25%, что, вероятно, связано с теми же эффектами, которые вызывают увеличение селективности вода/НAc. Это явление требует отдельного исследования.

*Математическое моделирование процесса
выделения этанола из трехкомпонентной смеси
с применением ПФММ*

При использовании ПФММ из ферментационной смеси отгонкой (либо отдувкой) будет извлекаться в основном этанол в соответствии с диаграммой равновесия жидкость–пар, а уксусная кислота концентрироваться в кубе колонны, после чего ее можно вернуть в биореактор для дальнейшего превращения в этанол. Далее при разделении паров, либо парогазовой смеси, в мембранном блоке через мембрану будут преимущественно проникать пары воды и уксусной кислоты, обеспечивая концентрирование паров этанола в ретентате.

В качестве примера, ниже приведены возможные операционные схемы извлечения и концентрирования этанола из биореактора парофазным мембранным методом (рис. 8). В случае отдувки этанола при температуре меньше температуры кипения жидкой фазы необходимо использование газа-носителя. В качестве газа-носителя может быть использован CO₂, образующийся как по-

бочный продукт биопроцесса. При 80°C, атмосферном давлении и содержании в жидкой фазе этанола и уксусной кислоты 1.3 и 6 мас. % соответственно, состав парогазовой смеси EtOH/H₂O/НAc/CO₂ на выходе отдувочной колонны будет соответствовать 4.16/45.11/0.73/50.00 мол. %. Учитывая, что основную часть паров составляют пары воды, требуется практически полный их отвод через мембрану для получения концентрата с высоким содержанием этанола. При сохранении высокой степени извлечения этанола это возможно обеспечить только в случае поддержания достаточно низкого парциального давления паров воды в пермеате за счет увеличения вакуума (рис. 8а), либо за счет сдвиги пермеата газом-носителем (рис. 8б).

На основе полученных экспериментальных характеристик мембраны было выполнено математическое моделирование процесса разделения в мембранном модуле. В расчете была использована модель противотока, система дифференциальных уравнений материального баланса решалась численно методом конечных разностей. Результаты моделирования представлены на рис. 9–10. Из полученных зависимостей видно, что применение сдвиги при давлении пермеата 20 кПа

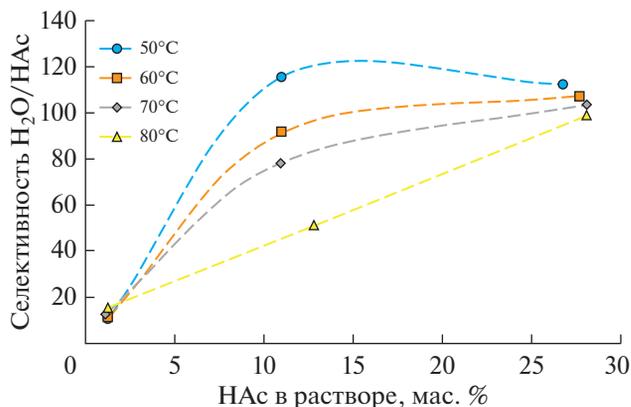


Рис. 7. Зависимость селективности вода/уксусная кислота от состава раствора и температуры (рассчитано на основе аппроксимации экспериментальных данных).

