

# МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 13, номер 5, 2023

---

---

Исследование процесса получения гидроксида натрия из раствора карбоната натрия методом биполярного электролиза	
<i>Е. Н. Носова, Д. М. Мусатова, С. С. Мельников, В. И. Заболоцкий</i>	347
Нейтрализационный диализ смешанного раствора фенилаланина и минеральной соли: влияние концентрации и скорости потока растворов кислоты и щелочи	
<i>М. В. Порожный, В. В. Гиль, А. Э. Козмай</i>	358
О влиянии природы противоиона на свойства перфторсульфополимерных мембран с длинной и короткой боковой цепью	
<i>А. В. Паршина, Е. Ю. Сафронова, А. С. Ельникова, Н. Стреттон, О. В. Бобрьшова</i>	369
Деоксигенация абсорбента CO <sub>2</sub> на основе моноэтаноламина в мембранных контакторах газ–жидкость с применением композиционных мембран	
<i>Д. О. Калмыков, С. А. Широких, Д. Н. Матвеев, Т. С. Анохина, С. Д. Баженов</i>	380
Числа переноса противоионов в ячеечной модели заряженной мембраны	
<i>А. Н. Филиппов</i>	393
Экспериментальное определение газотранспортных характеристик полуволоконных мембран из полисульфона и полифениленоксида по отношению к благородным газам	
<i>А. А. Атласкин, С. С. Крючков, А. Н. Степакова, И. С. Моисеенко, Н. С. Цивковский, К. А. Смородин, А. Н. Петухов, М. Е. Атласкина, И. В. Воротынец</i>	402
Исследование водородопроницаемости через поверхностно модифицированные Pd–Cu мембраны при низких температурах	
<i>И. С. Петриев, П. Д. Пушанкина, Г. А. Андреев</i>	412
Оценка влияния электроосмоса на эффективность электробаромембранного разделения с использованием трековых мембран	
<i>Д. Ю. Бутыльский, С. А. Мареев, И. И. Рыжков, М. Х. Уртенов, П. Ю. Апель, В. В. Никоненко</i>	423

---

---

# Contents

---

---

**Vol. 13, No. 5, 2023**

---

---

Exploring the Production of Sodium Hydroxide via Bipolar Electrodialysis from Sodium Carbonate Solutions <i>E. N. Nosova, D. M. Musatova, S. S. Melnikov, and V. I. Zabolotsky</i>	347
Neutralization Dialysis of Phenylalanine and Mineral Salt Mixed Solution: Effect of Concentration and Flow Rate of Acid and Alkali Solutions <i>M. V. Porozhnyy, V. V. Gil, and A. E. Kozmai</i>	358
On the Influence of Counter-Ion Nature on Properties of Perfluorosulfonic Acid Membranes with Long and Short Side Chain <i>A. V. Parshina, E. Yu. Safronova, A. S. Yelnikova, N. Stretton, and O. V. Bobreshova</i>	369
Deoxygenation of CO <sub>2</sub> Solvent Based on Monoethanolamine in Gas–Liquid Membrane Contactors Using Composite Membranes <i>D. O. Kalmykov, S. A. Shirokikh, D. N. Matveev, T. S. Anokhina, and S. D. Bazhenov</i>	380
Counterion Transference Numbers in the Cell Model of a Charged Membrane <i>A. N. Filippov</i>	393
Experimental Determination of the Gas Transport Characteristics of Polysulfone and Polyphenyleneoxide Hollow-Fiber Membranes in Relation to Noble Gases <i>A. A. Atlaskin, S. S. Kryuchkov, A. N. Stepakova, I. S. Moiseenko, N. S. Tsivkovsky, K. A. Smorodin, A. N. Petukhov, M. E. Atlaskina, and I. V. Vorotyntsev</i>	402
Investigation of Low-Temperature Hydrogen Permeability of Surface Modified Pd–Cu Membranes <i>I. S. Petriev, P. D. Pushankina, and G. A. Andreev</i>	412
Evaluation of the Effect of Electroosmosis on the Efficiency of Electrobaromembrane Separation Using Track-Etched Membranes <i>D. Yu. Butylskii, S. A. Mareev, I. I. Ryzhkov, M. Kh. Urtenov, P. Yu. Apel, and V. V. Nikonenko</i>	423

---

---

УДК 544.6.018.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ ИЗ РАСТВОРА КАРБОНАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© 2023 г. Е. Н. Носова<sup>а</sup>, \*, Д. М. Мусатова<sup>а</sup>, С. С. Мельников<sup>а</sup>, \*\*, В. И. Заболоцкий<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: nosova.el@inbox.ru

\*\*e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

В работе исследовано получение гидроксида натрия методом биполярного электродиализа из раствора карбоната натрия с применением биполярных мембран МБ-3. Для исследований использован лабораторный электродиализатор-синтезатор с трехкамерной элементарной ячейкой. Мембранный пакет электродиализатора содержал пять элементарных ячеек, активная площадь каждой мембраны 1 дм<sup>2</sup>. Для сравнения полученных массообменных характеристик дополнительно был исследован процесс получения гидроксида натрия из сульфата натрия. Показано, что использование карбоната натрия в качестве исходного раствора позволяет увеличить концентрацию получаемой щелочи с 0.92 до 1.7 М при сопоставимых условиях проведения процесса по сравнению с получением гидроксида натрия из раствора сульфата натрия. При использовании карбоната натрия выход по току по щелочи составляет более 70% во всех экспериментах, в то время как при получении щелочи из раствора сульфата натрия выход по току резко падает до 0.4–0.5 при достижении концентрации выше 0.8 М NaOH. Энергозатраты на перенос одного килограмма щелочи находятся в пределах 2.8–13.9 кВт·ч/кг при рабочих плотностях тока 1–3 А/дм<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** электродиализ с биполярными мембранами, биполярная мембрана, гидроксид натрия, карбонат натрия, выход по току

**DOI:** 10.31857/S221811722305005X, **EDN:** GLUVBX

### ВВЕДЕНИЕ

Очистка сточных вод представляет собой серьезную проблему, имеющую последствия для нашего общества как с точки зрения воздействия на окружающую среду, так и с точки зрения экономических потерь. Одним из основных решений по ограничению использования нового сырья и производства отходов является переход к экономике замкнутого цикла. В этом плане перспективными выглядят мембранные процессы разделения и, в частности, электродиализ. Электродиализные процессы – обычный электродиализ, селективный электродиализ, электродиализ с биполярными мембранами, продемонстрировали свой потенциал и высокую экологическую эффективность [1].

Электродиализ с биполярными мембранами (ЭДБМ), позволяет проводить конверсию растворов солей в соответствующие кислоты и основания, т.е. осуществлять процесс, обратный реакции нейтрализации. Данный процесс возможен благодаря использованию биполярных мембран

(БПМ). Биполярная мембрана представляет собой бислойный композит, состоящий из катионообменного и анионообменного слоев (часто называемых монополярными слоями биполярной мембраны). При поляризации биполярной мембраны электрическим током в области контакта монополярных слоев протекает ряд процессов, совокупность которых принято называть “реакцией диссоциации воды”. Образующиеся ионы водорода под действием электрического тока переносятся через катионообменный слой в прилегающий раствор, куда также попадают анионы через смежную анионообменную мембрану, в результате катионообменный слой контактирует с раствором кислоты. Ионы гидроксида переносятся через анионообменный слой в прилегающий раствор, куда также попадают катионы через смежную катионообменную мембрану, в результате анионообменный слой контактирует с раствором щелочи. Биполярная мембрана препятствует переносу ионов соли (катионов через анионообменный слой и анионов через катионообменный), поэтому

получившиеся растворы кислоты и щелочи не смешиваются. Суммарное уравнение реакции зачастую представляют в следующей форме:



Применению биполярного электролиза в различных процессах посвящен ряд обзорных статей [2–5].

Одной из главных областей применения ЭДБМ является получение неорганических кислот и оснований из сточных вод, содержащих фосфат, нитрат, сульфат или хлорид натрия [6, 7]. Хорошо изучено применение ЭДБМ для синтеза органических кислот [8–14], корректировки и контроля рН [15–18], извлечения ценных [19–21] и ядовитых [22–25] веществ.

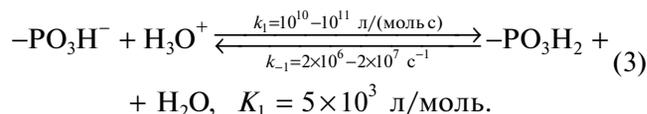
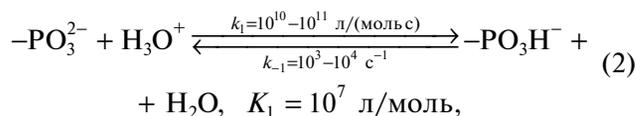
Процессы получения HF и HNO<sub>3</sub> из травильного раствора производства нержавеющей стали [26] и восстановления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaOH из отработанного раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вязкого производства [27], HCl и NaOH [28], LiOH из LiCl в среде апротонного растворителя [29] доведены до стадии промышленного внедрения.

В случае органических соединений более изученным является процесс получения кислот, перечень органических оснований, полученных методом биполярного электролиза, существенно уже [2, 30–32]. В случае неорганических соединений существенной разницы между кинетикой процесса получения кислот и оснований нет. Изучение процесса получения щелочей из неорганических электролитов может быть интересно в контексте применения полученных знаний для процессов получения гидроксида лития, спрос на который стремительно растет в последние годы.

При получении неорганических кислот и оснований предельно достижимые концентрации составляют 0.5–2.0 М. Использование гомогенных мембран, а также исследования, проводимые в лабораторных электролизных ячейках, показывают более высокие достижимые концентрации и выходы по току. Существует несколько факторов, ограничивающих получение высокочистых и высококонцентрированных щелочей методом биполярного электролиза. В первую очередь, достижению высокой концентрации щелочи препятствует диффузия кислоты из кислотной камеры через биполярную мембрану. Переносимая через биполярную мембрану кислота не только снижает получаемую концентрацию щелочи, но и приводит к ее загрязнению. Разница концентраций с двух сторон биполярной мембраны приводит к осмотическому переносу воды [33]. В работе Ковалева и соавт. [34] было показано, что перенос кислоты во многом зависит от величины заряда, размера аниона и химической

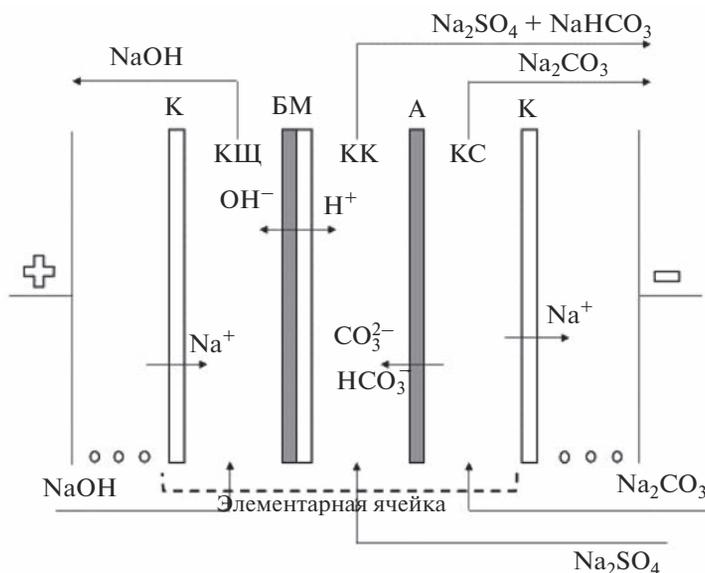
природы ионогенных групп монополярных слоев биполярной мембраны.

Слабокислотные ионогенные группы выступают в роли катализаторов реакции диссоциации воды на биполярной границе, позволяют снизить рабочее напряжение на биполярной мембране, но при этом участвуют в реакциях протонирования/депротонирования. Например, для фосфорнокислотных групп катионообменного слоя мембраны МБ-3 протекают следующие реакции [35]:



Распределение концентраций различных форм фосфорнокислотных ионогенных групп вблизи области контакта катионообменного и анионообменного слоев для биполярной мембраны МБ-3 было показано Умновым и соавт. [36]. Степень протонирования ионогенных групп катионообменного слоя зависит от концентрации ионов водорода внутри мембраны. Ионы водорода могут попадать в катионообменный слой биполярной мембраны при контакте с внешним раствором (содержание ионов водорода при этом определяется их концентрацией во внешнем растворе) или появляться в результате протекания реакции диссоциации воды на биполярной границе. Второй процесс является главной особенностью биполярных мембран и, по сути, неизбежен. В то же время можно снизить или даже предотвратить попадание анионов кислоты внутрь катионообменного слоя. Осуществить это можно, если создать “реакционный слой” внутри диффузионного слоя вблизи поверхности биполярной мембраны [37]. Протекание химической реакции позволяет снизить до нуля концентрацию анионов кислоты на границе реакционный слой/диффузионный слой и предотвратить попадание анионов в катионообменный слой биполярной мембраны. Последнее обстоятельство должно существенно повысить массообменные характеристики процесса биполярного электролиза для получения щелочей.

Мембрана МБ-3 обладает двумя качествами, которые делают ее наиболее подходящей мембраной для данного исследования. Во-первых, с точки зрения рабочего напряжения (и энергозатрат процесса в целом) это лучшая из гетерогенных биполярных мембран, производившихся в промышленных масштабах [38]. Во-вторых, у нее заведомо низкая удерживающая способность по ионам соли [34]. Последнее позволяет утверждать, что если удастся улучшить характеристики процесса с использованием мембраны МБ-3, то в



**Рис. 1.** Схема мембранного пакета электродиализного аппарата. КЩ – щелочная камера, КК – кислотная камера, КС – солевая камера, К – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана, БМ – биполярная мембрана.

дальнейшем возможно применение более доступных асимметричных биполярных мембран [39] или, что на высокоселективных биполярных мембранах характеристики процесса удастся повысить еще более существенно. В связи с этим и возникает идея о проведении процесса в режиме, когда сгенерированные в результате диссоциации воды ионы водорода возможно каким-либо образом связать или удалить из кислотной камеры, таким образом снизив потерю селективности биполярной мембраной МБ-3. Удобной системой для изучения влияния химической реакции, протекающей у поверхности биполярной мембраны, на характеристики процесса ЭДБМ являются карбонаты щелочных металлов.

Целью данной работы является исследование процесса получения гидроксида натрия из карбоната натрия в лабораторном электродиализном аппарате с применением биполярных мембран МБ-3 в условиях протекания химической реакции в объеме раствора, циркулирующего через кислотную камеру электродиализатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Ионообменные мембраны*

В лабораторной ячейке использовались биполярная мембрана МБ-3, анионообменная мембрана МА-41 и катионообменная мембрана МК-40. Все мембраны произведены ООО ОХК “Шекино-Азот”, Россия.

Биполярная мембрана МБ-3 получена методом горячего прессования двух гетерогенных мембран – анионообменной МА-41 и катионооб-

менной МК-41. Мембрана МБ-3 обладает наименьшим рабочим потенциалом, сравнимым с рабочим потенциалом на гомогенных биполярных мембранах. При этом ее селективность (т.е. способность удерживать ионы соли) среди российских биполярных мембран является самой низкой.

### *Лабораторный электродиализатор*

Исследование процесса получения гидроксида натрия проводилось в лабораторном электродиализаторе-синтезаторе LabED (разработка кафедры физической химии Кубанского государственного университета).

В качестве элементарной ячейки была выбрана трехкамерная ячейка. Известные исследования показывают, что данный тип ячейки лучше подходит для процессов получения сильных кислот и щелочей, а также способствует получению более чистых веществ [5]. Схема элементарной ячейки, а также направления потоков ионов показаны на рис. 1.

Характеристики лабораторного электродиализатора приведены в табл. 1.

Растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  с концентрациями 0.05 моль-экв/л и 0.1 моль/л, соответственно, подавали в кислотную и щелочную камеры электродиализатора. В солевую камеру подавали 0.5 моль-экв/л раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В начале эксперимента задавались следующие объемы раствора в каждом из трактов: щелочной и кислотный – 1 л, солевой – 4 л. Поскольку ионы соли в растворе находятся в гидратированном состоянии, то по мере протекания

**Таблица 1.** Характеристики лабораторного электродиализатора LabED

Рабочие размеры канала:	
длина $L$ , см	20
ширина $w$ , см	5
межмембранное расстояние $h$ , мм	0.9
Количество элементарных ячеек $N$ , шт.	5–10
Распределение растворов	Параллельное
Тип элементарной ячейки	Двух- или трехкамерная
Материалы:	
прокладки	ПЭВД
сепараторы-турбулизаторы	Сетчатые турбулизаторы из ПЭВД с размером ячейки $4 \times 4$ мм, расположенные под углом $45^\circ$ к потоку
катод	Платинированный титан
анод	Платинированный титан
стяжные плиты	Полипропилен

процесса объемы растворов в каждой из камер изменялись. Изменение объемов растворов в щелочной и кислотной камерах фиксировалось с помощью градуированных цилиндров.

Для исключения влияния разбавления раствора в солевой камере концентрацию карбоната натрия в ходе эксперимента поддерживали в диапазоне 0.45–0.55 моль-экв/л. pH раствора определяли с помощью pH-метр-иономера “SevenCompact pH meter S220 Mettler-Toledo”, Швейцария; диапазон измерений pH: –2.00–20.00; точность измерения:  $\pm 0.002$ . Проводимость растворов измеряли с помощью кондуктометра “SevenCompact conductivity S230 Mettler-Toledo”, Швейцария; диапазон измерений проводимости: 0.001–1000 мСм/см; точность измерения:  $\pm 0.5\%$ . Полученные значения электропроводности и pH использовали для корректировки концентрации карбоната натрия в солевом растворе на основании предварительной калибровки.

В кислотном тракте циркулировал раствор сульфата натрия. Использование сульфата натрия позволяет поддерживать электропроводность раствора, циркулирующего через кислотную камеру, на примерно постоянном уровне в течение всего эксперимента, что благоприятным образом сказывается на характеристиках процесса в целом. Подобный прием использовался ранее в работе [40].

Измерения проводились в циркуляционном режиме. Принципиальная гидравлическая схема установки показана на рис. 2. Для прокачки растворов использовали перистальтический насос (Heidolph Hei- FLOW Value 01 (PD 5001)), Германия: диапазон скоростей, об/мин – от 10 до 120; электронный контроль скорости с точностью, % –  $\pm 2$ ;

скорость протока раствора по всем камерам задавалась одинаковой и составляла 10 л/ч, что соответствует линейной скорости 6.2 см/с.

Эксперименты проводили при плотностях тока 1, 2 и 3 А/дм<sup>2</sup>. Для выявления влияния концентрации сульфата натрия в кислотном тракте на характеристики процесса были проведены испытания при концентрациях сульфата натрия в кислотной камере 0.025 и 0.1 М (здесь и далее указана концентрация сульфат ионов в растворе).

Контролируемыми величинами являлись: напряжение на электродиализном модуле, удельная электропроводность и pH во всех камерах аппарата, а также концентрация гидроксида натрия в щелочной камере и содержание сульфат и карбонат ионов в растворе гидроксида натрия.

Концентрацию получаемой щелочи и содержания примесей карбонат ионов определяли методом потенциометрического титрования на автоматитраторе “TitroLine 7750-Titrisoft”, Германия: диапазон/дискретность/точность измерений pH: –4–18/0.001/ $\pm 0.002$ .

Содержания сульфат ионов определяли методом ионной хроматографии на разделительной ионообменной хроматографической колонке “Аквилон”, Москва: диапазон массовой концентрации сульфат-иона, мг/дм<sup>3</sup>: от 0.20 до 20 вкл.; показатель точности при  $P = 0.95$ , %: 10.