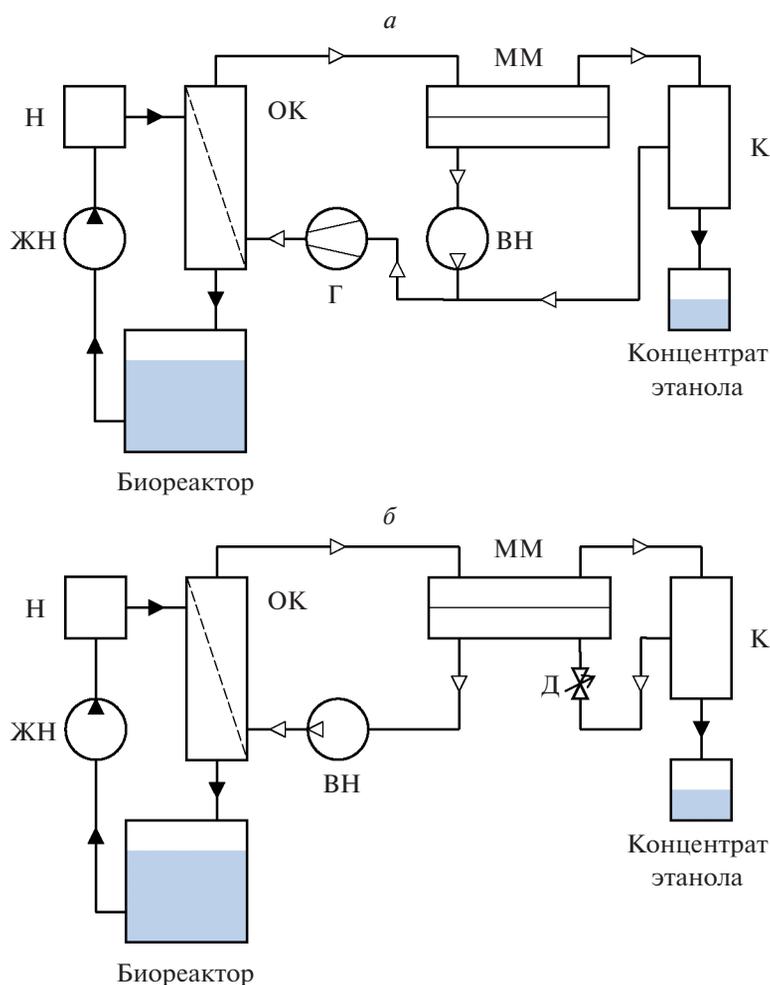


Рис. 8. Схемы процесса извлечения этанола парофазным мембранным методом: *а* — вакуумирование пермеата; *б* — вакуумирование и сдувка пермеата газом-носителем. Обозначения: ВН — вакуумный насос, Г — газодувка, Д — дроссель, ЖН — жидкостный насос, К — конденсатор, ММ — мембранный модуль, Н — нагреватель, ОК — отдувочная колонна.

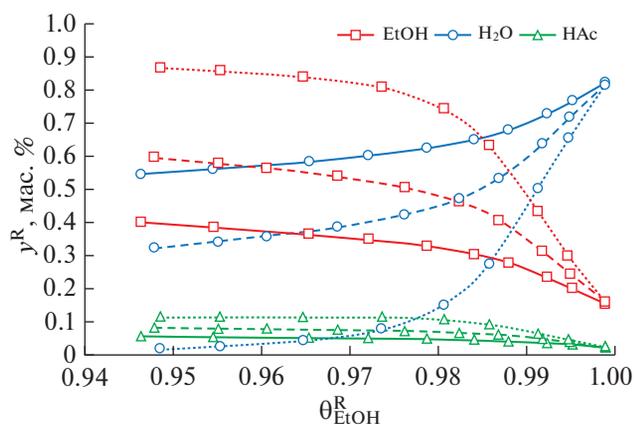


Рис. 9. Зависимость состава ретентата от степени извлечения этанола из потока питания при давлении пермеата 20 (—), 10 (---) и 1 кПа (— · —).

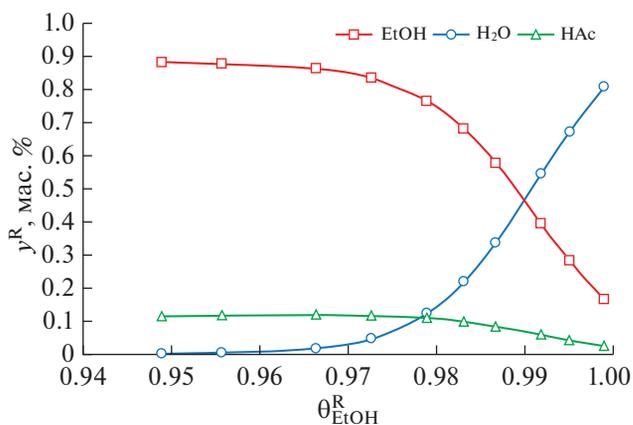


Рис. 10. Зависимость состава ретентата от степени извлечения этанола из потока питания при вакуумировании и сдувке пермеата газом-носителем при давлении 20 кПа.

показывает лучший результат, чем снижение давления пермеата до 1 кПа. С технологической точки зрения снижение давления пермеата ниже 20 кПа будет приводить к существенному увеличению удельных энергозатрат. С другой стороны, добавление потока газа-носителя для сдвиги пермеата требует более производительный вакуумный насос. Примеры проведенного моделирования показывают, что поиск наилучших условий разделения является отдельной задачей многопараметрической оптимизации процесса, включающей варьирование давления, потоков и температуры в зависимости от состава разделяемой смеси и требований к разделению.

Результаты моделирования показывают, что вне зависимости от используемой операционной схемы, содержание уксусной кислоты в концентрате этанола может достигать 12 мас. % вследствие невысокой селективности мембраны этанол/уксусная кислота. Для дальнейшей очистки этанола возможно применение ректификации, поскольку фазовая диаграмма равновесия жидкость–пар для раствора “этанол/уксусная кислота” показывает существенное отклонение от закона Рауля по составу паровой фазы в области высокого содержания этанола. После очистки этанола уксусная кислота может быть возвращена в биореактор для ее дальнейшего превращения в этанол.

Таким образом, в работе показан маршрут извлечения и концентрирования этанола с использованием ПФММ и водоселективных мембран в процессе биопереработки лигнина с помощью синтетической биологической системы, обеспечивающей его получение из уксусной кислоты.

ВЫВОДЫ

Результаты исследования переноса паров воды и C1–C4 алифатических спиртов через коммерческую газоразделительную мембрану МДК показали монотонный рост проницаемости в ряду метанол–бутанол, что связано с более существенным вкладом сорбционной составляющей по сравнению с диффузионной. При этом проницаемость воды находится на уровне пропанол и селективность вода/спирт претерпевает инверсию при переходе от метанола и этанола к бутанолу.

Данные по разделению смесей вода/метанол и вода/пропанол с применением лабораторной КМ ПВТМС дополнили полученные ранее результаты для смесей вода/этанол и вода/бутанол. Результаты показали монотонное увеличение селективности вода/спирт в ряду метанол–бутанол, что связано с более существенным влиянием диффузионной составляющей при переносе спиртов.

Проведенные исследования проницаемости смесей паров вода/метанол и вода/этанол показывают, что коммерческая мембрана российского производства RomakonTM-102 PM обладает высокой селективностью вода/спирт по сравнению с другими исследованными мембранами. При разделении смесей паров вода/уксусная кислота обнаружено существенное уменьшение проницаемости уксусной кислоты при увеличении ее содержания в смеси, при этом проницаемость воды снижается не так значительно, что приводит к существенному росту селективности. Кроме того, мембрана RomakonTM-102 PM демонстрирует сохранение своих разделительных свойств и устойчивость в присутствии уксусной кислоты при повышенной температуре. Для данных мембран также исследовано разделение паров тройной смеси вода/этанол/уксусная кислота и показано сохранение высокой селективности вода/этанол в присутствии кислоты.