Полученные данные были использованы для расчета основных характеристик аппарата: интегрального выхода по току (4) и удельных энергозатрат (5) на получение 1 кг щелочи.

$$\eta = \frac{F}{IN_{el.cel}} \left( \frac{n}{t} \right), \quad (4)$$

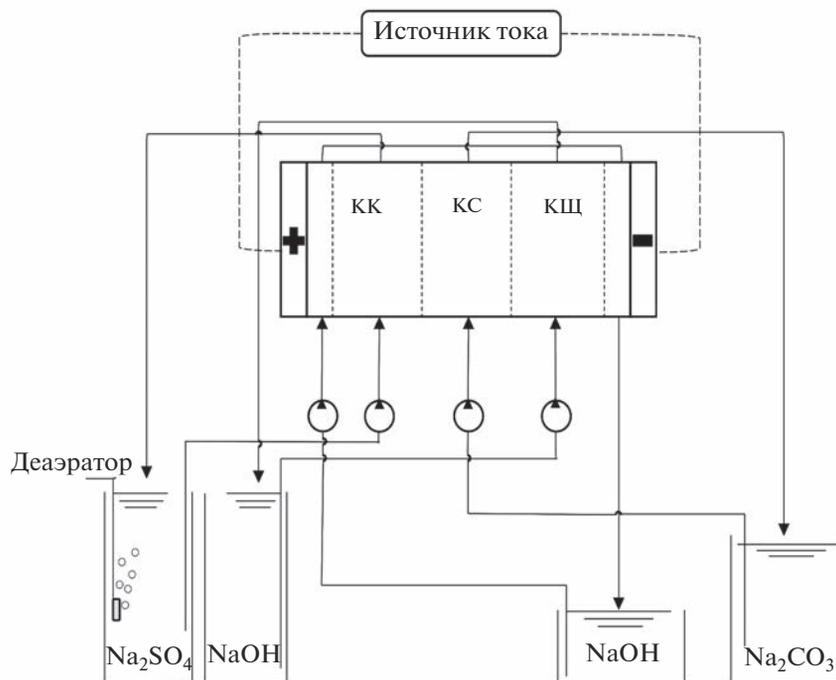


Рис. 2. Схема лабораторной установки. КЩ – щелочная камера, КК – кислотная камера, КС – солевая камера.

где  $F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль),  $I$  – ток (А),  $N_{\text{el.cel}}$  – количество парных камер,  $n$  – количество щелочи (моль),  $t$  – время (с).

$$E = \frac{(U_{\text{ED}} - U_{\text{el.cel}})F}{M\eta N_{\text{el.cel}}}, \quad (5)$$

где  $U_{\text{ED}}$  – напряжение на электродиализном аппарате (В),  $U_{\text{el.cel}}$  – напряжение на приэлектродные камеры (В),  $F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль),  $M$  – молярная масса гидроксида натрия (39.997 г/моль),  $\eta$  – выход по току щелочи,  $N_{\text{el.cel}}$  – количество парных камер.

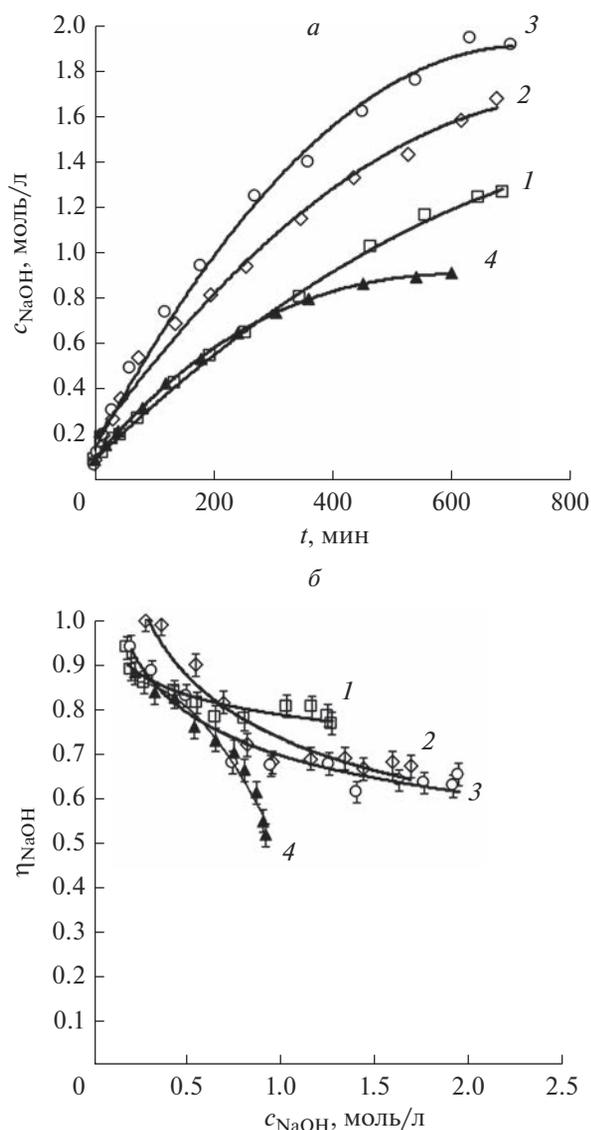
Для сравнения был проведен эксперимент по получению гидроксида натрия из сульфата натрия. В дополнительном эксперименте использовались следующие параметры: плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>, концентрация исходного раствора сульфата натрия 0.5 М, концентрация исходного раствора гидроксида натрия и серной кислоты в соответствующих трактах 0.1 М.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показаны зависимости концентрации гидроксида натрия от времени проведения эксперимента и выхода по току по щелочи от концентрации гидроксида натрия в щелочном тракте для процессов получения натриевой щелочи из карбоната натрия (при различных плотностях тока) и из сульфата натрия при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>.

Из рис. 3а видно, что в начале эксперимента концентрация гидроксида натрия возрастает линейно для всех исследованных систем. Во второй половине эксперимента рост концентрации замедляется, и она стремится к выходу на плато. Анализ зависимостей выхода по току от концентрации гидроксида натрия (рис. 3б) показывает, что для щелочи, полученной с использованием карбоната натрия, характерна слабая зависимость от концентрации. Интегральные выходы по току остаются достаточно высокими (0.65–0.8) даже при достижении плато по концентрации гидроксида натрия в щелочной камере. В случае, когда исходным раствором является сульфат натрия, наоборот, наблюдается резкое падение выхода по току по мере нарастания концентрации щелочи (происходит снижение выхода по току с 0.85 до 0.5 при росте концентрации гидроксида натрия от 0.1 до 0.8 М).

Отличия, которые наблюдаются в зависимости выходов по току от концентрации конечного продукта для различных исходных растворов, указывают на различные механизмы, ограничивающие предельно достижимую концентрацию гидроксида натрия. В случае сульфата натрия в растворе, циркулирующем в кислотном тракте, происходит накопление ионов водорода. По мере роста концентрации серной кислоты все большее количество ионов водорода может сорбироваться обратно катионообменным слоем, в результате чего происходит протонирование ионогенных

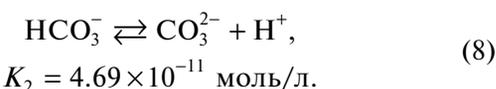
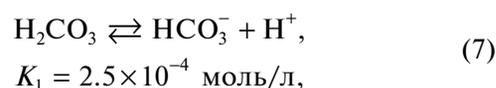
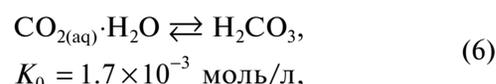


**Рис. 3.** Зависимость концентрации гидроксида натрия в щелочной камере от времени проведения процесса (а) выхода по току по гидроксиду натрия от его концентрации (б). 1–3 – исходный раствор карбонат натрия, плотность тока 1, 2 и 3 А/дм<sup>2</sup>; 4 – исходный раствор сульфат натрия, плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>.

групп катионообменного слоя биполярной мембраны, вследствие чего снижается его обменная емкость. Как известно, при снижении обменной емкости повышается количество необменносорбируемого электролита, и возрастает диффузионная проницаемость ионообменника [41]. Возникающий в результате существенный диффузионный поток, направленный из кислотной камеры в щелочную камеру, препятствует дальнейшему накоплению как кислоты, так и щелочи [34]. Заметим, что движущая сила этого потока – разница концентраций кислоты по разные стороны биполярной мембраны остается в данном слу-

чае постоянной за счет протекающей реакции нейтрализации или может даже увеличиваться по мере увеличения концентрации кислоты в кислотной камере. Встречный диффузионный поток со стороны щелочной камеры в кислотную заметно ниже, поскольку сильноосновные аммониевые основания (ионогенные группы в анионообменном слое биполярной мембраны МБ-3) не подвергаются депротонированию, и, как следствие, указанные эффекты, связанные с потерей обменной емкости, для анионообменного слоя отсутствуют.

Рассмотрим процессы, происходящие в кислотной камере электродиализатора при использовании карбоната натрия в качестве исходного раствора. Форма существования угольной кислоты в растворе зависит от его показателя pH: при pH менее 4.5 основной формой является угольная кислота, в водных растворах представляющая растворенные молекулы углекислого газа; при pH от 4.5 до 8.2 основной формой является гидрокарбонат ион; при pH от 8.2 и выше основной формой является карбонат ион. Равновесие между различными формами угольной кислоты описывается уравнениями:



Под действием электрического тока карбонат ионы из солевой камеры мигрируют в кислотную камеру через анионообменную мембрану (рис. 1). Одновременно биполярная мембрана генерирует эквивалентное количество ионов водорода, которые также попадают в раствор в кислотной камере. В результате взаимодействия карбонат аниона с ионом водорода в объеме камеры протекает реакция обратная реакции (8), в результате чего ионы водорода оказываются достаточно прочно связаны с анионом угольной кислоты. В результате протекания этой реакции в кислотном тракте предотвращается накопление кислоты и частично исключается протонирование фосфорнокислотных групп катионообменного слоя биполярной мембраны. Схематично процессы, протекающие в кислотной камере, представлены на рис. 4.

В случае использования карбоната натрия как исходного раствора интегральные выходы по току остаются на достаточно высоком уровне даже при высокой концентрации гидроксида натрия в щелочной камере (рис. 3б). Во всех экспериментах с участием карбоната натрия изменение показате-

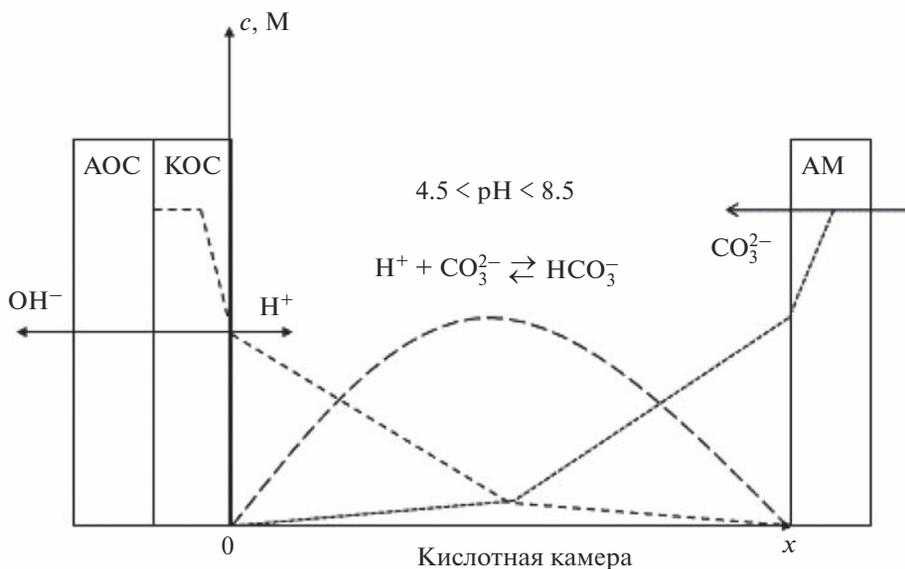


Рис. 4. Схематическое представление потоков ионов и профили концентраций ионов водорода (.....), гидрокарбоната (—) и карбоната (---) в кислотной камере биполярного электродиализатора.

ля рН в кислотной камере происходит от 7.5 до 8.5 (верхнее значение показателя рН, при котором угольная кислота находится в форме гидрокарбонат иона, равно 8.3). Выход концентрации гидроксида натрия на плато в отсутствие снижения выхода по току по ионам гидроксида обусловлен увеличением количества поступающей в щелочную камеру воды. Можно предположить, что механизмом, ограничивающим рост концентрации гидроксида натрия в щелочной камере, является осмотический перенос воды из солевой камеры через катионообменную мембрану.

Энергозатраты на получение гидроксида натрия из карбоната натрия в пересчете на один килограмм представлены на рис. 5. С ростом используемой плотности тока удельные энергозатраты возрастают, причем зависимость эта носит квадратичный характер. Интегральные энергозатраты на получение одного килограмма гидроксида натрия для плотностей тока 1–3 А/дм<sup>2</sup> составили 2.8, 5.7 и 13.9 кВт·ч/кг. Herrero-Gonzalez и соавт. [42] показали возможность получения гидроксида натрия с помощью биполярного электролиза с максимальной концентрацией 3.6 моль/л при удельных энергозатратах 21.8 и 43.5 кВт·ч/кг и плотностях тока 5 и 10 А/дм<sup>2</sup>.

Известно, что при концентрации электролита выше точки изоэлектропроводности (такое значение концентрации внешнего раствора, когда электропроводность раствора и ионообменной мембраны совпадают), электропроводность мембран ниже электропроводности раствора [43]. Энергозатраты в процессе электролиза во многом определяются тем компонентом, элек-

тропроводность которого минимальна. Для гетерогенных мембран концентрация внешнего раствора (как правило хлорида натрия) в точке изоэлектропроводности, лежит в пределах 0.01–0.02 М. В исследуемом процессе раствором с наиболее близкой концентрацией является сульфат натрия в кислотном тракте установки. Увеличение концентрации сульфата натрия должно снижать энергозатраты, однако растет вероятность загрязнения получаемой щелочи сульфат ионами.

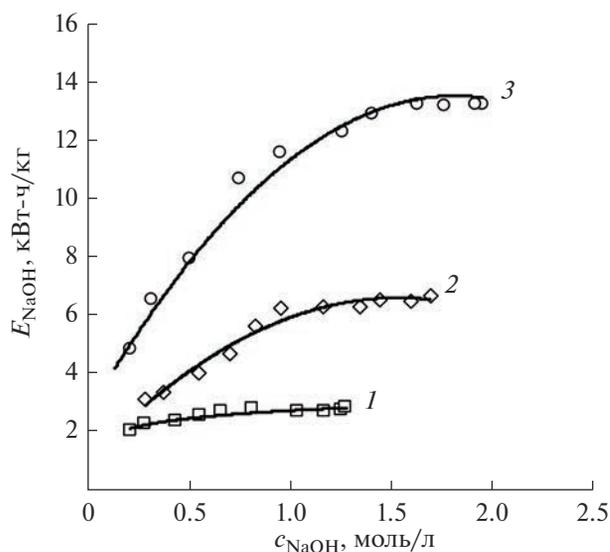
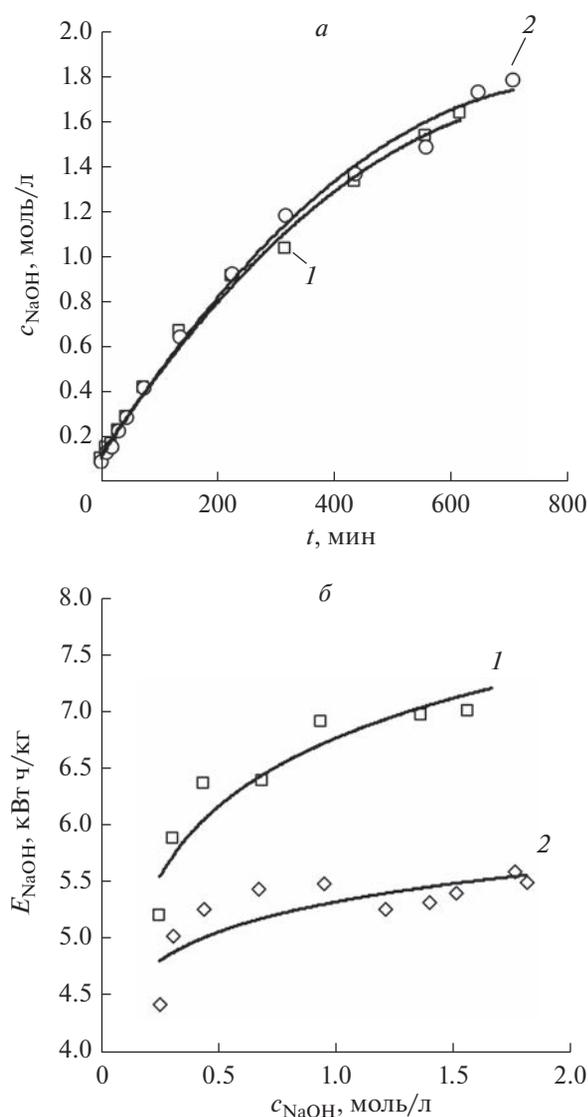


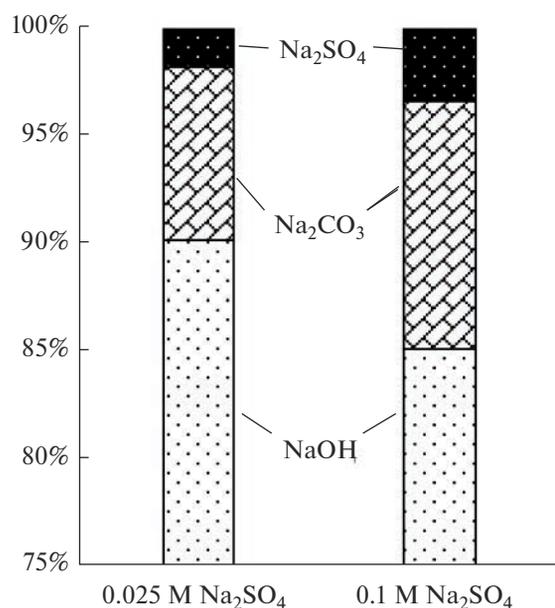
Рис. 5. Зависимость удельных энергозатрат от концентрации гидроксида натрия при различных плотностях тока: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3 А/дм<sup>2</sup>.



**Рис. 6.** Зависимость концентрации гидроксида натрия в щелочной камере от времени проведения процесса (а) и удельных энергозатрат (б) от концентрации гидроксида натрия. Концентрация сульфата натрия в кислотном тракте: 1 – 0.025; 2 – 0.1 моль/л. Плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>.

Наоборот, снижение его концентрации может вызвать рост энергозатрат, но при этом повышается чистота получаемой щелочи.

Для выбора оптимальных условий проведения процесса конверсии карбоната натрия в гидроксид натрия было исследовано влияние концентрации сульфата натрия в кислотном тракте на концентрацию получаемой щелочи, выходы по току, энергозатраты и чистоту продукта. Была проведена серия экспериментов, в которых концентрация сульфата натрия в кислотном тракте составляла 0.025 или 0.1 моль/л. Во всех экспери-



**Рис. 7.** Содержание примесей в растворе гидроксида натрия при различной начальной концентрации сульфата натрия в кислотной камере.

ментах плотность тока составляла 2 А/дм<sup>2</sup>. Результаты испытаний приведены на рис. 6.

Изменение концентрации сульфата натрия в кислотном тракте не приводит к значительному изменению конечной концентрации гидроксида натрия или кинетики его накопления в щелочном тракте (рис. 6а). В тоже время, концентрация сульфата натрия оказывает влияние на удельные энергозатраты (рис. 6б). Интегральные удельные энергозатраты и другие характеристики процесса в различных опытах приведены в табл. 2.

Исследование состава раствора в щелочной камере показывает, что в растворе гидроксида натрия присутствуют как сульфат ионы, так и карбонат ионы (рис. 7). При этом в относительных долях содержание сульфат ионов практически не зависит от концентрации сульфата натрия в кислотном тракте.

Содержание карбонат ионов в случае 0.1 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  выше, чем при использовании разбавленного раствора. Вероятной причиной этого является более раннее завершение процесса в случае использования 0.025 М раствора, о чем свидетельствуют данные об изменении концентрации примесей от времени проведения процесса, представленные на рис. 8.

Как видно из рис. 8, скорость переноса сульфат ионов из кислотной камеры в щелочную возрастает с увеличением концентрации сульфата натрия. К концу эксперимента все сульфат ионы, содержащиеся в начале эксперимента в кислотной камере, переносятся в щелочную камеру, что

**Таблица 2.** Параметры проведения процесса получения гидроксида натрия

№	$i$ , А/дм <sup>2</sup>	$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ , моль/л	$c_{\text{NaOH}}$ , моль/л	$\eta$	$E_{\text{NaOH}}$ , кВт·ч/кг
1	1	0.05	1.30	$0.77 \pm 0.04$	2.8
2	2	0.05	1.70	$0.77 \pm 0.04$	5.7
3	3	0.05	1.92	$0.72 \pm 0.04$	13.9
4	2	0.025	1.65	$0.73 \pm 0.04$	6.7
5	2	0.1	1.75	$0.76 \pm 0.04$	5.0

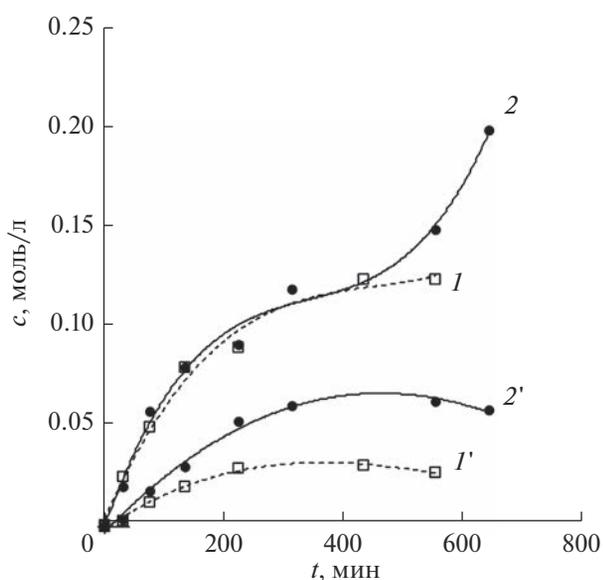
объясняет наблюдаемый выход их концентрации на плато и даже некоторое снижение концентрации в конце эксперимента. Снижение концентрации связано с увеличением объема раствора в щелочной камере.

Скорость переноса карбонат ионов в течение большей части процесса остается постоянной и не зависит от концентрации сульфата натрия. Исходя из наклона начального участка кривой зависимости концентрации от времени (рис. 8), скорость переноса карбонат ионов выше, по сравнению с сульфат ионами. Объяснить это можно в предположении, что в кислотной камере за счет протекания реакции рекомбинации ионов водорода и карбонат ионов образуются однозарядные гидрокарбонат ионы. Несмотря на имеющую место потерю селективности (способности задерживать анионы) катионообменного слоя биполярной мембраны, перенос двухзарядных анионов осложнен за счет электро-

статического взаимодействия между анионом и фиксированными группами слоя [44, 45]. В то же время, это взаимодействие ниже в случае однозарядных ионов. Резкий рост скорости переноса карбонат ионов, наблюдаемый в эксперименте с 0.1 М сульфатом натрия (рис. 8, кривая 2), связан с полным удалением сульфат ионов из кислотной камеры, в результате чего исчезает конкурентный перенос анионов через биполярную мембрану, и единственным переносчиком становится гидрокарбонат ион. Отметим, что в катионообменном слое биполярной мембраны возможна также трансформация гидрокарбонат иона в  $\text{CO}_2$ , что, как было показано Мельниковой и соавт. [46], может приводить к облегченной диффузии карбонат ионов.

## ВЫВОДЫ

В работе исследовано получение гидроксида натрия методом биполярного электролиза из раствора карбоната натрия с применением биполярных мембран МБ-3. Показано, что по сравнению с получением гидроксида натрия из раствора, содержащего анионы сильной кислоты (сульфат натрия), удается увеличить концентрацию получаемой щелочи с 0.92 до 1.7 М при сопоставимых условиях проведения процесса. При этом во всех проведенных экспериментах наблюдается выход по току по щелочи более 70%. Энергозатраты на перенос одного килограмма щелочи находятся в пределах 2.8–13.9 кВт·ч/кг при рабочих плотностях тока 1–3 А/дм<sup>2</sup>. Понизить энергозатраты позволяет введение сильного электролита в кислотную камеру электролизатора. К недостаткам такого метода можно отнести загрязнение получаемой щелочи анионами сильного электролита. Хотя массообменные характеристики процесса и повышаются при использовании карбоната натрия в качестве исходного раствора, полностью предотвратить потерю селективности катионообменного слоя биполярной мембраны вследствие протонирования слабокислотных (фосфоновых) ионогенных групп не удается, что приводит к снижению чистоты получаемой щелочи. Судя по полученным данным, также не удается полностью подавить перенос анионов угольной кислоты через биполярную мембрану. Такое подавление возможно в случае, если количество ионов водорода, генерируемых биполярной мембраной, будет превышать количество анионов, переносимых в кислотную камеру через анионообменную мембрану. В последнем случае следует ожидать протекания двух реакций в кислотной камере — трансформации карбонат иона в гидрокарбонат ион в объеме камеры и трансформации гидрокарбоната к угольной кислоте у поверхности мембраны (в реакционном слое) или также в объеме раствора.



**Рис. 8.** Зависимость концентрации карбонат (1, 2) и сульфат ионов (1', 2') в растворе гидроксида натрия. Начальная концентрация сульфата натрия в кислотном тракте: 1, 1' — 0.025 моль-экв/л; 2, 2' — 0.1 моль-экв/л.

Осуществление такого режима работы, когда анионы слабой кислоты не попадают в катионо-обменный слой, позволит улучшить характеристики процесса и повысить чистоту получаемого продукта. Дальнейшим развитием такого процесса может стать переход от биполярных мембран к асимметричным биполярным мембранам, что позволит существенно упростить и удешевить технологию конверсии солей в основания биполярным электродиализом.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-23-00357, <https://rscf.ru/project/22-23-00357/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cournoyer A., Bazinet L.* // Membranes (Basel). 2023. V. 13. P. 205.
2. *Bazinet L., Lamarche F., Ippersiel D.* // Trends Food Sci. Technol. 1998. V. 9. P. 107–113.
3. *Huang C., Xu T.* // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5233–5243.
4. *Zabolotskii V.I., Sheldeshov N.V., Melnikov S.S.* // Desalination. 2014. V. 342. P. 183–203.
5. *Pärnamäe R., Mareev S., Nikonenko V. et al.* // J. Memb. Sci. 2021. V. 617. P. 118538.
6. *Nagasubramanian K., Chlanda F.P., Liu K.J.* // J. Memb. Sci. 1977. V. 2. P. 109–124.
7. *Chen T., Bi J., Ji Z. et al.* // Water Res. 2022. V. 226. P. 119274.
8. *Luo H., Cheng X., Liu G. et al.* // J. Memb. Sci. 2017. V. 523. P. 122–128.
9. *Jaime-Ferrer J.S., Laborie S., Durand G. et al.* // J. Memb. Sci. 2006. V. 280. P. 509–516.
10. *Zhang X., Li C., Wang Y. et al.* // J. Memb. Sci. 2011. V. 379. P. 184–190.
11. *Pinacci P., Radaelli M.* // Desalination. 2002. V. 148. P. 177–179.
12. *Boyaval P., Seta J., Gavach C.* // Enzyme Microb. Technol. 1993. V. 15. P. 683–686.
13. *Fu L., Gao X., Yang Y. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2014. V. 127. P. 212–218.
14. *Sun X., Lu H., Wang J.* // J. Clean. Prod. 2017. V. 143. P. 250–256.
15. *Kravtsov V., Kulikova I., Mikhaylin S., Bazinet L.* // J. Food Eng. 2020. V. 277. P. 109891.
16. *Kravtsov V.A., Kulikova I.K., Bessonov A.S., Evdokimov I.A.* // J. Dairy Technol. 2020. V. 73. P. 261–269.
17. *Merkel A., Ashrafi A.M., Ečer J.* // J. Memb. Sci. 2018. V. 555. P. 185–196.
18. *Aspirault C., Doyen A., Bazinet L.* // J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 2792.
19. *Bunani S., Kabay N., Bunani S. et al.* // Desalination. 2017. V. 416. P. 10–15.
20. *Bunani S., Yoshizuka K., Nishihama S. et al.* // Desalination. 2017. V. 424. P. 37–44.
21. *İpekçi D., Kabay N., Bunani S. et al.* // Desalination. 2020. V. 479. P. 114313.
22. *Egorov E.N., Svittsov A.A., Dudnik S.N., Demkin V.I.* // Pet. Chem. 2013. V. 52. P. 583–592.
23. *Liu Y., Wu X., Dai L. et al.* // Chemosphere. 2023. V. 310. P. 136822.
24. *Wiśniewski J., Wiśniewska G., Winnicki T.* // Desalination. 2004. V. 169. P. 11–20.
25. *Negro C., Blanco M.A., López-Mateos F. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2001. V. 36. P. 1543–1556.
26. *Mani K.N.* // J. Memb. Sci. 1991. V. 58. P. 117–138.
27. *Mani K.N., Chlanda F.P., Byszewski C.H.* // Desalination. 1988. V. 68. P. 149–166.
28. *Carmen C., Water G.* // Membr. Technol. 1993. P. 5–9.
29. *Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotsky V. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 189. P. 74–81.
30. *Bailly M.* // Desalination. 2002. V. 144. P. 157–162.
31. *Bailly M., Roux-De Balmann H., Aimar P. et al.* // J. Memb. Sci. 2001. V. 191. P. 129–142.
32. *Hülber-Beyer É., Bélafi-Bakó K., Nemestóthy N.* // Chem. Pap. 2021. V. 75. P. 5223–5234.
33. *Gineste J.L., Pourcelly G., Lorrain Y., F. et al.* // J. Memb. Sci. 1996. V. 112. P. 199–208.
34. *Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 418–427. (англоязычная версия: *Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I.* // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 391–398.)
35. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Успехи Химии. 1988. Т. 57. С. 1403–1413.
36. *Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 450–455. (англоязычная версия: *Umnov V.V., Shel'deshov N.V., Zabolotskii V.I.* // Russ. J Electrochem. 1999. V. 35. P. 411–416.)
37. *Melnikov S.S., Nosova E.N., Melnikova E.D., Zabolotsky V.I.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 268. P. 118561.
38. *Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Беспалов А.В., Ковалев Н.В., Алпатова Н.В., Акимова А.В., Мочалова Т.В., Ковалева В.И., Боярищева А.Ю.* // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. С. 187–191 (англоязычная версия: *Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I., Bespalov A.V., Kovalev N.V., Alpatova N.V., Akimova A.V., Mochalova T.V., Kovaleva V.I., Boyarishcheva A.Yu.* // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. P. 518–522.)
39. *Melnikov S., Bondarev D., Nosova E., Melnikova E., Zabolotskiy V.* // Membranes. 2020. V. 10. P. 346.
40. *Achoh A., Zabolotsky V., Melnikov S.* // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 212. P. 929–940.
41. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.

42. *Herrero-Gonzalez M., Diaz-Guridi P., Dominguez-Ramos A. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 242. P. 116785.
43. *Gnusin N.P., Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A.* // J. Memb. Sci. 2004. V. 243. P. 301–310.
44. *Горобченко А.Д., Гиль В.В., Никоненко В.В., Шарфан М.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. С. 480–490.
45. *Ачох А.Р., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. и др.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 58–78. (англоязычная версия: *Achoh A.R., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 52–71.)
46. *Мельникова Е.Д., Цыгурина К.А., Письменская Н.Д., Никоненко В.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 360–370. (англоязычная версия: *Melnikova E.D., Tsygurina K.A., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 324–333.)

## Exploring the Production of Sodium Hydroxide via Bipolar Electrodialysis from Sodium Carbonate Solutions

E. N. Nosova<sup>1, \*</sup>, D. M. Musatova<sup>1</sup>, S. S. Melnikov<sup>1, \*\*</sup>, and V. I. Zabolotsky<sup>1</sup>

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

*\*e-mail: nosova.el@inbox.ru*

*\*\*e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com*

This study explores the production of sodium hydroxide via bipolar electrodialysis using MB-3 membranes and a laboratory electrodialyzer-synthesizer with a three-chamber unit cell (five elementary cells, active area of each membrane 1 dm<sup>2</sup>). The research compares the use of sodium carbonate and sodium sulfate as initial solutions. The results show that sodium carbonate leads to a higher concentration of the resulting alkali under comparable process conditions. The alkali current efficiency is more than 70% when using sodium carbonate, while it drops sharply to 0.4–0.5 when using sodium sulfate. The energy consumption for transferring one kilogram of alkali ranges from 2.8–13.9 kWh/kg at operating current densities of 1–3 A/dm<sup>2</sup>.

**Keywords:** bipolar electrodialysis, electrodialysis with bipolar membranes, bipolar membrane, sodium hydroxide, sodium carbonate, current output

УДК 577.112.387

## НЕЙТРАЛИЗАЦИОННЫЙ ДИАЛИЗ СМЕШАННОГО РАСТВОРА ФЕНИЛАЛАНИНА И МИНЕРАЛЬНОЙ СОЛИ: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И СКОРОСТИ ПРОТОКА РАСТВОРОВ КИСЛОТЫ И ЩЕЛОЧИ

© 2023 г. М. В. Порожный<sup>а</sup>, \*, В. В. Гиль<sup>а</sup>, А. Э. Козмай<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: porozhnyj@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Для эффективного разделения и очистки аминокислот, являющихся амфолитами, может быть использован метод нейтрализационного диализа (НД), достоинством которого является возможность управления значением pH раствора без внесения реагентов. Важной задачей является оптимизация параметров процесса НД для обеспечения минимальных потерь аминокислот при их выделении из смешанных растворов. Проведено экспериментальное исследование процесса деминерализации эквимолярной смеси фенилаланина и хлорида натрия методом НД. Установлено, что варьирование концентрации и скорости потока растворов кислоты и щелочи в соответствующих камерах диализной ячейки позволяет управлять значением pH обессоливаемого раствора и контролировать величину потерь аминокислоты. Уменьшением концентрации кислоты в два раза (с 0.10 до 0.05 М) удалось добиться сокращения потерь фенилаланина с 18.3 до 16.4%, а использование меньшей скорости потока раствора в кислотной камере (0.75 вместо 1.50 см с<sup>-1</sup>) позволило снизить эти потери до 14.2%. При этом во всех экспериментах значение электропроводности обессоливаемого раствора снижалось на 90%, что позволяет говорить о высокой степени деминерализации и эффективности применяемого метода для выделения фенилаланина из смешанного раствора.

**Ключевые слова:** ионообменная мембрана, нейтрализационный диализ, деминерализация, фенилаланин

DOI: 10.31857/S2218117223050085, EDN: APXBGL

### 1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день аминокислоты находят широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве компонентов пищевых добавок, лекарственных препаратов, косметики, кормов для животных и др. Среди способов производства аминокислот выделяют экстракцию из белковых гидролизатов, химический синтез и микробиологический синтез (ферментация с помощью микроорганизмов) [1, 2]. Поскольку в процессе получения аминокислоты зачастую являются компонентами смешанных растворов различных органических и неорганических веществ, неотъемлемым этапом производства аминокислот является их взаимное разделение и очистка. Для этого могут применяться различные методы, включая хроматографию [3–5], капиллярный электрофорез [6, 7], ультра- и нанопильтрацию [8–10], а также методы с использованием ионообменных мембран (доннановский диализ, электродиализ) [11–13]. Методы с использованием ионообмен-

ных мембран (ИОМ) представляются весьма перспективными, так как обладают рядом преимуществ, а именно: их легко экстраполировать на промышленные масштабы, а также они позволяют использовать для процесса разделения как разницу в подвижности частиц, так и различие в знаке их заряда. Последний фактор является особо важным в контексте того, что аминокислоты являются амфолитами, то есть вступают в реакции протонирования-депротонирования и в зависимости от pH среды могут менять свой заряд. Таким образом, контролируя значение pH, можно изменять форму аминокислот (положительно заряженная, отрицательно заряженная, цвиттерионная) и управлять процессом их переноса через ИОМ, тем самым добиваясь эффективного выделения аминокислот из мультикомпонентных растворов.

Что касается электродиализного разделения смесей, содержащих аминокислоты, действительно, ряд исследований показывает необходи-

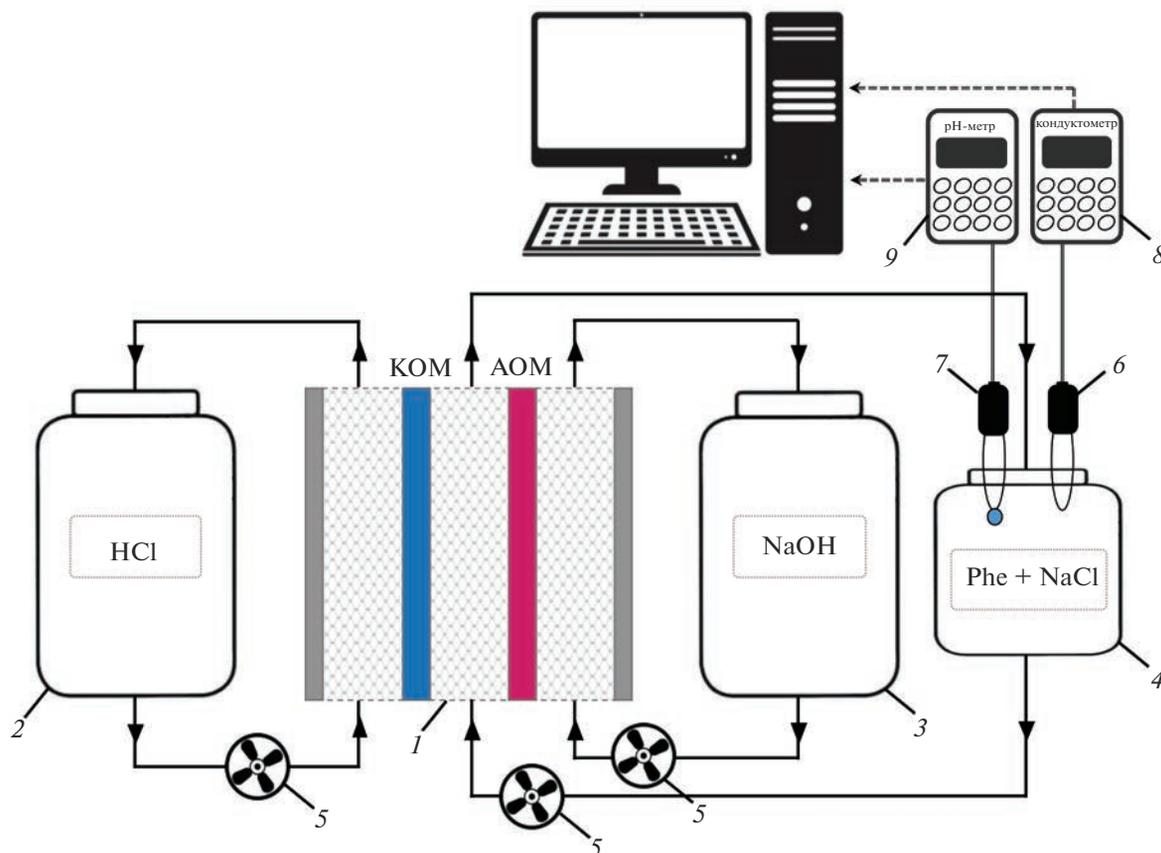
мость контроля pH перерабатываемого раствора. Takai, Yamabe и Seno при исследовании транспорта аминокислот в процессе электродиализа (ЭД) показали, что эти вещества проникают через катионообменную мембрану (КОМ) из раствора с pH ниже, чем изоэлектрическая точка, через анионообменную мембрану (АОМ) из раствора с pH выше, чем изоэлектрическая точка, и не проникают из раствора с pH равным изоэлектрической точке [14]. Kikuchi и соавторы также сообщают о селективном разделении аминокислот с помощью ЭД, когда аминокислоты почти полностью отделялись друг от друга путем корректировки pH раствора [15]. Kumaг и др. показали, что аминокислоты с различными значениями pI могут быть эффективно разделены при поддержании pH, при котором одна из аминокислот находится преимущественно в нейтральной форме, а другая в заряженной форме [16]. Особенностью ЭД является возможный процесс генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов, проходящий на межфазной границе мембрана/обедненный раствор как сопряженный эффект концентрационной поляризации [17]. Этот процесс потенциально может быть использован для безреагентного управления значением pH при электродиализной переработке растворов, содержащих аминокислоты. Так, например, в исследовании [18] было показано, что в ЭД с биполярными мембранами генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов может быть использована для извлечения аминокислоты высокой чистоты из смешанного раствора. Этот метод также показал высокую эффективность как один из этапов многоступенчатой переработки молочной сыворотки, содержащей в своем составе органические кислоты (в частности, молочную и лимонную) [19]. В результате реакции с  $OH^-$  ионами, генерируемыми на биполярной границе, молочная и лимонная кислоты диссоциируют, что интенсифицирует их перенос в условиях наложения электрического поля и позволяет эффективно удалять эти органические кислоты. Генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов также может приводить к барьерному эффекту, предотвращая нежелательный перенос аминокислоты через ИОМ [20]. Однако, управление процессом генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  при электродиализном разделении амфолит-содержащих растворов является трудноосуществимым, поэтому контроль pH в таких приложениях, как правило, происходит за счет добавления соответствующих реагентов.