Рассмотрен парофазный мембранный метод разделения в применении к водным растворам, содержащим спирты и органические кислоты и на основе полученных экспериментальных данных проведено математическое моделирование процесса выделения этанола из тройной смеси “вода/этанол/уксусная кислота” парофазным мембранным методом, рассчитаны показатели разделения для двух вариантов схемы организации процесса.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-53-12006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Angelici C., Weckhuysen B.M., Buijninx P.C.A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals // Chem. Sus. Chem. 2013. V. 6. № 9. P. 1595–1614.
2. Wu L., Moteki T., Gokhale A.A., Flaherty D.W., Toste F.D. Production of fuels and chemicals from biomass: condensation reactions and beyond // Chem. 2016. V. 1. № 1. P. 32–58.
3. Yang Y., Tian Z., Lan Y., Wang S., Chen H. An overview of biofuel power generation on policies and finance environment, applied biofuels, device and performance // J. Traf. Transport. Engineer. (English Edition). 2021. V. 8. № 4. P. 534–553.
4. Chistyakov A.V., Murzin V.Y., Gubanov M.A., Tsodikov M.V. Pd–Zn Containing Catalysts for Ethanol Conversion // Chemical engineering transactions. 2013. V. 32. P. 619–624.
5. Chistyakov A.V., Zharova P.A., Nikolaev S.A., Tsodikov M.V. Direct Au–Ni/Al₂O₃ catalysed cross-condensation of ethanol with isopropanol into pentanol-2 // Catalysis Today. 2017. V. 279. P. 124–132.

6. *Schubert T.* Production routes of advanced renewable C1 to C4 alcohols as biofuel components – a review // *Biofuels. Bioprod. Bioref.* 2020. V. 14. № 4. P. 845–878.
7. *Sun J., Wang Y.* Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals // *ACS Catal.* 2014. V. 4. № 4. P. 1078–1090.
8. *Devi A., Singh A., Bajar S., Pant D., Din Z.U.* Ethanol from lignocellulosic biomass: An in-depth analysis of pre-treatment methods, fermentation approaches and detoxification processes // *J. Environmental Chemical Engineering.* 2021. V. 9. № 5. P. 105798.
9. *Pinaki D., Parimal P., Kevin J., Das D.* Lignocellulosic bioethanol production: prospects of emerging membrane technologies to improve the process – a critical review // *Rev. Chem. Eng.* 2020. V. 36. № 3. P. 333–367.
10. *Maktham R., Bhargava S.K., Bankupalli S., Ball A.S.* A review on 1st and 2nd generation bioethanol production – Recent Progress // *J. Sustainable Bioenergy Systems.* 2016. V. 6. P. 72–92.
11. *Mupondwa E., Li X., Tabil L., Sokhansanj S., Adapa P.* Status of Canada's lignocellulosic ethanol: Part I: Pre-treatment technologies. 2017. V. 72. P. 178–190.
12. *Mupondwa E., Li X., Tabil L., Sokhansanj S., Adapa P.* Status of Canada's lignocellulosic ethanol: Part II: Hydrolysis and fermentation // *Renewable and Sustainable energy reviews.* 2017. V. 79. P. 1535–1555.
13. *Dashtban M., Schraft H., Qin W.* Fungal bioconversion of lignocellulosic residues; Opportunities and Perspectives // *International J. Biological Sciences.* 2009. V. 5. № 6. P. 578–595.
14. *Arndt F., Schmitt G., Winiarska A., Saft M., Seubert A., Kahnt J., Heider J.* Characterization of an aldehyde oxidoreductase from the mesophilic bacterium *Aromatoleum aromaticum* EbN1, a member of a new subfamily of tungsten-containing enzymes. // *Front. Microbiol.* 2019. V. 10:71.
15. *Seyhan D., Friedrich P., Szalaniec M., Hilberg M., Buckel W., Golding B.T., Heider J.* Elucidating the stereochemistry of enzymatic benzylsuccinate synthesis with chirally labeled toluene // *Chem. Int. Ed. Engl.* 2016. V. 55. № 38. P. 11664–11667.
16. *Fadeev A.G., Selinskaya Y.A., S.Kelley, Meagher M.M., Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Volkov V.V.* Extraction of butanol from aqueous solutions by pervaporation through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) // *J. Membrane Science.* 2001. V. 186. № 2. P. 205–217.
17. *Yakovlev A.V., Shalygin M.G., Matson S.M., Khotimskiy V.S., Teplyakov V.V.* Separation of diluted butanol–water solutions via vapor phase by organophilic membranes based on high permeable polyacetylenes // *J. Membrane Science.* 2013. V. 434. P. 99–105.
18. *Kumar R., Ghosh A.K., Pal P.* Fermentative ethanol production from *Madhuca indica* flowers using immobilized yeast cells coupled with solar driven direct contact membrane distillation with commercial hydrophobic membranes // *Energy Conversion and Management.* 2019. V. 181. P. 593–607.
19. *Ishola M.M., Jahandideh A., Haidarian B., Brandberg T., Taherzadeh M.J.* Simultaneous saccharification, filtration and fermentation (SSFF): A novel method for bioethanol production from lignocellulosic biomass // *Bioresource Technology.* 2013. V. 133. P. 68–73.
20. *Ishola M.M., Brandberg T., Taherzadeh M.J.* Simultaneous glucose and xylose utilization for improved ethanol production from lignocellulosic biomass through SSFF with encapsulated yeast // *Biomass and Bioenergy.* 2015. V. 77. P. 192–199.
21. *Vane L.M.* A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes // *J. Chem. Tech. Biotech.* 2005. V. 80. № 6. P. 603–629.
22. *Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov V.V.* Thermopervaporative removal of isopropanol and butanol from aqueous media using membranes based on hydrophobic polysiloxanes // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 975–982.
23. *Li J., Zhou W., Fan S., Xiao Z., Liu Y., Liu J.* Bioethanol production in vacuum membrane distillation bioreactor by permeate fractional condensation and mechanical vapor compression with polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 268. P. 708–714.
24. *Vane L.M., Alvarez F.R.* Effect of membrane and process characteristics on cost and energy usage for separating alcohol–water mixtures using a hybrid vapor stripping–vapor permeation process // *Chem. Technol. Biotechnol.* 2015. V. 90. № 8. P. 1380–1390.
25. *Netrusov A.I., Teplyakov V.V., Tsodikov M.V., Chistjakov A.V., Zharova P.A., Shalygin M.G.* Laboratory-scale production of hydrocarbon motor fuel components from lignocellulose: combination of new developments of membrane science and catalysis // *Biomass & Bioenergy.* 2020. V. 125. P. 105506.
26. *Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A., Chistjakov A.V., Tsodikov M.V., Netrusov A.I.* Membrane technology in bioconversion of lignocellulose to motor fuel components // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 747–762.
27. *Teplyakov V.V., Shalygin M.G.* Chapter 7 – Integrated systems involving membrane vapor permeation and applications // In: *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation.* 2015. P. 177–201.
28. *Vane L.M., Alvarez F.R.* Membrane-assisted vapor stripping: energy efficient hybrid distillation–vapor permeation process for alcohol–water separation // *J. Chemical Technology and Biotechnology.* 2008. V. 83. № 9. P. 1275–1287.
29. *Xue C., Liu F., Xu M., Zhao J., Chen L., Ren J.* A novel in situ gas stripping-pervaporation process integrated with acetone–butanol–ethanol fermentation for hyper n-butanol production // *Biotechnol. Bioeng.* 2015. V. 113. № 1. P. 120–129.
30. *Okamoto K., Tanihara N., Watanabe H.* Vapor permeation and pervaporation separation of water–ethanol mixtures through polyimide membranes // *J. Membr. Sci.* 1992. V. 68. № 1–2. P. 53–63.
31. *Alkhubdhiri A., Darwish N., Hilal N.* Membrane distillation: A comprehensive review // *Desalination.* 2012. V. 287. P. 2–18.
32. *Shirazi M., Kargari A., Tabatabaei M.* Sweeping Gas Membrane Distillation (SGMD) as an Alternative for Integration of Bioethanol Processing: Study on a Commercial Membrane and Operating Parameters //