Для эффективного разделения и очистки аминокислот может быть использован метод нейтрализационного диализа (НД) [21], достоинством которого является возможность управления значением pH раствора без внесения реагентов. Эта возможность достигается путем применения одновременно двух процессов доннановского обменного диализа с использованием катионо-

анионообменной мембран (КОМ и АОМ, соответственно), которые образуют камеру обессоливания. Через эту камеру прокачивается перерабатываемый раствор, через соседние камеры – растворы кислоты и щелочи. Благодаря ионному обмену и эффекту доннановского исключения ионы соли удаляются из камеры обессоливания и заменяются на протоны и ионы гидроксила, которые поступают из кислотной и щелочной камер, соответственно, через КОМ и АОМ. Эти ионы вступают в реакцию нейтрализации в камере обессоливания и образуют молекулы воды.

Механизмы переноса ионов сильных электролитов в процессе НД изучены достаточно, чтобы иметь исчерпывающее представление о том, каким образом можно управлять pH обессоливаемого раствора. Ряд экспериментальных и теоретических исследований позволил выявить механизмы изменения значения pH в камере обессоливания [22]; влияние концентрации и объема прокачиваемых растворов соли, кислоты и щелочи на кинетику процесса обессоливания [23, 24]; влияние гидродинамических условий на величины потоков ионов соли [23–25]. Изучение процесса НД более сложных растворов, содержащих органические вещества, показывает эффективность этого метода применительно к разделению слабых кислот и оснований [26], а также к обессоливанию водных растворов сахаридов, молочной сыворотки и глицина [27]. Целесообразность использования НД также продемонстрирована для разделения смешанного раствора фенилаланина и минеральной соли [28–31]. Показано, что таким процессом можно управлять путем целенаправленного подбора ионообменных мембран с определенными характеристиками [29, 30]. При этом отмечается, что природа используемых ИОМ оказывает существенное влияние на значение pH обессоливаемого раствора, что, в свою очередь, определяет форму аминокислоты (положительно заряженная, отрицательно заряженная, цвиттерионная) и ее потери за счет переноса через ИОМ. В работах [29–31] продемонстрирован эффект, оказываемый концентрацией эквивалентной смеси фенилаланина и хлорида натрия на характеристики процесса, в том числе на изменение pH перерабатываемого раствора. При этом, возможность управления pH обессоливаемого раствора и кинетикой процесса НД за счет варьирования концентрации кислоты и щелочи, а также гидродинамических условий для случая смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли, насколько нам известно, еще не исследовалась.

В данной работе проведено экспериментальное исследование процесса деминерализации эквивалентной смеси фенилаланина и хлорида натрия с использованием НД в циркуляционном режиме. Для осуществления процесса НД использованы гомогенные ионообменные мембра-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: трехкамерная диализная ячейка (1), состоящая из камеры обессоливания, кислотной и щелочной камер, снабженных сепараторами; емкости с кислотой (2), щелочью (3), обессоливаемым смешанным раствором (4); перистальтические насосы (5); кондуктометрический датчик (6); pH-электрод (7); кондуктометр (8) и pH-метр (9), подключенные к компьютеру.

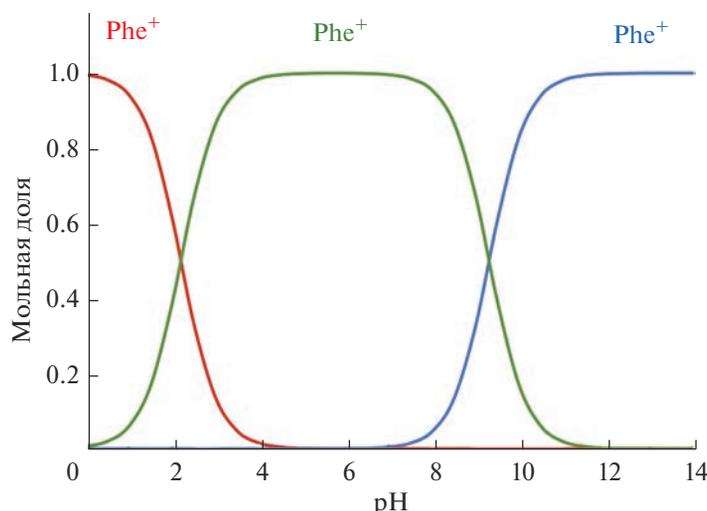
ны CSE и ASE производства ASTOM (Япония). Исследование проведено для достаточно разбавленного раствора: выбранная концентрация соли в исследуемом растворе примерно соответствует средней минерализации сточных вод предприятий пищевой промышленности [32]. Изучено влияние концентрации растворов кислоты и щелочи, а также скорости их протока в соответствующих камерах ячейки на кинетику процесса, степень обессоливания смеси и величину потерь аминокислоты.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

### 2.1. Параметры процесса нейтрализационного диализа

Для деминерализации смешанного раствора фенилаланина (Phe) и NaCl с помощью нейтрализационного диализа использована трехкамерная диализная ячейка, состоящая из камер обессоливания, кислотной и щелочной камер, сформированных катионообменной и анионообменной мембранами (рис. 1).

Площадь активной поверхности мембран равнялась  $2.7 \times 2.7$  см<sup>2</sup>. Каждая камера ячейки составляла 0.6 см в толщину и была снабжена сепаратором экструзионного типа, изготовленным из АБС-пластика на 3D принтере Raise3D E2 (Raise3D, Inc., Ирвайн, США) с использованием перистальтических насосов растворы прокачивались через камеры ячейки. Через камеру обессоливания циркулировало 0.5 л смешанного раствора Phe и NaCl, содержащего растворенные компоненты в эквимолярном соотношении (0.02 М Phe + 0.02 М NaCl). Эквимолярное соотношение фенилаланина и соли в растворе рассматривалось с целью обеспечения равенства градиентов концентрации компонентов смеси между камерой обессоливания и кислотной/щелочной камерами диализной ячейки для удобства анализа наблюдаемых эффектов. Исходное значение pH исследуемого раствора находилось в диапазоне от 5.5 до 5.7, что близко к значению изоэлектрической точки фенилаланина  $pI = (pK_1 + pK_2)/2 = 5.76$  [33]. При таких pH мольная доля цвиттерионной



**Рис. 2.** Мольные доли форм фенилаланина (положительно заряженная  $\text{Phe}^+$ , отрицательно заряженная  $\text{Phe}^-$ , цвиттер-ионная  $\text{Phe}^\pm$ ) как функции pH водного раствора.

формы Phe в смешанном растворе практически достигает единицы (рис. 2).

Через кислотную и щелочную камеры прокачивались 2 л раствора HCl и 2 л раствора NaOH, соответственно. В первой серии экспериментов варьировались начальные концентрации кислоты и щелочи, во второй серии — средняя линейная скорость протока растворов в кислотной и щелочной камерах ячейки (табл. 1). При этом в обеих сериях начальная концентрация обессоливаемого смешанного раствора и средняя линейная скорость его протока ( $1.50 \text{ см с}^{-1}$ ) не изменялись.

Для приготовления растворов использовались следующие химические реагенты: NaCl (ч. д. а., ЗАО “Вектон”, Санкт-Петербург, Россия), NaOH (ч. д. а., ЗАО “Вектон”, Санкт-Петербург, Россия), HCl (х. ч., АО “ЛенРеактив”, Санкт-Петербург, Россия), L-Фенилаланин (ч. д. а., ООО “Гранхим”, Челябинск, Россия).

В процессе нейтрализационного диализа осуществлялся контроль pH и электропроводности

обессоливаемого раствора посредством pH-метра Эксперт-001 и кондуктометра Эксперт-002 (ООО “Эконикс-Эксперт”, Москва, Россия). Эксперименты проводились при температуре  $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Для оценки потерь Phe в процессе НД производился отбор проб обессоливаемого раствора по истечении 12 и 24 ч (в середине и по окончании эксперимента). Концентрация Phe определялась спектрофотометрическим методом на спектрофотометре УФ-1800 (ТМ ЭКОВЬЮ, Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd., Шанхай, Китай) при длине волны 259 нм [34]. Величина потерь фенилаланина,  $L$ , определялась согласно следующему уравнению:

$$L = \frac{C_{\text{Phe}}^0 - C_{\text{Phe}}}{C_{\text{Phe}}^0} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $C_{\text{Phe}}^0$  — начальная концентрация фенилаланина в обессоливаемом растворе;  $C_{\text{Phe}}$  — концентра-

**Таблица 1.** Параметры процесса НД

Номер эксперимента	Концентрация HCl, $C_{\text{HCl}}^0$ , М	Концентрация NaOH, $C_{\text{NaOH}}^0$ , М	Скорость протока HCl, $v_{\text{HCl}}$ , см с <sup>-1</sup>	Скорость протока NaOH, $v_{\text{NaOH}}$ , см с <sup>-1</sup>
Серия № 1				
Эксперимент № 1	0.10	0.10	1.50	1.50
Эксперимент № 2	0.05	0.10	1.50	1.50
Эксперимент № 3	0.10	0.20	1.50	1.50
Серия № 2				
Эксперимент № 1	0.10	0.10	1.50	1.50
Эксперимент № 2'	0.10	0.10	0.75	1.50
Эксперимент № 3'	0.10	0.10	1.50	2.25

**Таблица 2.** Основные физико-химические характеристики мембран [31]

Мембрана	CSE	ASE
Обменная емкость, ммоль/Г <sub>наб</sub>	1.58	1.93
Влагосодержание, %	42.0	24.4
Электрическая проводимость (в 0.1 М NaCl), мСм см <sup>-1</sup>	7.37	3.77
Электрическая проводимость (в 0.1 М Phe, CSE при pH 0.5, ASE при pH 13.1), мСм см <sup>-1</sup>	5.67	2.32
Электрическая проводимость (CSE в 0.1 М HCl, ASE в 0.1 М NaOH), мСм см <sup>-1</sup>	71.12	6.76
Толщина в набухшем состоянии, мкм	140	150

ция фенилаланина в отобранной пробе обессоливаемого раствора.

### 2.2. Мембраны

Для проведения процесса НД использовались новые коммерческие гомогенные мембраны производства ASTOM (Токио, Япония): катионообменная мембрана CSE и анионообменная мембрана ASE. Полимерная матрица мембраны CSE представляет собой сополимер на основе стирола с функциональными группами  $-\text{SO}_3^-$ ; мембрану ASE, содержащую сильноосновные функциональные группы, производят из сополимера стирола и дивинилбензола [35]. Армирующая сетка в случае обеих мембран изготавливается из смеси полиэтилена и полипропилена. Основные физико-химические характеристики мембран CSE и ASE приведены в табл. 2. В нашей предыдущей работе [31] было показано, что эта пара мембран обладает характеристиками, позволяющими достаточно эффективно проводить процесс разделения смеси фенилаланина и минеральной соли методом НД.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные кинетические зависимости рН и электропроводности обессоливаемого смешанного раствора в процессе НД для первой серии экспериментов, в которой варьировались концентрации кислоты и щелочи в соответствующих камерах ячейки, представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3а, в эксперименте № 1, в котором концентрации и скорости потока растворов кислоты и щелочи в соответствующих камерах ячейки задавались одинаковыми, рН обессоливаемого раствора в начале процесса смещается в область более низких значений относительно начального. Это объясняется различием в скоростях поступления в камеру обессоливания ионов  $\text{H}^+$  через КОМ из кислотной камеры и ионов  $\text{OH}^-$  через АОМ из щелочной камеры в условиях проведенного эксперимента. В работах [22, 23] такое различие подтверждается результатами расчета

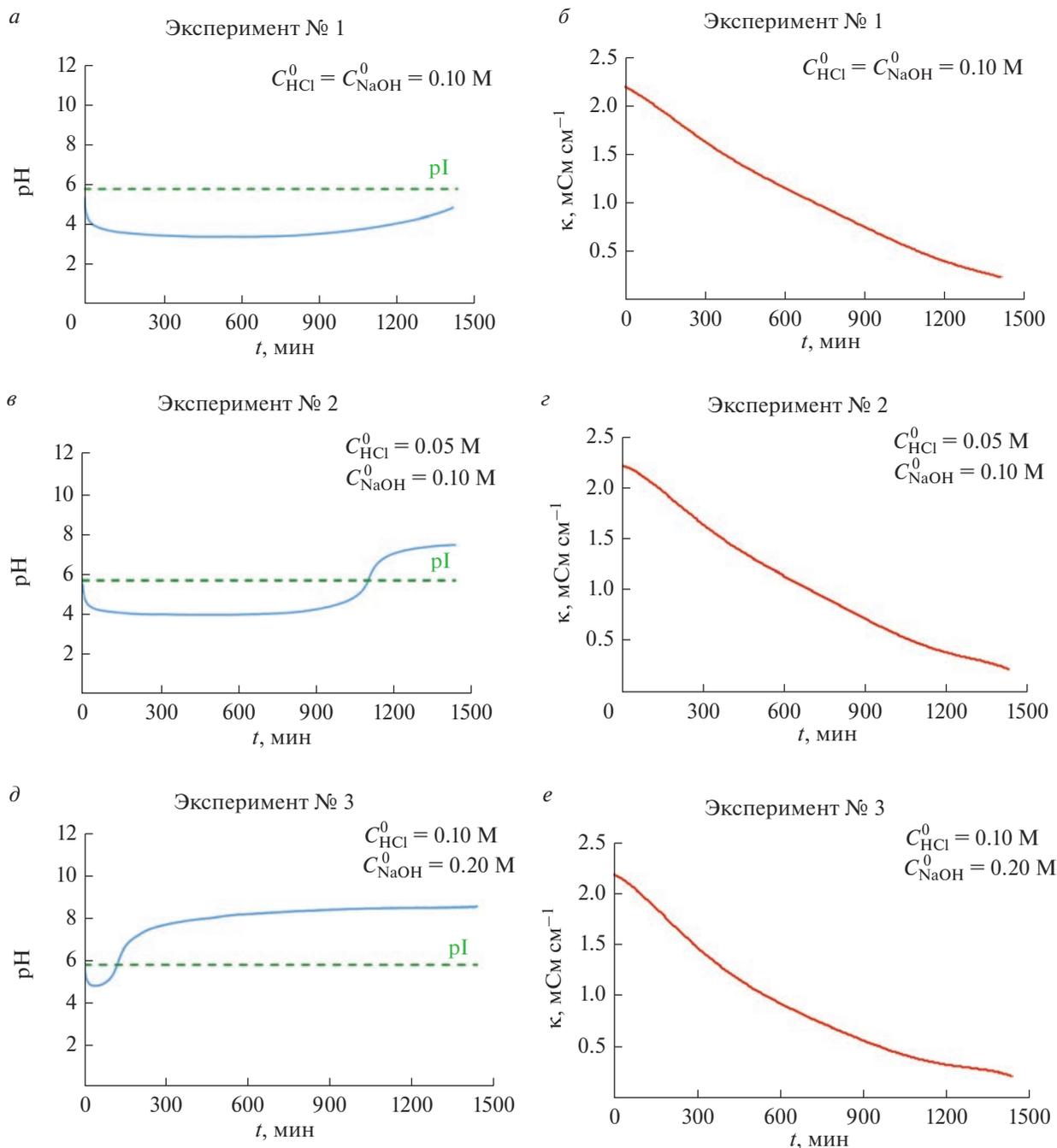
потоков соответствующих ионов через мембраны и прилегающие диффузионные слои для системы НД с аналогичными гомогенными ИОМ производства Astom, Япония (сильнокислотной СМХ и сильноосновной АМХ). При достаточно высокой концентрации обессоливаемого раствора в начале процесса НД лимитирующей стадией является перенос ионов через КОМ и АОМ (внутридиффузионная кинетика), а не через прилегающие диффузионные слои, обращенные в камеру обессоливания. При этом коэффициент взаимодиффузии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  в КОМ превышает соответствующее значение для пары  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  в АОМ, что выражается в больших значениях потоков первых по сравнению со вторыми через соответствующие мембраны.

Для определения коэффициентов взаимодиффузии противоионов в мембране,  $\bar{D}_{ij}$ , может быть использовано следующее уравнение [23]:

$$\bar{D}_{ij} = \frac{\bar{D}_i \bar{D}_j}{\bar{D}_i - \bar{D}_j} \ln \frac{\bar{D}_i}{\bar{D}_j}, \quad (2)$$

где  $\bar{D}_i$ ,  $\bar{D}_j$  – коэффициенты диффузии противоионов  $i$  и  $j$  в мембране, соответственно. Коэффициенты диффузии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  в мембране CSE и ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  в мембране ASE были найдены в нашей предыдущей работе [31] с использованием нестационарной математической модели, описывающей процесс разделения смешанного раствора фенилаланина и хлорида натрия методом нейтрализационного диализа.

Для исследуемых мембран коэффициенты взаимодиффузии противоионов, рассчитанные по уравнению (2), составили  $\bar{D}_{\text{Na}^+\text{H}^+}^{\text{CSE}} = 1.2 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $\bar{D}_{\text{Cl}^-\text{OH}^-}^{\text{ASE}} = 7.1 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ . Полученные значения согласуются с определенными в работе [23] для аналогичных мембран СМХ, АМХ. Большая величина коэффициента взаимодиффузии противоионов в мембране CSE по сравнению с ASE находит подтверждение в значениях электропроводности этих мембран в растворах HCl и NaOH, соответственно, а также в растворе NaCl (табл. 2).



**Рис. 3.** Кинетические зависимости pH (а, в, д) и электропроводности (б, г, е) смешанного раствора в камере обессоливания при различных концентрациях кислоты и щелочи в соответствующих камерах ячейки (указаны на графиках).

По мере снижения концентрации обессоливаемого раствора роль диффузионных слоев в управлении кинетикой процесса переноса растёт и становится сопоставимой с ролью мембран. Коэффициенты взаимодиффузии ионов  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  в растворе, рассчитанные по уравнению, аналогичному уравнению (2), с использованием коэффициентов диффузии ионов в растворе [36], составляют  $D_{\text{Na}^+\text{H}^+} = 3.0 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$

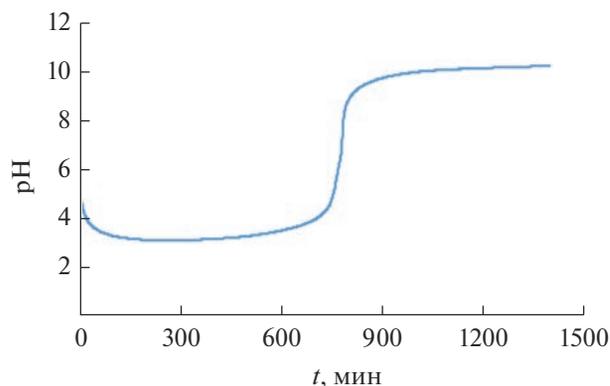
и  $D_{\text{Cl}^-\text{OH}^-} = 3.2 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  соответственно. Таким образом, потоки ионов через АОМ и КОМ с прилегающими диффузионными слоями, обращёнными в камеру обессоливания, уравниваются. Процесс приходит в стационарное состояние, сопровождаясь практически постоянным значением pH, обусловленным равенством потоков  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в камеру обессоливания из кислотной и щелочной камер соответственно.

В ходе дальнейшего осуществления процесса НД концентрация обессоливаемого раствора снижается до порогового значения, после достижения которого процессом начинает управлять внешнедиффузионная кинетика, так как лимитирующей стадией становится перенос в диффузионных слоях [22, 37]. Как было указано выше, величина коэффициента взаимодействия в них для пары  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  больше, чем для пары  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ , поэтому на конечной стадии эксперимента № 1 наблюдается тенденция к росту pH. Отметим, что в случае экспериментов по деминерализации методом НД индивидуального раствора хлорида натрия [22, 31], переход главной роли в управлении процессом от внутридиффузионной кинетики к внешнедиффузионной сопровождается более выраженными изменениями pH обессоливаемого раствора (рис. 4). В случае НД смешанного раствора резкий скачок pH не наблюдается (рис. 3а), что обусловлено буферной емкостью фенилаланина, обеспечиваемой реакциями протонирования-депротонирования [28, 31].