- Chemical Engineering Communications. 2014. V. 202. № 4. P. 457–466.
33. *Shalygin M.G., Kozlova A.A., Netrusov A.I., Teplyakov V.V.* Vapor-phase membrane concentration of bioethanol and biobutanol using hydrophobic membranes based on glassy polymers // *Pet. Chem.* 2017. V. 56. P. 977–986.
34. *Si Z., Shan H., Hu S., Cai D., Qi P.* Recovery of ethanol via vapor phase by polydimethylsiloxane membrane with excellent performance // *Chemical Engineering Research and Design.* 2018. V. 136. P. 324–333.
35. *Shalygin M.G., Kozlova A.A., Teplyakov V.V.* Vapor Phase Separation of Water–Alcohol Mixtures with Industrial Nanofiltration Membrane NaRM, Membranes and Membrane Technologies. 2022. V. 4. № 4. P. 64–72.
36. *Beckman I., Syrtsova D., Shalygin M., Kandasamy P., Teplyakov V.* Transmembrane gas transfer: Mathematics of diffusion and experimental practice // *J. Membrane Science.* 2020. V. 601. P. 117737.
37. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V.* High-selectivity polysiloxane membranes for gases and liquids separation (A review) // *Pet. Chem.* 2021. V. 61. P. 959–976.
38. *Wyk S., Ham A.G.J., Kersten S.R.A.* Pervaporative separation and intensification of downstream recovery of acetone-butanol-ethanol (ABE) // *Chem. Engineer. Proces. – Proces. Intensif.* 2018. V. 130. P. 148–159.
39. *Knozowska K., Kujawska A., Li G., Kujawa J.* Membrane assisted processing of acetone, butanol, and ethanol (ABE) aqueous streams // *Chem. Engineeri. Proces. – Proces. Intensif.* 2021. V. 166. № 108462.
40. *Shi G.M., Hua D., Chung T.S.* Chapter 6 – Pervaporation and Vapor Separation // In: *Membrane Separation Principles and Applications.* 2019. P. 181–231.
41. *Montoya J.P.* Membrane Gas Exchange: Using hollow fiber membranes to separate gases from liquid and gaseous streams // *MedArray, Inc.* (2010).
42. *Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A., Netrusov A.I.* Composite membranes with a polyvinyltrimethylsilane skin layer for separation of water–alcohol mixtures // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 949–957.
43. *Sun W., Jia W., Xia C., Zhang W., Ren Z.* Study of in situ ethanol recovery via vapor permeation from fermentation // *J. Membrane Science.* 2017. V. 530. P. 192–200.
44. <https://www.membranium.com/ru/catalog/nanofiltratsiya/product-ro-017/> (11.07.2022).
45. *Syrtsova D.A., Teplyakov V.V., Filistovich V.A., Savitskaya T.A., Kimlenka I.M., Makarevich S.E., Grinshpan D.D.* Cellulose-Based Composite Gas Separation Membranes. // *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 1. P. 353–360.
46. *Li Y., Wee L.H., Martens J.A., Vankelecom I.F.J.* ZIF-71 as a potential filler to prepare pervaporation membranes for bio-alcohol recovery // *J. Materials Chemistry A.* 2014. V. 2. P. 10034–10040.
47. *Zhang G., Li J., Wang H.N., Fan R., Zhang G., Zhang S.J.* Enhanced flux of polydimethylsiloxane membrane for ethanol permselective pervaporation via incorporation of MIL-53 particles // *J. Membrane Science.* 2015. V. 492. P. 322–330.
48. *He X., Wang T., Huang J., Chen J., Li J.* Fabrication and characterization of superhydrophobic PDMS composite membranes for efficient ethanol recovery via pervaporation // *Separation and Purification Technology.* 2020. V. 241. P. 116675.
49. *Böddeker K.W., Bengtson G., Pingel H.* Pervaporation of isomeric butanols // *J. Membrane Science.* 1990. V. 54. № 1–2. P. 1–12.
50. *Rom A., Friedl A.* Investigation of pervaporation performance of POMS membrane during separation of butanol from water and the effect of added acetone and ethanol // *Separation and Purification Technology.* 2016. V. 170. P. 40–48.
51. *Kujawski W.* Pervaporative removal of organics from water using hydrophobic membranes. Binary mixtures // *Separation Science and Technology.* 2000. V. 35. № 1. P. 89–108.
52. *Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V.* High-Performance reinforced PTMSP membranes for thermopervaporation removal of alcohols from aqueous media // *Membr. Membr. Technol.* 2020. V. 2. P. 45–53.
53. *González-Marcos J.A., López-Dehesa C., González-Velasco J.R.* Effect of operation conditions in the pervaporation of ethanol–water mixtures with poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes // *J. Applied Polymer Science.* 2004. V. 94. № 4. P. 1395–1403.
54. *Volkov V.V., Fadeev A.G., Khotimsky V.S., Litvinova E.G., Selinskaya Y.A., McMillan J.D., Kelley S.S.* Effects of synthesis conditions on the pervaporation properties of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] useful for membrane bioreactors // *J. Applied Polymer Science.* 2004. V. 91. № 4. P. 2271–2277.
55. *Knozowska K., Kujawska A., Kujawa J., Kujawski W., Bryjak M., Chrzanowska E., Kujawski J.* Performance of commercial composite hydrophobic membranes applied for pervaporative reclamation of acetone, butanol, and ethanol from aqueous solutions: Binary mixtures // *Separation and Purification Technology.* 2017. V. 188. P. 512–522.
56. *Guan Y., Hua S., Y. W., Qin P., Karim M.N., Tan T.* Separating isopropanol from its diluted solutions via a process of integrating gas stripping and vapor permeation // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 24031–24037.
57. *Sapegin D.A., Gubanov G.N.K.S.V., Kruchinina E.V., Saprykina N.N., Volkov A.Y., Vylegzhanina M.E.* Characterisation of Romakon™-PM pervaporation membranes for the separation of dilute aqueous alcohol mixtures // *Separation and Purification Technology.* 2020. V. 240. P. 116605.
58. <http://www.vladipor.ru/> (11.07.2022).
59. *Рид П., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. С. 592.
60. http://vle-calc.com/phase_diagram.html (13.03.2022).
61. *Семенова С.И., Вдовин П.А., Тарасов А.В., Дерягина Е.Э., Масленин С.Б.* Композитные мембраны для выделения тяжелых фракций углеводородов из нефтяных и попутных газов // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2003. Т. 20. № 4.