За счет более высокой скорости обмена через КОМ по сравнению с АОМ на начальном этапе эксперимента № 1 величина pH обессоливаемого раствора значительно отклоняется от изоэлектрической точки в область более низких значений. Отклонение значений pH от величины pI в ту или иную сторону приводит к переходу Phe из цвиттер-ионной формы в заряженную (рис. 2), что обуславливает потери аминокислоты за счет ее переноса в кислотную или щелочную камеру через КОМ или АОМ, соответственно, в зависимости от знака заряда. В условиях эксперимента № 1 вследствие увеличения мольной доли положительно заряженной формы  $\text{Phe}^+$  и ее переноса через мембрану CSE величина потерь фенилаланина,  $L$ , по окончании эксперимента достигла 18.3% (табл. 3).

Для того, чтобы уменьшить отклонение pH смешанного раствора от изоэлектрической точки необходимо сократить разницу в скоростях поступления ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  через соответствующие мембраны в камеру обессоливания. Этого можно добиться за счет, например, снижения концентрации кислоты, что приведет к уменьшению градиента концентрации ионов  $\text{H}^+$  между кислотной камерой и камерой обессоливания, или повышения концентрации щелочи, которое увеличит градиент концентрации ионов  $\text{OH}^-$  между щелочной камерой и камерой обессоливания. Такой подход реализован в экспериментах № 2 и 3 соответственно.

Использование меньшей начальной концентрации HCl в эксперименте № 2 (0.05 М вместо 0.10 М) позволило снизить скорость поступления ионов  $\text{H}^+$  в камеру обессоливания, в результате чего отклонение значений pH смешанного рас-



**Рис. 4.** Кинетическая зависимость pH индивидуального раствора NaCl в камере обессоливания в процессе его деминерализации методом НД ( $C_{\text{NaCl}}^0 = 0.02 \text{ М}$ ,  $C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = 0.10 \text{ М}$ ,  $v_{\text{NaCl}} = v_{\text{HCl}} = v_{\text{NaOH}} = 1.50 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Адаптировано из [31].

твора от изоэлектрической точки Phe в начале процесса оказалось менее выраженным по сравнению с экспериментом № 1 (рис. 3а, 3в). Когда главная роль в управлении процессом переходит к внешнедиффузионной кинетике (приблизительно после 900 мин), происходит заметный скачок pH, значения которого проходят через изоэлектрическую точку и начинают превышать ее. Однако, это превышение остается менее выраженным, чем отклонение pH от pI в эксперименте № 1. Таким образом, в условиях эксперимента № 2 увеличение мольной доли цвиттер-ионной формы фенилаланина в обессоливаемом растворе на протяжении всего процесса позволило снизить потери фенилаланина до 16.4% (табл. 3) за счет уменьшения переноса заряженных форм Phe через ИОМ.

В эксперименте № 3 начальная концентрация щелочи была увеличена в два раза (0.20 М) по сравнению с экспериментом № 1. В начале процесса вследствие более высокой скорости обмена через КОМ наблюдается небольшое снижение значения pH обессоливаемого раствора (рис. 3д). Однако, достаточно быстро определяющим фактором процесса становится перенос через АОМ, что выражается в резком увеличении pH в камере

**Таблица 3.** Потери фенилаланина в процессе нейтрализационного диализа

Время, ч	Потери фенилаланина, $L$ , %				
	Номер эксперимента				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 2'	№ 3'
12	$9.5 \pm 0.2$	$6.5 \pm 0.1$	$8.1 \pm 0.2$	$5.0 \pm 0.1$	$6.6 \pm 0.1$
24	$18.3 \pm 0.3$	$16.4 \pm 0.3$	$23.0 \pm 0.4$	$14.2 \pm 0.3$	$17.2 \pm 0.3$

обессоливания еще до достижения пороговой концентрации, при которой начинает доминировать внешнедиффузионная кинетика. По-видимому, такое поведение системы обусловлено значительной разницей в величинах градиента концентрации ионов  $\text{OH}^-$  между щелочной камерой и камерой обессоливания и градиента концентрации ионов  $\text{H}^+$  между кислотной камерой и камерой обессоливания. В ходе эксперимента рН достигает достаточно высоких значений (до 8.5), при которых мольная доля отрицательно заряженной формы Phe становится существенной, и, как результат, в конце процесса потери фенилаланина возрастают до 23.0% за счет переноса через АОМ (табл. 3).

Отметим, что потери Phe по истечении первых 12 ч осуществления процесса НД в эксперименте № 3 оказались несколько ниже, чем в эксперименте № 1. Это объясняется меньшим отклонением рН от изоэлектрической точки на протяжении практически всей первой половины эксперимента № 3 по сравнению с аналогичным промежутком времени для эксперимента № 1. При этом в следующие 12 ч это отклонение в случае эксперимента № 3 становится более значительным, способствуя росту потерь фенилаланина и приводя в результате к их максимальной величине среди всех экспериментов серии (табл. 3).

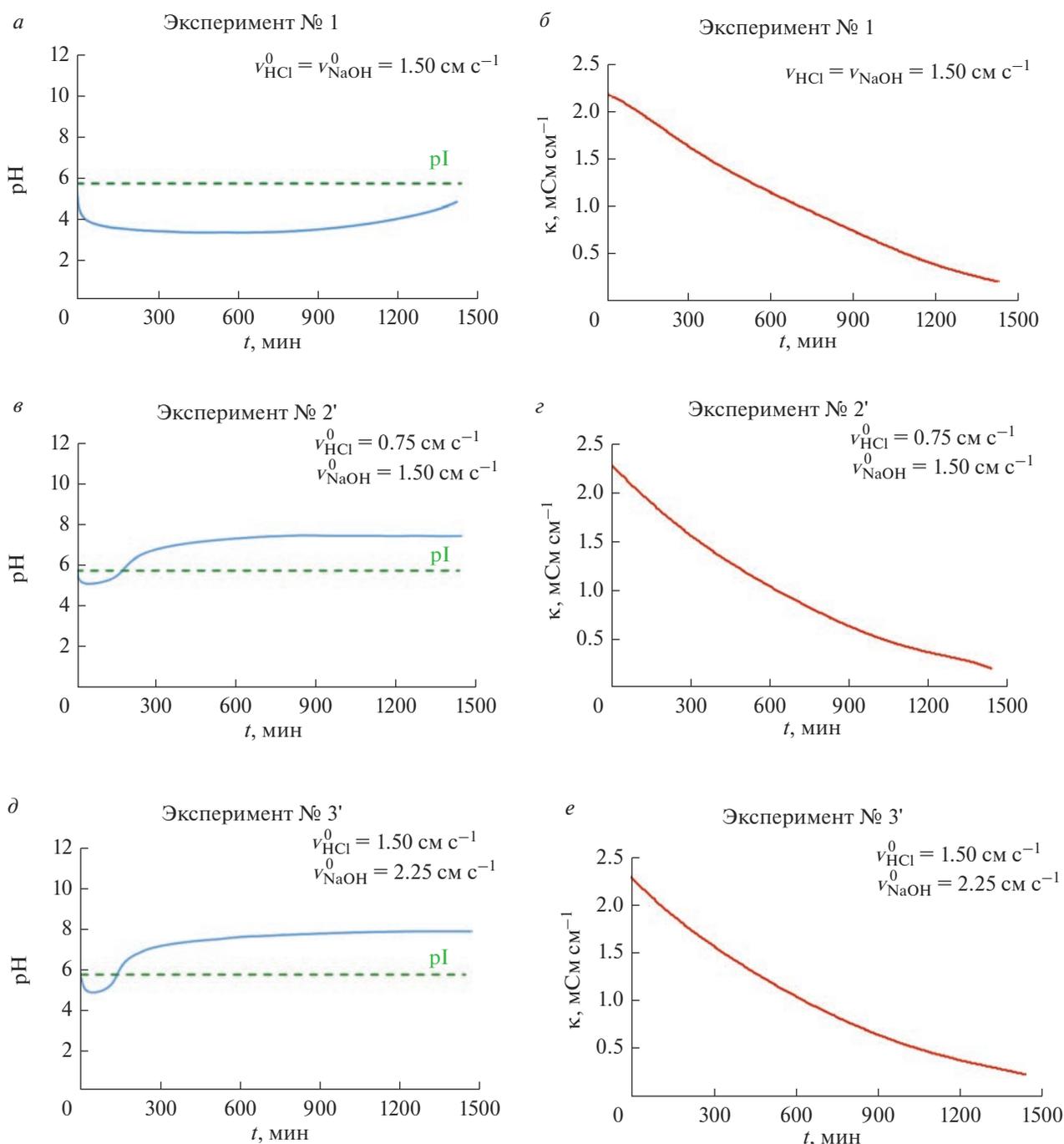
По изменению значения электропроводности обессоливаемого раствора можно судить о степени его деминерализации, поскольку это изменение определяется главным образом разницей концентраций ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в начале и конце эксперимента. Влияние заряженных форм фенилаланина на электропроводность является несущественным, так как, во-первых, значения их коэффициентов диффузии в растворе на порядок меньше соответствующих значений для ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , во-вторых, их концентрация в условиях всех экспериментов серии остается достаточно низкой даже при увеличении их мольной доли вследствие отклонений рН от изоэлектрической точки. Что касается ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , то их влияние на изменение электропроводности к моменту завершения процесса НД также пренебрежимо мало. Коэффициенты диффузии этих ионов в растворе превышают соответствующие значения для ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , и их вклад в электропроводность обессоливаемого раствора мог бы быть весомым, однако, разница концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в начале и конце эксперимента настолько незначительна, что их влиянием на изменение электропроводности можно пренебречь. За 24 ч проведения процесса НД во всех трех экспериментах значение электропроводности обессоливаемого раствора (рис. 3б, 3г, 3е) снизилось с 2.2 до 0.2 мСм  $\text{см}^{-1}$  (на 90%), что позволяет говорить о высокой степени деминерализации в каждом случае и эффектив-

ности применяемого метода для выделения фенилаланина из смешанного раствора.

Еще одной стратегией для уменьшения отклонения рН смешанного раствора от изоэлектрической точки за счет сокращения разницы в скоростях поступления ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в камеру обессоливания может быть варьирование скорости протока раствора кислоты или щелочи через соответствующие камеры ячейки. Так, снижение скорости протока кислоты должно привести к увеличению толщины диффузионного слоя, прилегающего к КОМ со стороны кислотной камеры, тем самым замедляя перенос ионов  $\text{H}^+$  в камеру обессоливания. Напротив, результатом повышения скорости протока щелочи будет уменьшение толщины диффузионного слоя, прилегающего к АОМ со стороны щелочной камеры, вследствие чего скорость поступления ионов  $\text{OH}^-$  в камеру обессоливания должна возрасти. Кинетические зависимости рН и электропроводности обессоливаемого смешанного раствора в процессе НД для второй серии экспериментов, в которой варьировалась скорость протока раствора кислоты или щелочи, представлены на рис. 5.

В эксперименте № 2' по сравнению с экспериментом № 1 скорость протока раствора  $\text{HCl}$  в кислотной камере была снижена до 0.75  $\text{см}^{-1}$  (вместо 1.50  $\text{см}^{-1}$ ). Как и в других описанных выше экспериментах, в начале процесса наблюдается небольшое снижение значения рН обессоливаемого раствора (рис. 5в) вследствие более высокой скорости обмена через КОМ. Однако, увеличение толщины диффузионного слоя у поверхности КОМ, обращенной в кислотную камеру, приводит к существенному уменьшению градиента концентрации ионов  $\text{H}^+$  между кислотной камерой и камерой обессоливания. При этом градиент концентрации ионов  $\text{OH}^-$  между щелочной камерой и камерой обессоливания обеспечивает достаточно высокую скорость их переноса через АОМ, что становится определяющим фактором процесса и выражается в росте значения рН смешанного раствора. В процессе НД по мере увеличения концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в камере обессоливания, их поток из щелочной камеры уменьшается вследствие снижения градиента концентрации. В результате потоки ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  из соответствующих камер становятся сопоставимыми, сопровождаясь практически постоянным значением рН (около 7.5). Относительно малое отклонение величины рН от изоэлектрической точки на протяжении всего эксперимента обуславливает снижение потерь фенилаланина до 14.2% (табл. 3).

В условиях эксперимента № 3' (скорость протока  $\text{NaOH}$  составляла 2.25  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$  — 1.50  $\text{см}^{-1}$ ) закономерности процесса переноса ионов и соответствующее поведение рН обессоливаемого раствора (рис. 5д) схожи с наблюдаемыми в экспери-



**Рис. 5.** Кинетические зависимости pH (а, в, д) и электропроводности (б, г, е) смешанного раствора в камере обессоливания при различных скоростях протока кислоты и щелочи через соответствующие камеры ячейки (указаны на графиках).

менте № 2'. Определяющим фактором процесса становится перенос через АОМ, так как градиент концентрации ионов  $\text{OH}^-$  между щелочной камерой и камерой обессоливания превышает градиент концентрации ионов  $\text{H}^+$  между кислотной камерой и камерой обессоливания. По-видимому, различия соответствующих градиентов в экспериментах № 2' и 3' обуславливают чуть более за-

метное отклонение pH от изоэлектрической точки в последнем случае (pH достигает значения 7.8). Как результат, потери фенилаланина в эксперименте № 3' оказались выше, чем в эксперименте № 2', и составили 17.2% (табл. 3). В целом, за счет изменения скорости протока кислоты или щелочи удалось добиться снижения потерь Phe по сравнению с экспериментом № 1. При этом, в

экспериментах № 2' и 3' значение электропроводности обессоливаемого раствора (рис. 5г, 5е) за 24 ч проведения процесса НД снижается на 90%, что свидетельствует о высокой степени деминерализации смешанного раствора, как и в первой серии экспериментов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование процесса деминерализации эквимольной смеси фенилаланина и хлорида натрия методом нейтрализационного диализа. Изучено влияние концентрации растворов кислоты и щелочи, а также скорости их протока в соответствующих камерах ячейки на кинетику процесса, величину потерь аминокислоты и степень обессоливания смеси.

Потери фенилаланина в процессе НД происходят за счет переноса его заряженных форм в кислотную или щелочную камеру диализной ячейки через КОМ или АОМ и напрямую зависят от величины отклонения значения рН от изоэлектрической точки аминокислоты в ту или иную сторону. Показано, что при одинаковых концентрациях и скоростях протока кислоты и щелочи рН в камере обессоливания значительно отклоняется от рI в область более низких значений, что обусловлено более высокой скоростью обмена через КОМ по сравнению с АОМ в исследуемой системе. В таких условиях увеличение мольной доли положительно заряженной формы Phe<sup>+</sup> приводит к существенным потерям аминокислоты по окончании эксперимента (18.3%).

Уменьшение отклонения рН смешанного раствора от рI достигается путем сокращения разницы в скоростях поступления ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> через соответствующие мембраны в камеру обессоливания. Установлено, что варьирование концентрации и скорости протока растворов кислоты и щелочи позволяет управлять скоростью обмена через ионообменные мембраны вследствие изменения градиентов концентрации ионов Н<sup>+</sup> между кислотной камерой и камерой обессоливания и ионов ОН<sup>-</sup> между щелочной камерой и камерой обессоливания. Так, уменьшением концентрации кислоты в два раза (0.05 вместо 0.10 М) удалось добиться сокращения потерь фенилаланина до 16.4%, а использование меньшей скорости протока раствора в кислотной камере (0.75 вместо 1.50 см с<sup>-1</sup>) позволило снизить эти потери до 14.2%.

При этом во всех экспериментах значение электропроводности обессоливаемого раствора снижалось на 90%, что позволяет говорить о незначительном влиянии предпринятых изменений условий НД на эффективность деминерализации эквимольной смеси Phe и NaCl при их существенном влиянии на рН.

Таким образом, проведенное исследование показало перспективность предлагаемых способов для управления процессом нейтрализационного диализа смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли. Дальнейшее более детальное изучение влияния концентрации растворов кислоты и щелочи, а также скорости их протока на механизмы переноса в системе НД позволит подобрать оптимальные условия процесса, обеспечивающие минимальные потери аминокислоты.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *D'Este M., Alvarado-Morales M., Angelidaki I.* // *Biotechnol. Adv.* 2018. V. 36. № 1. P. 14–25.
2. *Ikeda M.* Amino acid production processes. In: *Microbial production of l-amino acids.* Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
3. *Alia K.B., Nadeem H., Rasul I., Azeem F., Hussain S., Siddique M.H., Muzammil S., Riaz M., Nasir S.* Separation and purification of amino acids. In: *Applications of ion exchange materials in biomedical industries.* Springer, Cham, 2019.
4. *Zadmard R., Tabar-Heydar K., Imani M.* // *J. Chromatogr. Sci.* 2015. V. 53. № 5. P. 702–707.
5. *Kupnik K., Knez Ž., Primožič M., Leitgeb M.* // *Sep. Purif. Rev.* 2022. V. 52. № 1. P. 58–74.
6. *Chiu T.-C.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. V. 405. № 25. P. 7919–7930.
7. *Giuffrida A., Maccarrone G., Cucinotta V., Orlandini S., Contino A.* // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1363. P. 41–50.
8. *Vyas B.B., Ray P.* // *Desalination.* 2015. V. 362. P. 104–116.
9. *Ecker J., Raab T., Harasek M.* // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 389. P. 389–398.
10. *Timmer J.M.K., Speelmans M.P.J., van der Horst H.C.* // *Sep. Purif. Technol.* 1998. V. 14. № 1–3. P. 133–144.
11. *Wang G., Zhang C., Sun M., Zhang X., Wu C., Wu Y.* // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 188. P. 539–547.
12. *Eliseeva T., Kharina A.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 7. Art. № 665.
13. *Sato K.* // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 309. P. 175–181.
14. *Takai N., Yamabe T., Seno M.* // *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan.* 1964. V. 67. № 6. P. 893–895.
15. *Kikuchi K., Gotoh T., Takahashi H., Higashino S., Dranoff J.S.* // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1995. V. 28. P. 103–109.
16. *Kumar M., Tripathi B.P., Shahi V.K.J.* // *Chem. Technol. Biotech.* 2010. V. 85. P. 648–657.
17. *Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sizat Ph., Hugué P., Pourcelly G., Larchet Ch.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 160. P. 101–123.

18. Lin X., Pan J., Zhou M., Xu Y., Lin J., Shen J., Gao C., van der Bruggen B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. № 10. P. 2813–2820.
19. Merkel A., Ashrafi A.M., Ečer J. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 555. P. 185–196.
20. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 161. № 1–2. P. 223–228.
21. Igawa M., Echizenya K., Hayashita T., Seno M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987. V. 60. P. 381–383.
22. Kozmai A., Chérif M., Dammak L., Bdiri M., Larchet C., Nikonenko V. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 540. P. 60–70.
23. Chérif M., Mkacher I., Dammak L., Ben Salah A., Walha K., Grande D., Nikonenko V. // *Desalination.* 2015. V. 361. P. 13–24.
24. Chérif M., Mkacher I., Dammak L., Ben Salah A., Walha K., Nikonenko V., Korchane S., Grande D. // *Desalination and Water Treatment.* 2016. V. 57. № 31. P. 14403–14413.
25. Sato K., Yonemoto T., Tadaki T. // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1993. V. 26. № 1. P. 68–74.
26. Igawa M., Tanabe H., Ida T., Yamamoto F., Okochi H. // *Chemistry Letters.* 1993. V. 22. P. 1591–1594.
27. Bleha M., Tishchenko G.A. // *J. Membr. Sci.* 1992. V. 73. P. 305–311.
28. Kozmai A., Goleva E., Vasil'eva V., Nikonenko V., Pismenskaya N. // *Membranes.* 2019. V. 9. Art. № 171.
29. Сауд А.М., Васильева В.И., Голева Е.А., Акберова Э.М., Козлов А.Т. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 6. С. 749–759.
30. Васильева В.И., Сауд А.М., Акберова Э.М. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 110–118. [Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M. // *Membranes and Membrane Technologies.* 2021. V. 3. № 2. P. 98–106.]
31. Порожный М.В., Козмай А.Э., Мареев А.А., Гиль В.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 351–364. [Porozhnyy M.V., Kozmai A.E., Mareev A.A., Gil V.V. // *Membranes and Membrane Technologies.* 2022. V. 4. № 5. P. 306–318.]
32. Durán A., Monteagudo J.M., Sanmartín I., Gómez P. // *Ultrason. Sonochem.* 2013. V. 20. P. 785–791.
33. Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics.* Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
34. Васильева В.И., Сауд А.М. // Аналитика и контроль. 2022. Т. 26. № 3. С. 222–234.
35. Chen G.Q., Wei K., Hassanvand A., Freeman B.D., Kentish S.E. // *Water Research.* 2020. V. 175. Art. № 115681.
36. Robinson R.A., Stokes R.H. *Electrolyte solutions.* 2nd Revised ed. NY: Dover Publications Inc., 2003. 588 p.
37. Denisov G.A., Tishchenko G., Bleha M., Shataeva L. // *J. Membr. Sci.* 1995. V. 98. P. 13–25.