Polymer Membranes for Vapor-Phase Concentration of Volatile Organic Products of Biomass Processing

M. G. Shalygin^{1, *}, A. A. Kozlova¹, J. Heider², D. A. Sapegin³, A. I. Netrusov^{1, 4}, and V. V. Teplyakov¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, 119991 Russia*

²*Microbiology Department, Philipps-University Marburg, Biegenstraße, 10, Marburg, 35032 FRG*

³*S&R Systems LLC, Saint Petersburg, 191123 Russia*

⁴*Microbiology Department of Moscow State University, Moscow, 119992 Russia*

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

The biomass processing is one of the demanded promising technologies including energy carriers and valuable chemical reagents. The developed processes of lignin bio-processing suggest the use of a synthetic biological system that allows obtaining lower aliphatic alcohols through the stage of formation of carboxylic acids. Due to the production of alcohols in the form of dilute aqueous solutions, their recovery and concentration are extremely energy-consuming stages. In this paper, a vapor-phase membrane separation method is considered in application to aqueous solutions containing alcohols and organic acids. The transfer of vapors of water, C1–C4 alcohols and acetic acid through commercial pervaporation and gas separation membranes, which have not been previously studied for this purpose, has been investigated. RomakonTM-102 PM membrane demonstrated the highest separation of water-alcohol mixtures. Based on the experimental data obtained, mathematical modeling of the process of ethanol recovery from triple mixture “water/ethanol/acetic acid” by the vapor-phase membrane method was carried out.

Keywords: polymer membranes, lignocellulose bioprocessing, bioalcohols, carboxylic acids, membrane vapor separation