## Neutralization Dialysis of Phenylalanine and Mineral Salt Mixed Solution: Effect of Concentration and Flow Rate of Acid and Alkali Solutions

M. V. Porozhnyy<sup>1,\*</sup>, V. V. Gil<sup>1</sup>, and A. E. Kozmai<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

\*e-mail: porozhnyj@mail.ru

Amino acids that are ampholytes can be effectively separated and purified by the method of neutralization dialysis (ND), whose advantage is the ability to control the pH value of the solution without adding reagents. An important task is to optimize the parameters of the ND process to ensure minimal losses of amino acids during their isolation from mixed solutions. An experimental study of the process of demineralization of the phenylalanine and sodium chloride equimolar mixture by the ND method was carried out. It is established that varying the concentration and flow rate of acid and alkali solutions in the corresponding compartments of the dialysis cell allows for regulating the pH value of the solution being desalted and controlling the amount of amino acid loss. Halving the acid concentration (from 0.10 to 0.05 M) allowed reducing the losses of phenylalanine from 18.3 to 16.4%, and using a lower solution flow rate in the acid compartment (0.75 instead of 1.50 cm s<sup>-1</sup>) made it possible to reduce these losses to 14.2%. At the same time, in all experiments, the electrical conductivity of the desalted solution decreased by 90%, which suggests a high degree of demineralization and the effectiveness of the method used to isolate phenylalanine from the mixed solution.

**Keywords:** ion-exchange membrane, neutralization dialysis, demineralization, phenylalanine

УДК 544.6.018.47-036.5:544.6.018.462.4:543.554.6:541.133/.133.1

## О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА СВОЙСТВА ПЕРФТОРСУЛЬФОПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН С ДЛИННОЙ И КОРОТКОЙ БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ

© 2023 г. А. В. Паршина<sup>а</sup>, \*, Е. Ю. Сафронова<sup>б</sup>, А. С. Ельникова<sup>а</sup>,  
Н. Стреттон<sup>б</sup>, О. В. Бобрешова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

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

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

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

В работе представлены результаты исследования водопоглощения, ионной проводимости и потенциала Доннана в системах с перфторсульфополимерными мембранами в  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $K^+$  ионных формах и растворами неорганических электролитов. Были изучены свойства коммерческих мембран Aquivion E87-05S и Nafion 212, а также мембран, полученных из дисперсий Nafion 212 в растворителях различной природы (*N,N*-диметилформамиде, 1-метил-2-пирролидоне, смеси изопропилового спирта с водой в объемном соотношении 80–20). Установлено влияние количества функциональных групп, длины боковой цепи макромолекул полимера и морфологии полимера в мембранах на их равновесные и транспортные свойства, в зависимости от природы противоиона. Обсуждено действие релаксационного и электрофоретического факторов на перенос ионов щелочных металлов через систему пор и каналов перфторсульфополимерных мембран. Угол наклона концентрационных зависимостей потенциала Доннана для всех высокогидратированных мембран в  $H^+$  форме был близок к нернстовскому, тогда как селективность к ионам щелочных металлов возрастала для мембран с наибольшей ионообменной емкостью или наименьшими количеством сорбированной воды и диффузионной проницаемостью, вследствие исключения коионов из фазы мембраны.

**Ключевые слова:** перфторсульфополимер, Nafion, Aquivion, ионная проводимость, потенциал Доннана  
**DOI:** 10.31857/S2218117223050061, **EDN:** NSTZLJ

### ВВЕДЕНИЕ

Мембраны на основе перфторсульфополимеров, наиболее известной из которых является Nafion®, обладают совокупностью уникальных функциональных свойств: высокими значениями селективности переноса катионов и ионной проводимости, хорошими прочностью, эластичностью и химической стабильностью [1–3]. В последние годы возрос интерес исследователей к материалам данного типа с точки зрения возможностей оптимизации их свойств для конкретных практических приложений путем воздействия на морфологию полимера в дисперсиях и пленках. Наиболее важной областью применения таких мембран является создание водородно-воздушных топливных элементов и электролизеров [1, 4, 5]. В подавляющем большинстве работ, посвященных получению альтернативных материалов со схожими функциональными характеристиками, а также модификации известных материалов на основе

перфторсульфополимеров, описаны их свойства в протонной форме.

Исследований, посвященных описанию свойств и особенностей мембран типа Nafion с другими противоионами, существенно меньше. В то же время они представляются важными, как с точки зрения характеристики и изучения самих материалов, так и с точки зрения поиска новых возможностей их практического применения. Например, можно отметить увеличение интереса к использованию перфторсульфополимерных материалов в водоочистке и водоподготовке [6], создании металл-ионных аккумуляторов [7, 8], окислительно-восстановительных поточных батарей [9], сенсоров [10–12] и др. Помимо Nafion используют мембраны на основе других перфторсульфополимеров, в частности, с короткой боковой цепью: Aquivion, 3M и др. [2, 13]. При этом противоионом в мембранных системах выступает не протон, а другие катионы, чаще всего щелочные.

Кроме того, изучение мембран в различных ионных формах является важным для выявления негативного эффекта их загрязнения [14]. Например, в режиме работы топливного элемента компоненты мембранно-электродных блоков (биполярные пластины, катализатор) могут служить источниками дополнительных катионов [15–17]. Их присутствие может приводить к формированию частиц оксидов или металлов в мембранах, а также обмену протонов функциональных групп на другие катионы, способствуя ухудшению характеристик топливных элементов [18, 19]. Ухудшение свойств мембран происходит при их использовании в окислительно-восстановительных поточных батареях за счет накопления ионов ванадия в приповерхностных слоях [19, 20]. Также показано, что выбор ионной формы мембран типа Nafion для использования в электрохимических сенсорах определяет эффективность их регенерации после контакта с органическими аналитами [18].

Мембраны типа Nafion представляют собой совокупность гидрофобных участков, сформированных перфторированной матрицей, и гидрофильных участков. Основные функциональные свойства (ионная проводимость, селективность переноса катионов) мембран на основе перфторсульфополимеров определяются гидрофильной фазой [2, 21, 22]. В мембранах в гидратированном состоянии гидрофильная область представляет собой систему пор, вдоль стенок которых расположены фиксированные сульфогруппы, соединенных каналами. При этом природа противоиона влияет на степень гидратации мембран, а также на их проводимость и селективность [23]. Фиксированные функциональные группы влияют на сорбцию ионов, притягивая противоионы и в значительной степени исключая коионы [24]. Одним из показателей селективности мембран является величина потенциала Доннана (ПД), возникающего на их границе с раствором электролита при установлении равновесия [25, 26]. Значение ПД тем выше, чем выше отношение активности противоиона в мембране и в равновесном растворе. При этом активность противоиона в мембране меняется в зависимости от количества функциональных сульфогрупп и сорбированной воды. В свою очередь, влияние природы противоионов на ПД связано с различиями их степени гидратации. Последняя определяет количество воды в мембране в соответствующей ионной форме и величину энергетического барьера их межфазного перехода из раствора в мембрану [27].

Наиболее технологичным и отвечающим современным требованиям методом получения перфторсульфополимерных мембран является отливка из дисперсии полимера [24, 28, 29]. Проблемой получения мембран типа Nafion таким методом некоторое время являлась плохая меха-

ническая прочность, решением которой оказалась оптимизация температурного режима удаления диспергирующей жидкости [30]. В литературе представлен ряд работ, в которых показано, что при отливке мембран Nafion их микроструктура сильно зависит от условий получения пленок (диспергирующая жидкость, скорость и температура удаления диспергирующей жидкости) [31–34]. Морфология полимера в дисперсии и в мембране меняется в зависимости от природы диспергирующей жидкости и противоиона функциональной группы полимера [35]. Это приводит к изменению как механических, так и транспортных свойств получаемых мембран [36–38]. В предыдущей работе было изучено влияние природы диспергирующей жидкости на свойства дисперсий Nafion, морфологию полимера в них и характеристики полученных из них мембран в протонной форме [38]. Вместе с тем интерес представляет исследование влияния противоиона, а также количества функциональных групп и длины боковой цепи на свойства перфторсульфополимерных мембран, в том числе на ПД на их границе с растворами неорганических электролитов.

Таким образом, целью данной работы явилось исследование количества сорбированной воды, ионной проводимости и ПД на границе с растворами неорганических электролитов мембран Nafion и Aquivion в  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $K^+$  ионных формах, в том числе полученных из дисперсий в растворителях различной природы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Используемые материалы и реагенты*

В работе использовали мембраны Aquivion E87-05S (Solway, Бельгия) и Nafion 212 (Du Pont, США). Мембраны Aquivion и Nafion отличаются строением боковой цепи полимера и количеством функциональных групп (рис. 1). Эквивалентная масса (молярная масса полимера, приходящаяся на одну сульфогруппу) мембран Aquivion E87-05S и Nafion 212 составляет 879 и 1100 соответственно; ионообменная емкость (ИОЕ, мг-экв/г в расчете на массу сухой мембраны) – 1.12 и 0.96 мг-экв/г. Все материалы в сухом состоянии имели одинаковую толщину (около  $55 \pm 3$  мкм).

Для подготовки и исследования мембран использовали следующие реагенты: 1-метил-2-пироллидон (Merck, Германия), *N,N*-диметилформамид (ОСЧ, ОАО “Химмед”, Россия), изопропиловый спирт (ХЧ, ОАО “Химмед”), перекись водорода (ХЧ, ОАО “Химмед”), азотная кислота (ХЧ, ОАО “Химмед”), гидроксид натрия (ХЧ, ОАО “Химмед”), гидроксид калия (ХЧ, ОАО “Химмед”), гидроксид лития ( $\geq 99.0\%$ , Sigma Aldrich, США), соляная кислота (ОСЧ, 35–38 мас.%,



Таким образом, были получены следующие мембраны Nafion [ИПС–H<sub>2</sub>O 80–20], Nafion [ДМФА] и Nafion [НМП], их ИОЕ составила 0.95–0.96 мг-экв/г.

#### Методы исследования

Исследовали свойства мембран в H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> ионных формах. Для перевода мембран в форму щелочных ионов их выдерживали в течение 24 ч в 1 М растворе соответствующей щелочи с последующей многократной промывкой в деионизованной воде. Полученные мембраны хранили в контакте с деионизованной водой.

ИОЕ мембран определяли методом прямого кислотно-основного титрования с использованием рН-метра Эконикс эксперт 001 (ООО “Эконикс-эксперт”, Россия). ИОЕ (мг-экв/г) оценивали как количество сульфогрупп, приходящееся на массу сухой мембраны в H<sup>+</sup> форме. Навеску образца массой ~0.3 г выдерживали в 50 мл 0.1 М раствора NaCl в течение 6 ч при постоянном перемешивании. После этого равновесный раствор титровали 0.05 М раствором NaOH. Предварительно устанавливали массу мембраны в H<sup>+</sup> форме, выдержанной при 150°C в течение 30 мин.

Водопоглощение мембран определяли гравиметрически. Мембрану в соответствующей ионной форме сушили при 50°C в вакуумном шкафу в течение 24 ч и взвешивали ( $m_c$ , г). Затем образец помещали в деионизованную воду на 24 ч, после

чего взвешивали ( $m_r$ , г). Водопоглощение ( $W$ , %) рассчитывали по формуле:

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

Количество молекул воды в пересчете на функциональную группу ( $n(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3^-)$ ) рассчитывали по формуле:

$$n(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3^-) = \frac{W}{M(\text{H}_2\text{O}) \times \text{ИОЕ}} \times 10, \quad (2)$$

где  $M(\text{H}_2\text{O})$  – молярная масса воды, г/моль.

Ионную проводимость мембран изучали в контакте с деионизованной водой при 25°C с помощью моста переменного тока E-1500 (ООО “Элинс”, Россия) в диапазоне частот от 10 Гц до 3 МГц на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод с активной площадью поверхности 0.78 см<sup>2</sup>. Величину проводимости ( $\sigma$ , См/см) рассчитывали из сопротивления, найденного из годографа импеданса по точке пересечения с осью активных сопротивлений. Погрешность оценки величины удельной проводимости составляла менее 10%.

ПД на границе мембран с растворами неорганических электролитов оценивали с помощью ячейки, показанной на рис. 2. Методика выполнения эксперимента подробно описана в [40]. Электрохимическая цепь для оценки ПД на границе мембраны с исследуемым раствором имела вид:



Для выполнения потенциометрических измерений каждая мембрана одним концом погружалась в исследуемый раствор, а другим – в раствор сравнения, соединяя их подобно мостику. Для мембран в H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> ионных формах исследуемыми были растворы HCl, LiCl, NaCl и KCl с концентрациями от  $1.0 \times 10^{-4}$  до  $1.0 \times 10^{-2}$  М, а растворами сравнения – 1 М HCl, LiCl, NaCl и KCl, соответственно. Общая длина мембраны составляла 6 см, а глубина погружения ее концов в растворы не превышала 0.3 см. Время диффузии электролита через мембрану (с учетом среднего значения интегрального коэффициента проницаемости мембраны  $P \approx 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с) существенно превышало время достижения постоянного значения измеряемого напряжения цепи (изменение величины напряжения цепи не превышало разброс значений при дублировании эксперимента уже через несколько секунд). Благодаря этому квазиравновесия, формирующиеся на границах мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения, были устойчивы во времени и независимы друг от друга. Поэтому диффузионный потен-

циал в фазе мембраны складывался из двух диффузионных потенциалов, возникающих вследствие градиента концентрации ионов в приповерхностных слоях участков мембраны, контактирующих с растворами электролита. На границе мембраны с разбавленным исследуемым раствором выравнивание концентраций ионов в обеих фазах ограничивалось ее селективностью (доннановское исключение). В приповерхностном слое мембраны, находящейся в контакте с концентрированным раствором сравнения, диффузионный потенциал устранялся за счет близости концентраций внешнего и внутреннего растворов. По этой же причине величина ПД на этой межфазной границе была мала. Для одновременной оценки ПД нескольких мембран с исследуемым раствором в секцию с исследуемым раствором и в каждую секцию с раствором сравнения погружали хлоридсеребряные электроды сравнения ЭСр-10103 (ООО “Эконикс-эксперт”). Напряжения между электродом, погруженным в исследуемый раствор, и каждым электродом, погруженным в раствор сравнения, измерялись с помощью аналогово-циф-

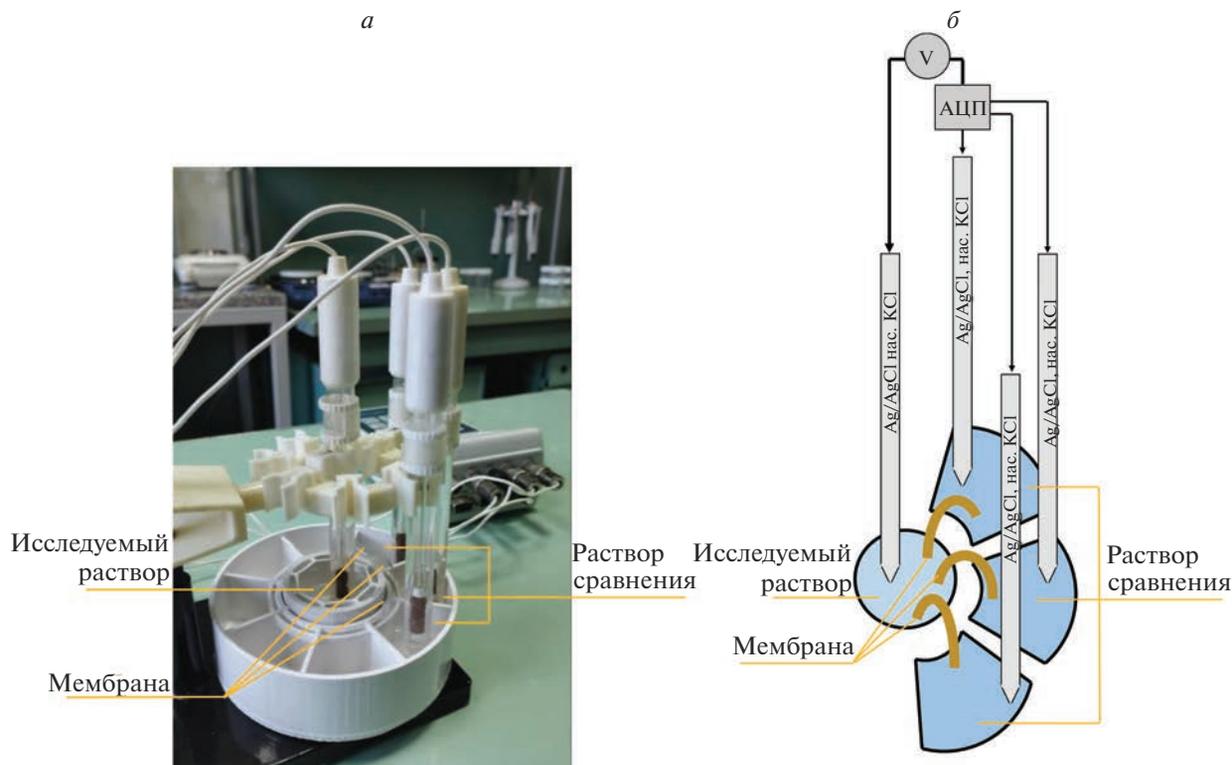


Рис. 2. Фотография (а) и схема (б) ячейки для оценки ПД на границе мембран с раствором электролита.

рового преобразователя (АЦП) многоканального потенциометра. Конструкция ячейки (рис. 2) позволяет выполнять измерения для набора до 8 мембран.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для коммерческих мембран водопоглощение возросло при переходе от Nafion 212 к Aquivion 87 вследствие увеличения числа гидрофильных функциональных групп (рис. 3). При получении мембран из дисперсий Nafion 212 в различных диспергирующих жидкостях их ИОЕ не имела существенного отличия от ИОЕ исходного образца. В то же время водопоглощение мембран Nafion [ИПС–H<sub>2</sub>O 80–20], Nafion [ДМФА] и Nafion [НМП] возросло по сравнению исходной Nafion 212 в 1.3–1.5 раз и для большинства ионных форм оказывалось наибольшим для образца, полученного из водно-спиртовой дисперсии. Для данного образца водопоглощение было соизмеримо с таковым для мембраны Aquivion 87, имеющей более высокую ИОЕ. Различие морфологии полимера в контакте с различными диспергирующими жидкостями при отливке мембран влияет на процесс формирования микроструктуры и приводит к образованию системы пор и каналов с различной степенью связанности [31, 38].

В водно-спиртовой смеси макромолекулы представляют собой сильно сольватированные частицы с высокой степенью агломерации размером около 200 нм, поэтому получаемые из них мембраны характеризуются большим распределением пор по размеру [31, 38], в результате чего их способность сорбировать воду оказывается существенно выше (количество молекул воды, приходящееся на одну сульфогруппу, превышает таковое для мембраны Aquivion 87 (табл. 2)). Применение апротонных полярных растворителей, таких как НМП и ДМФА, позволяет получить систему близкую к истинному раствору, в котором макромолекулы полимера принимают форму

Таблица 2. Количество молекул воды в мембранах, приходящееся на одну сульфогруппу ( $n(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3^-)$ )

Мембрана	Ионная форма			
	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Aquivion 87	21.8	19.3	15.9	8.2
Nafion 212	16.9	15.2	12.0	6.2
Nafion [НМП]	22.7	21.9	15.7	8.8
Nafion [ДМФА]	22.7	20.8	17.1	9.5
Nafion [ИПС–H <sub>2</sub> O 80–20]	24.4	23.3	18.7	9.0

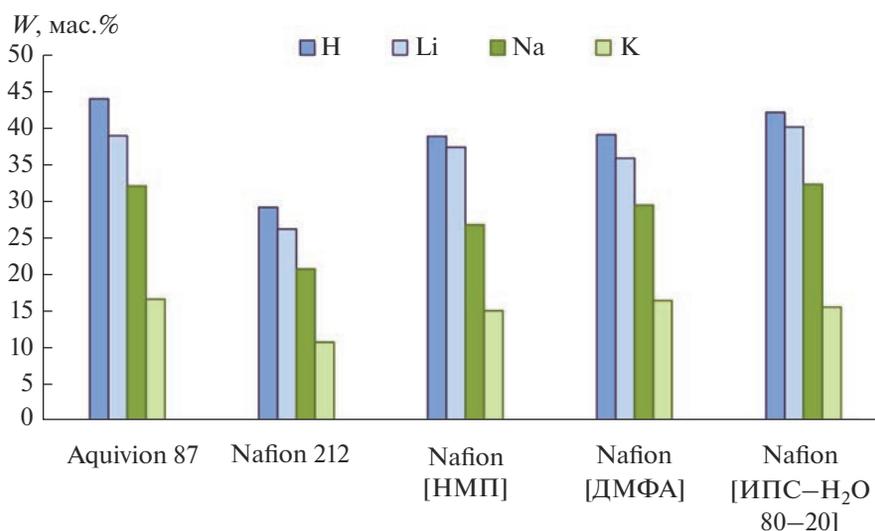


Рис. 3. Водопоглощение (в контакте с водой) мембран в различной ионной форме.

клубков размером несколько нм [31]. При удалении растворителя из такой дисперсии макромолекулы эффективно переплетаются и формируются мембраны с более разветвленной и однородной системой пор и каналов.

Водопоглощение мембран в различных ионных формах возрастало с уменьшением кристаллографического радиуса противоиона и увеличением энергии гидратации в ряду  $K^+ \ll Na^+ < Li^+ < H^+$  [23] (рис. 3). Вероятно, возрастание степени гидратации ионов, участвующих в формировании двойного электрического слоя вблизи сульфогрупп, приводило к расширению пор и поступлению большего количества свободной воды. При этом водопоглощение мембран в  $K^+$  форме было существенно ниже, чем в других ионных формах, и практически не отличалось для всех образцов, полученных отливкой из различных дисперсий Nafion 212.

Перенос катионов через перфторсульфополимерные мембраны осуществляется вдоль стенок пор в пределах двойного электрического слоя, сформированного сульфогруппами и противоионами [41]. Росту ионной проводимости может способствовать повышение концентрации противоионов (ИОЕ мембраны), их подвижности, а также количества воды в мембране. Увеличение ИОЕ мембран при переходе от Nafion 212 к Aquivion 87 приводит к росту проводимости для всех противоионов (рис. 4). Повышение подвижности противоионов возможно за счет оптимизации микроструктуры мембран и улучшения связанности системы пор и каналов. Скорость определяющей стадией ионного переноса в мембранах такого типа является транспорт через каналы, соединяющие поры. Увеличение количества воды в мембране способствует расширению пор и каналов и

облегчению движения противоионов. В то же время данные факторы не всегда действуют симбатно и пропорционально. Ионная проводимость мембран в различных ионных формах возрастала в ряду  $K^+ < Na^+ < Li^+ \ll H^+$  (рис. 4) и для  $H^+$  формы была существенно выше. Особенности влияния природы противоиона, равновесных характеристик и морфологии мембран на ионную проводимость связаны с различиями механизмов переноса противоионов. Транспорт протона носит облегченный характер вследствие реализации механизма Гротгуса [42]. Аналогично коэффициент самодиффузии воды через мембраны Nafion 117 в  $H^+$  форме существенно выше, чем в форме других однозарядных противоионов [43, 44]. Движение катионов щелочных металлов сопровождается релаксацией гидратной оболочки. Уменьшение радиуса гидратированного иона в ряду  $Li^+ > Na^+ > K^+$  обуславливает рост подвижности иона в свободном растворе, но в мембране является причиной значимого снижения водопоглощения. Так для мембран в  $K^+$  форме количество молекул воды, приходящееся на одну сульфогруппу, снижается до  $n(H_2O/-SO_3^-) = 6.2-9.5$  по сравнению с  $n(H_2O/-SO_3^-) = 15.2-23.2$  для мембран в  $Li^+$  форме (табл. 2). Невысокая степень гидратации мембран в  $K^+$  форме приводит к уменьшению размеров каналов, соединяющих поры, и снижению проводимости мембран (рис. 4). Также можно предположить, что действие электрофоретического эффекта на движение иона в мембране отличается от такового в свободном растворе. При переносе катионов вблизи сульфогрупп, закрепленных на стенках пор, уменьшение радиуса гидратированного катиона замедляет его движение, поскольку плотная часть двойного электрическо-

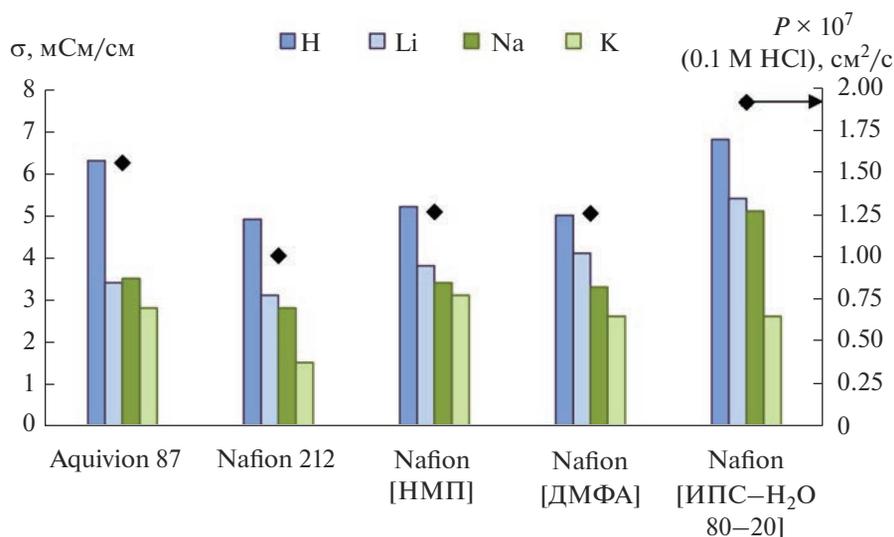


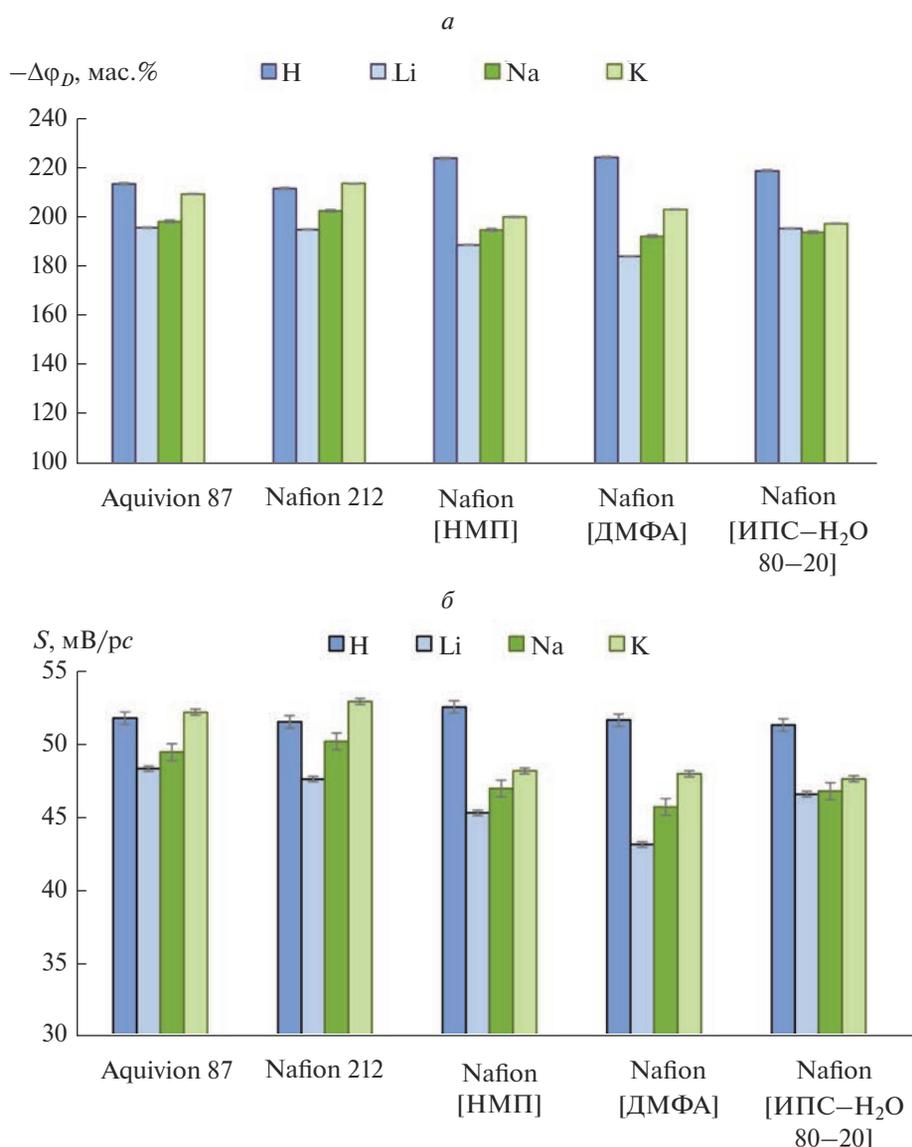
Рис. 4. Ионная проводимость (в контакте с водой при 25°C) в различной ионной форме и диффузионная проницаемость [38, 46] мембран.

го слоя становится более узкой и взаимодействие фиксированных групп с противоионами усиливается. Наблюдается аналогичный ход зависимости коэффициентов диффузии от размера иона [45].

Мембраны, полученные отливкой из дисперсий Nafion 212, характеризовались преимущественно более высокой скоростью переноса как протонов, так и катионов щелочных металлов, по сравнению с коммерческими мембранами (рис. 4). Полученные результаты хорошо согласуются с изменением водопоглощения мембран (рис. 3, табл. 2). Вместе с тем, можно отметить, что несмотря на увеличение водопоглощения мембран Nafion [НМП] и Nafion [ДМФА] по сравнению с исходной Nafion 212 в H<sup>+</sup> форме, их протонная проводимость значимо не изменялась. Однако рост количества сорбированной воды оказывал влияние на величину диффузионной проницаемости данных мембран. Диффузионная проницаемость через перфторсульфополимерные мембраны определяется скоростью переноса анионов, который осуществляется через электронейтральный раствор. Увеличение объема этого раствора (то есть рост количества воды) способствует возрастанию диффузионной проницаемости, что и наблюдалось для мембран, полученных из дисперсий в апротонных полярных растворителях (рис. 4). При этом как проводимость, так и диффузионная проницаемость мембраны, полученной из водно-спиртовой смеси, существенно возросла по сравнению с Nafion 212.

Величина ПД на границе мембран в различных ионных формах с растворами LiCl, NaCl и KCl, а также угол наклона зависимостей ПД от отрицательного логарифма концентрации противоио-

нов в растворе возрастали в ряду Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> для всех исследуемых образцов (рис. 5). Учитывая существенное снижение водопоглощения образцов при переходе от Li<sup>+</sup> к K<sup>+</sup> форме, молярная концентрация противоиона в мембране в этом ряду увеличивается, обуславливая возрастание градиента концентраций между фазами мембраны и раствора, а, следовательно, и ПД на межфазной границе. При сопоставлении значений ПД для коммерческих мембран в одинаковых ионных формах не наблюдалось существенных отличий, т.к. их ИОЕ и водопоглощение изменялись симбатно. Величина ПД для мембран, полученных из дисперсий Nafion 212, была ниже, чем для исходной мембраны Nafion 212 из-за более высокого водопоглощения. Для мембран в H<sup>+</sup> форме наблюдались некоторые отличия. Величина ПД и наклон концентрационных зависимостей ПД для коммерческих мембран в H<sup>+</sup> форме были соизмеримы с таковыми для K<sup>+</sup> формы, а для мембран, полученных из дисперсий Nafion 212, оказывались существенно выше, чем для других противоионов (рис. 5). Причины высоких значений ПД на границе мембран в H<sup>+</sup> форме с растворами HCl могут быть связаны с особенностями механизма перехода протона из раствора в мембрану. Если рассматривать равновесие на границе мембраны с раствором электролита как равновесие реакции обмена противоионов между соответствующими фазами, то величина ПД должна быть пропорциональна разнице значений энергии активации перехода противоиона из раствора в мембрану и из мембраны в раствор. Принимая во внимание гидрофобную природу поверхности перфторсульфополимерных мембран, можно предполо-



**Рис. 5.** Величина ПД ( $\Delta\varphi_D$ , мВ) при концентрации  $1.0 \times 10^{-4}$  М (*a*) и угол наклона ( $S$ , мВ/рс) концентрационных зависимостей ПД в диапазоне от  $1.0 \times 10^{-4}$  до  $1.0 \times 10^{-2}$  М (*б*) для мембран в различных ионных формах в водных растворах HCl, LiCl, NaCl, KCl.

жить, что между гидрофильной фазой мембраны и внешним раствором не формируется единой системы водородных связей и межфазный переход протона сопровождается перестройкой гидратной оболочки, что требует больших затрат энергии, чем для катионов щелочных металлов.

Снижение угла наклона экспериментальных концентрационных зависимостей ПД по сравнению с нернстовским свидетельствует об уменьшении селективности мембран по отношению к противоионам (рис. 5б). При несоблюдении условия идеальной селективности, предлогарифмический множитель в уравнении зависимости межфазного потенциала от концентрации противоиона должен изменяться пропорционально числу пере-

носа противоиона в мембране. При этом величина межфазного потенциала должна снижаться вследствие вклада коионов, пропорционального их числу переноса в мембране. Высокие значения угла наклона (от  $51.2 \pm 0.5$  до  $52.4 \pm 0.5$  мВ/рс, рис. 5б) концентрационных зависимостей ПД для всех высокогидратированных мембран в  $H^+$  форме свидетельствует о близости чисел переноса протона к 0.9. Это хорошо согласуется с установленной высокой проводимостью мембран, свидетельствующей о высоких значениях подвижности и коэффициента диффузии протона (рис. 4). При этом для мембраны Nafion [ИПС-Н<sub>2</sub>O 80-20] в  $H^+$  форме, характеризующийся наибольшей диффузионной проницаемостью, наблюдается наи-

меньшее значение угла наклона по сравнению с остальными мембранами в  $H^+$  форме. Для мембран в форме ионов щелочных металлов наибольшие значения угла наклона концентрационных зависимостей ПД были получены для образцов с наибольшей ИОЕ (Aquivion 87) и наименьшими количеством сорбированной воды и минимальной диффузионной проницаемостью (Nafion 212) (рис. 5б), вследствие снижения концентрации и чисел переноса коионов в данных образцах. Причем угол наклона для мембраны Nafion 212 в  $K^+$  форме оказывался даже несколько выше ( $52.8 \pm \pm 0.2$  мВ/рс), чем для данного образца в  $H^+$  форме ( $51.4 \pm 0.5$  мВ/рс). По-видимому, существенное снижение количества свободной воды (табл. 2) в Nafion 212 в  $K^+$  форме исключает коионы из фазы мембраны.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние природы противоиона на равновесные и транспортные свойства перфторированных сульфокатионообменных мембран с различной морфологией полимера. Исследуемыми мембранами были выбраны Aquivion E87-05S и Nafion 212, отличающиеся концентрацией функциональных групп и длиной боковой цепи макромолекул полимера. Кроме того, на основе полимера Nafion 212 были получены мембраны, микроструктура которых определялась природой диспергирующей жидкости и условиями формирования пленок методом отливки. Для получения дисперсий использовали апротонные растворители *N,N*-диметилформамид и 1-метил-2-пирролидон, а также смесь изопропилового спирта с водой в объемном соотношении 80–20. Свойства дисперсий полимера в апротонных растворителях близки к истинному раствору, что позволяет получать мембраны с более разветвленной и однородной системой пор и каналов. Высокая степень сольватации и агломерации макромолекул полимера в водно-спиртовой смеси способствовали формированию мембран с большим распределением пор по размеру.

Установлены значения водопоглощения, ионной проводимости и потенциала Доннана в системах с коммерческими и полученными мембранами в  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  ионных формах и растворами неорганических электролитов. Выявлено, что ионный перенос и селективность мембран в форме ионов щелочных металлов во многом определяются величиной ионообменной емкости и их способностью сорбировать воду. Так, снижение подвижности противоионов в мембране с уменьшением радиуса гидратированного иона в ряду  $Li^+ > Na^+ > K^+$  обусловлено существенным снижением водопоглощения образцов при переходе от  $Li^+$  к  $K^+$  форме, обеспечивающем умень-

шение размеров соединяющих поры каналов. Наиболее высокая селективность к ионам щелочных металлов достигалась для мембран с наибольшей концентрацией функциональных групп (Aquivion 87) или наименьшими количеством сорбированной воды и диффузионной проницаемостью (Nafion 212), вследствие исключения коионов из фазы мембраны. Для мембран в  $H^+$  форме наблюдались некоторые отличия. Повышенная подвижность протона, обусловленная реализацией механизма Гротгуса, обеспечивала высокие ионную проводимость и селективность (угол наклона концентрационных зависимостей потенциала Доннана был близок к нернстовскому) всех исследуемых мембран в  $H^+$  форме. При этом значения потенциала Доннана на границе мембран в  $H^+$  форме с растворами HCl оставались соизмеримо высокими для всех образцов, несмотря на снижение ионообменной емкости или повышение количества сорбированной воды.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынец И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. № 5. Т. 11. С. 283. <https://doi.org/10.1134/S2517751621050024>
2. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 3. P. 987. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
3. Yandrasits M.A., Lindell M.J., Hamrock S.J. // Curr. Opin. Electrochem. 2019. V. 18. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.10.012>
4. Makhsos A., Kandidayeni M., Pollet B.G., Boulon L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 41. P. 15341. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.048>
5. Maiti T.K., Singh J., Dixit P., Majhi J., Bhushan S., Bandyopadhyay A., Chattopadhyay S. // Chemical Engineering Journal Advances. 2022. V. 12. P. 100372. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100372>
6. Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. // Membranes. 2021. V. 11. № 3. P. 227. <https://doi.org/10.3390/membranes11030227>
7. Voropaeva D. Yu., Safronova E. Yu., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 287. <https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2022.05.001>
8. Ворopaева Д.Ю., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 315. <https://doi.org/10.1134/S2517751622040102>
9. Parasuraman A., Lim T.M., Menictas C., Skyllas-Kazacos M. // Electrochim. Acta. 2013. V. 101. P. 27. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.09.067>

10. *Noh H.B., Won M.S., Shim Y.B.* // *Biosensors and Bioelectronics*. 2014. V. 61. P. 554.  
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.06.002>
11. *Yu L., Zhang Q., Yang B., Xu Q., Xu Q., Hu X.* // *Sens. Actuators B Chem.* 2018. V. 259. P. 540.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.103>
12. *Maciak E.* // *Sensors*. 2019. V. 19. № 3. P. 629.  
<https://doi.org/10.3390/s19030629>
13. *Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Юрова П.А., Ярославцев А.Б.* // *Мембраны и Мембранные Технологии*. 2020. Т. 10. № 4. С. 273.  
<https://doi.org/10.1134/S2517751620040095>
14. *Zhang G., Yang G., Shen Q., Li S., Li Z., Liao J., Jiang Z., Wang H., Zhang H., Ye W.* // *J. Power Sources*. 2022. V. 542. P. 231740.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231740>
15. *Okada T., Møller-Holst S., Gorseth O., Kjølstrup S.* // *J. Electroanal. Chem.* 1998. V. 442. № 1–2. P. 137.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00499-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00499-3)
16. *Tai C.C., Chen C.L., Liu C.W.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. V. 42. № 7. P. 3981.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.047>
17. *Yan W.M., Chu H.S., Liu Y.L., Chen F., Jang J.H.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2011. V. 36. № 9. P. 5435.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.158>
18. *Апель П.Ю., Велizarов С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 2. С. 81.
19. *Vijayakumar M., Bhuvaneshwari M.S., Nachimuthu P., Schwenzer B., Kim S., Yang Z., Liu Z., Graff G.L., Thevuthasan S., Hu J.* // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 366. № 1–2. P. 325.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.018>
20. *Vijayakumar M., Burton S.D., Huang C., Li L., Yang Z., Graff G.L., Liu J., Hu J., Skyllas-Kazacos M.* // *J. Power Sources*. 2010. V. 95. № 22. P. 709.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.008>
21. *Crothers A.R., Radke C.J., Weber A.Z.* // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. № 51. P. 28262.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07360>
22. *Mabuchi T., Tokumasu T.* // *J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 122. № 22. P. 5922.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02318>
23. *Shi S., Weber A.Z., Kusoglu A.* // *Electrochim Acta*. 2016. V. 220. № 517.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.096>
24. *Wu L., Luo T., Yang X., Zhao H., Wang X., Zhang Z.* // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 316. P. 123816.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123816>
25. *Le X.T.* // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 397–398. P. 66.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.01.011>
26. *Curtin D.E., Lousenberg R.D., Henry T.J., Tangeman P.C., Tisack M.E.* // *J. Power Sources*. 2004. V. 131. P. 41.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304000175>
27. *Паршина А.В., Рыжкова Е.А., Сафронова Е.Ю., Сафронов Д.В., Лысова А.А., Бобрешиова О.В., Ярославцев А.Б.* // *Мембраны и мембранные технологии*. 2015. Т. 5. № 4. С. 304.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544115100175>
28. *Subianto S., Pica M., Casciola M., Cojocar P., Merlo L., Hards G., Jones D.J.* // *J. Power Sources*. 2013. V. 233. P. 216.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.121>
29. *Yue M., Jemei S., Zerhouni N., Gouriveau R.* // *Renew. Energ.* 2021. V. 179. P. 2277.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.08.045>
30. *Moore R.B., Martin C.R.* // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 2569.  
<https://doi.org/10.1021/ac00125a046>
31. *Welch C., Labouriau A., Hjelm R., Orler B., Johnston C., Kim Y.S.* // *ACS Macro Lett.* 2012. V. 1. P. 1403.  
<https://doi.org/10.1021/mz3005204>
32. *Loppinet B., Gebel G., Williams C.E.* // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 1884.  
<https://doi.org/10.1021/jp9623047>
33. *Berlinger S.A., Dudas P.J., Bird A., Chen X., Freychet G., McCloskey B.D., Kusoglu A., Weber A.Z.* // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. P. 5824.  
<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01076>
34. *Collette F.M., Thominette F., Mendil-Jakani H., Gebel G.* // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 435. P. 242.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.002>
35. *Tarokh A., Karan K., Ponnuram S., Atomistic M.D.* // *Macromolecules*. 2020. V. 53. № 1. P. 288.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01663>
36. *Lin H.-L., Yu T.L., Huang C.-H., Lin T.-L.* // *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2005. V. 43. P. 3044.  
<https://doi.org/10.1002/polb.20599>
37. *Kim Y.S., Welch C.F., Hjelm R.P., Mack N.H., Labouriau A., Orler E.B.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 2161.  
<https://doi.org/10.1021/ma502538k>
38. *Safronova E.Yu., Voropaeva D.Yu., Safronov D.V., Stretton N., Parshina A.V., Yaroslavtsev A.B.* // *Membranes*. 2023. V. 13. № 1. P. 13.  
<https://doi.org/10.3390/MEMBRANES13010013>
39. *Skulimowska A., Dupont M., Zaton M., Sunde S., Merlo L., Jones D.J., Rozière J.* // *Int. J. Hydrogen energy*. 2014. V. 39. P. 6307.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.082>
40. *Parshina A., Kolganova T., Safronova E., Osipov A., Lapshina E., Yelnikova A., Bobreshova O., Yaroslavtsev A.* // *Membranes*. 2019. V. 9. № 11. P. 142.  
<https://doi.org/10.3390/membranes9110142>
41. *Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Membranes*. 2021. V. 11. № 3. P. 198.  
<https://doi.org/10.3390/membranes11030198>
42. *Стенина И.А., Ярославцев А.Б.* // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53. № 3. С. 241.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168517030104>
43. *Suresh G., Scindia Y., Pandey A., Goswami A.* // *J. Memb. Sci.* 2005. V. 250. № 1–2. P. 39.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.10.013>
44. *Agmon N.* // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 244. № 5–6. P. 456.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00905-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J)
45. *Legras M., Hirata Y., Nguyen Q.T., Langevin D., Métyayer M.* // 2002. V. 147. № 1–3. P. 351.  
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00608-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00608-2)
46. *Сафронова Е.Ю., Осипов А.К., Ярославцев А.Б.* // *Мембраны и Мембранные Технологии*. 2018. Т. 8. № 1. С. 34. (*Safronova E. Yu., Osipov A.K., Yaroslavtsev A.B.* // *Pet Chem.* 2018. V. 58. № 2. P. 130.)  
<https://doi.org/10.1134/S0965544118020044>

## On the Influence of Counter-Ion Nature on Properties of Perfluorosulfonic Acid Membranes with Long and Short Side Chain

A. V. Parshina<sup>1, \*</sup>, E. Yu. Safronova<sup>2</sup>, A. S. Yelnikova<sup>1</sup>, N. Stretton<sup>2</sup>, and O. V. Bobreshova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Voronezh State University, Voronezh, 394006 Russia*

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

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

In this work, the study of water uptake, ionic conductivity, and Donnan potential in systems with perfluorosulfonic acid membranes in  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ , and  $K^+$  forms and solutions of inorganic electrolytes is presented. The properties of the commercial Aquivion E87-05S and Nafion 212 membranes, as well as the membranes prepared from the dispersions of Nafion 212 in the solvents of different nature (*N,N*-dimethylformamide, 1-methyl-2-pyrrolidone, isopropyl alcohol–water mixtures in volume ratio of 80–20) were investigated. The influence of the number of functional groups, the length of the side chains of the polymer macromolecules, and the polymer morphology in the membranes on their equilibrium and transport properties depending on the counter-ion nature was revealed. The effect of the relaxation and electrophoretic factors on the alkali metal ion transfer through the system of pores and channels of the perfluorosulfonic acid membranes was discussed. The slope of the concentration dependencies of the Donnan potential for all highly hydrated membranes in the  $H^+$  form was close to the Nernstian one, while the selectivity to the alkali metal ions increased for the membranes with the highest ion-exchange capacity or the lowest amount of sorbed water and diffusion permeability due to the exclusion of the co-ions from the membrane phase.

**Keywords:** perfluorosulfonic acid polymer, Nafion, Aquivion, ionic conductivity, Donnan potential

УДК 66.081.6

## ДЕОКСИГЕНАЦИЯ АБСОРБЕНТА CO<sub>2</sub> НА ОСНОВЕ МОНОЭТАНОЛАМИНА В МЕМБРАННЫХ КОНТАКТОРАХ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. Д. О. Калмыков<sup>а, \*</sup>, С. А. Широких<sup>а</sup>, Д. Н. Матвеев<sup>а</sup>, Т. С. Анохина<sup>а</sup>, С. Д. Баженов<sup>а</sup>

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

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

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Данная работа посвящена удалению растворенного кислорода из модельного абсорбента на основе моноэтанолamina (МЭА) для предотвращения его окислительной деструкции в процессе абсорбционной очистки дымовых газов от диоксида углерода. Разработаны композиционные мембраны на основе пористых керамических и полимерных подложек с нанесенным тонким селективным слоем из поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] и его смеси с поливинилтриметилсиланом. На их основе созданы мембранные контакторы газ–жидкость. Показано, что с их применением в режиме вакуумирования из модельного абсорбента может быть удалено до 60% растворенного кислорода.

**Ключевые слова:** мембранный контактор, композиционная мембрана, деоксигенация, алканол-амин, абсорбция, диоксид углерода

**DOI:** 10.31857/S2218117223050048, **EDN:** YBVMZW

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Увеличение содержания CO<sub>2</sub> в атмосфере в результате роста антропогенных выбросов является одной из глобальных проблем современности, поскольку, согласно работам [1, 2], приводит к изменению климата. Разработка и совершенствование технологий для выделения, хранения и использования диоксида углерода [3, 4] является одним из направлений решения данной проблемы. Существует ряд стратегий извлечения CO<sub>2</sub> из промышленных газовых смесей [5, 6], однако наиболее развитой из них является абсорбционное выделение CO<sub>2</sub> из сбросных газов с использованием жидких поглотителей на основе алканол-аминов. Тем не менее, данная технология имеет ряд недостатков, основным из которых является деградация абсорбентов из-за деструкции алканол-аминов в присутствии кислорода, содержащегося в очищаемых газовых потоках. Сбросные газы электростанций, нефтехимических или металлургических производств могут содержать до 15 об. % кислорода [7]. Еще одним источником O<sub>2</sub> в рабочем растворе аминового абсорбента может стать непосредственный контакт с воздухом при неправильной эксплуатации системы, хранении или транспортировке раствора [8]. Процесс де-

сорбции CO<sub>2</sub> из абсорбентов (их регенерация) при повышенных температурах (более 100–120°C) ускоряет окислительную деструкцию аминов [9]. Помимо прямых потерь амина (до 3.65 кг на тонну выделенного CO<sub>2</sub> [10]) в результате действия растворенного O<sub>2</sub> наблюдается прямая интенсификация коррозии оборудования [11–13]. Более того, окисление аминов приводит к образованию карбоновых кислот, аминокислот, амидов, альдегидов и др. [14]. Наличие данных продуктов приводит к изменению физико-химических свойств, эрозии и вспениваю абсорбента, а также к образованию термостабильных солей (ТСС), не разлагающихся на стадии десорбции CO<sub>2</sub>. Постоянный рост содержания ТСС в абсорбционной системе снижает емкость раствора по CO<sub>2</sub> и ускоряет коррозию оборудования [11, 15].

Для снижения негативного эффекта влияния кислорода используются ингибиторы окисления [16, 17] или ингибиторы коррозии [18, 19], которые, однако, токсичны и могут вызывать вспенивание раствора. Другой подход заключается в выведении коррозионно-активных продуктов деструкции из рабочих растворов, однако, и эти технологии не лишены недостатков [20]. Так, ионный обмен и электродиализ не позволяют удалять неионогенные загрязнители, а вакуумная

**Таблица 1.** Параметры материалов ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС 70/30

Мембрана		ПТМСП	ПТМСП/ПВТМС 70/30
Коэффициент проницаемости $P$ , баррер	N <sub>2</sub>	5960	1050
	O <sub>2</sub>	9170	1870
	CO <sub>2</sub>	35710	7360
Идеальная селективность $\alpha$	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	6.0	7.0
	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	0.3	0.3
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1.5	1.8
Нормированный поток паров абсорбента в пермеат, кг мкм/(м <sup>2</sup> ч)		5.7	4.4

дистилляция абсорбентов чрезвычайно энергозатратна и малоэффективна при низком содержании продуктов деструкции [21].

Весьма перспективным решением данной проблемы представляется прямое извлечение растворенного кислорода из аминовых абсорбентов с использованием мембранных контакторов [22, 23]. Преимуществами мембранных контакторов являются компактность, модульность, гибкость эксплуатации и др. [24–29]. Их эффективность была ранее продемонстрирована в процессах удаления растворенного кислорода из воды, в том числе с получением ультрачистой воды для биотехнологической промышленности/микроэлектроники [30–32], а также для водоподготовки в энергетике [33]. Кроме того, ранее проводилась деоксигенация аминовых абсорбентов с применением пористых полволоконных полипропиленовых мембран [22, 34]. При этом, наиболее простая реализация мембранной деоксигенации достигается вакуумированием газовой части контактора для создания движущей силы процесса [33, 35].

Тем не менее, как показывают последние исследования, для задач деоксигенации аминовых абсорбентов пористые мембраны ограниченно применимы [36–39] и значительно теряют эффективность со временем в результате постепенного смачивания пор мембран и изменения их структуры [40, 41]. Ранее нами было показано, что использование композиционных мембран в мембранных контакторах в процессах десорбции диоксида углерода из различных химических и физических абсорбентов представляется весьма эффективным подходом [42–44]. Значительный интерес для реализации деоксигенации аминовых абсорбентов представляет использование высокопроницаемого стеклообразного полимера поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] (ПТМСП) [45] и его смесей с поливинилтриметилсиланом (ПВТМС) ввиду высоких газотранспортных характеристик и устойчивости в среде алканоломинов [44, 46]. Таким образом, целью данной работы было изготовление композиционных мембран с тонкими слоями из указанных полимеров и де-

монстрация принципиальной возможности деоксигенации модельного абсорбента на основе моноэтанолamina (МЭА) в газожидкостном контакторе с применением разработанных мембран.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Материалы и реагенты

Тонкий селективный слой композиционных мембран для мембранных контакторов готовили из поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] (ПТМСП; Gelest Inc., США;  $M_w = 250 \times 10^3$  г/моль) и коммерческого образца поливинилтриметилсилана (ПВТМС; Кусковский химзавод, СССР;  $M_w = 800 \times 10^3$  г/моль).

В качестве подложек для изготовления композиционных мембран использовались трубчатые керамические и полволоконные пористые мембраны. Многослойная керамическая ультрафильтрационная мембрана состоит из оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с двумя последовательно нанесенными слоями из нановолокон карбида кремния (SiC) и диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) (ООО “Керамик-фильтр”, Москва, Россия) Селективный тонкопористый слой находится внутри трубчатой мембраны. Полволоконная мембрана с внешним тонкопористым слоем сформована из полисульфона ПСФ (Ultrason® S 6010, BASF, Германия). Геометрические параметры мембран-подложек представлены в табл. 2.

Для приготовления модельного алканоломинового абсорбента использовали моноэтанол-амин (МЭА, хч, ООО “ТД ХИММЕД”, Москва, Россия). Модельный абсорбент (водный раствор с концентрацией 30 мас. %) готовили гравиметрическим методом. Для измерения газопроницаемости мембран использовали диоксид углерода, азот и кислород (МГПЗ, Москва, Россия).

Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

**Таблица 2.** Параметры мембранно-контакторных систем

Параметр	Керамические мембраны	Половолоконные ПСФ мембраны
Внутренний диаметр мембраны, мм	6.00	1.06
Внешний диаметр мембраны, мм	10.00	1.64
Рабочая длина модуля, мм	70	100
Диаметр кожуха модуля, мм	12.7	8.5
Число мембран в модуле, шт.	1	5
Площадь поверхности мембран, м <sup>2</sup>	$1.3 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$
Плотность упаковки, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	107	664

### 2.2. Изготовление полволоконных мембран

Образцы полволоконных мембран из ПСФ получали методом мокрого формования на установке, описанной в работе [47]. Для создания данных подложек был выбран формовочный раствор ПСФ в N-метилпирролидоне, который применяли ранее в работе [48].

### 2.3. Получение композиционных мембран

Композиционные мембраны получали методом нанесения раствора полимера. С этой целью, на поверхность тонкопористого слоя мембран-подложек наносили 1 мас. % раствор ПТМСП или смеси полимеров ПТМСП/ПВТМС с массовым соотношением 70/30 в гексане (ООО «ТД ХИММЕД», Москва, Россия) и сушили до полного испарения растворителя в сушильном шкафу. Состав смеси полимеров был выбран на основе результатов, полученных в работе [46] и был обусловлен удовлетворительным сочетанием сравнительно низкой проницаемости паров абсорбента через пленку из данной смеси с одной стороны, и достаточно высокой проницаемости этой пленки по кислороду, с другой, в сравнении со смесями других составов. В табл. 1 приведены коэффициенты проницаемости, идеальные селективности по азоту, кислороду и диоксиду углерода и транспортные свойства по парам абсорбента на основе МЭА при температуре 60°C для гомогенных пленок из ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30 [46].

### 2.4. Изучение свойств композиционных мембран

Транспортные (проницаемость, идеальная селективность) характеристики полученных композиционных мембран исследовали волюмометрическим методом с использованием индивидуальных газов N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. Морфология поверхности мембран была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС) (Thermo Fisher Phenom XL G2, США). Сколы мембран получали в жидком азоте после предварительной пропитки образцов изопропанолом.

Далее на поверхность мембран наносился тонкий (5–10 нм) слой золота в вакуумной камере (~0.01 мбар) с помощью настольного магнетронного распылителя (Cressington 108 auto Sputter Coater, Великобритания). Ускоряющее напряжение во время получения изображений составляло 15 кВ. Анализ изображений и определение толщины селективного слоя мембран проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion (версия 2.53).

### 2.5. Мембранная деоксигенация модельного абсорбента

Для изучения мембранной деоксигенации растворов МЭА в мембранных контакторах газ-жидкость с использованием вакуумирования в качестве движущей силы была использована лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 1. Параметры мембранно-контакторных систем представлены в табл. 2.

Раствор 30 мас. % МЭА объемом 300 мл прокачивали через мембранный модуль с помощью перистальтического насоса со стороны селективного слоя полученных композиционных мембран в режиме рециркуляции абсорбента. Течение жидкости осуществляли в ламинарном режиме ( $Re \approx 141$ ) с линейной скоростью течения фаз ~4.5 см/с. В газовом пространстве мембранного модуля с помощью вакуумного насоса поддерживали давление 100 мбар. Концентрацию растворенного O<sub>2</sub> измеряли с помощью электрохимического датчика растворенного кислорода HI9146N (HANNA Instruments, США). Содержание O<sub>2</sub> в растворе предварительно повышали до значений, близких к предельной растворимости [49], барботированием газообразным кислородом. Эксперименты по деоксигенации проводились при комнатной температуре 20 ± 1°C.

Для сравнения эффективности процесса деоксигенации по изменению концентрации кислорода в жидкой фазе за определенный промежуток времени, отнесенному к площади поверхности

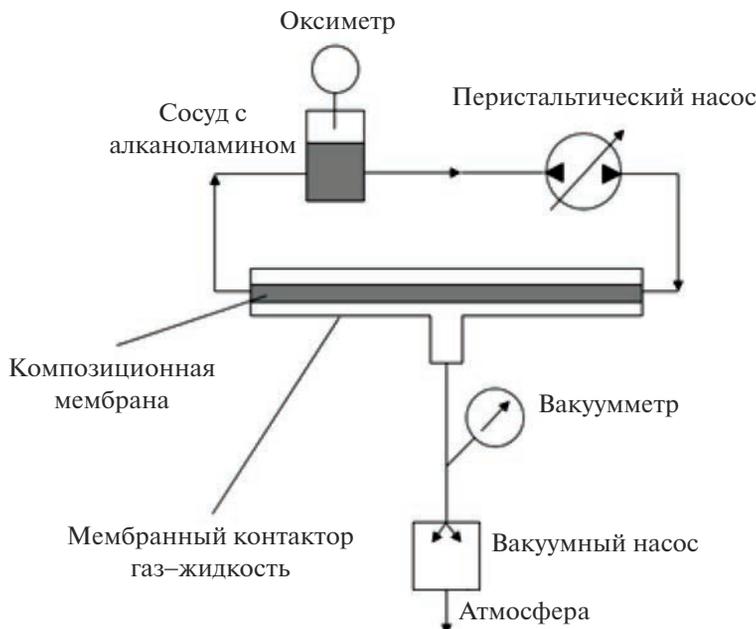


Рис. 1. Схема процесса мембранной деоксигенации.

мембран в модуле, был рассчитан трансмембранный поток O<sub>2</sub> (1):

$$J = \frac{V_0 - V_t}{tS} \quad (1)$$

где V<sub>0</sub> и V<sub>t</sub> – объем кислорода в жидкой фазе в начале процесса и в момент времени t, соответственно, м<sup>3</sup> (н.у.); t – время от начала эксперимента, ч; S – площадь поверхности мембран в модуле, м<sup>2</sup>.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Мембраны и мембранный контактор на основе керамических подложек

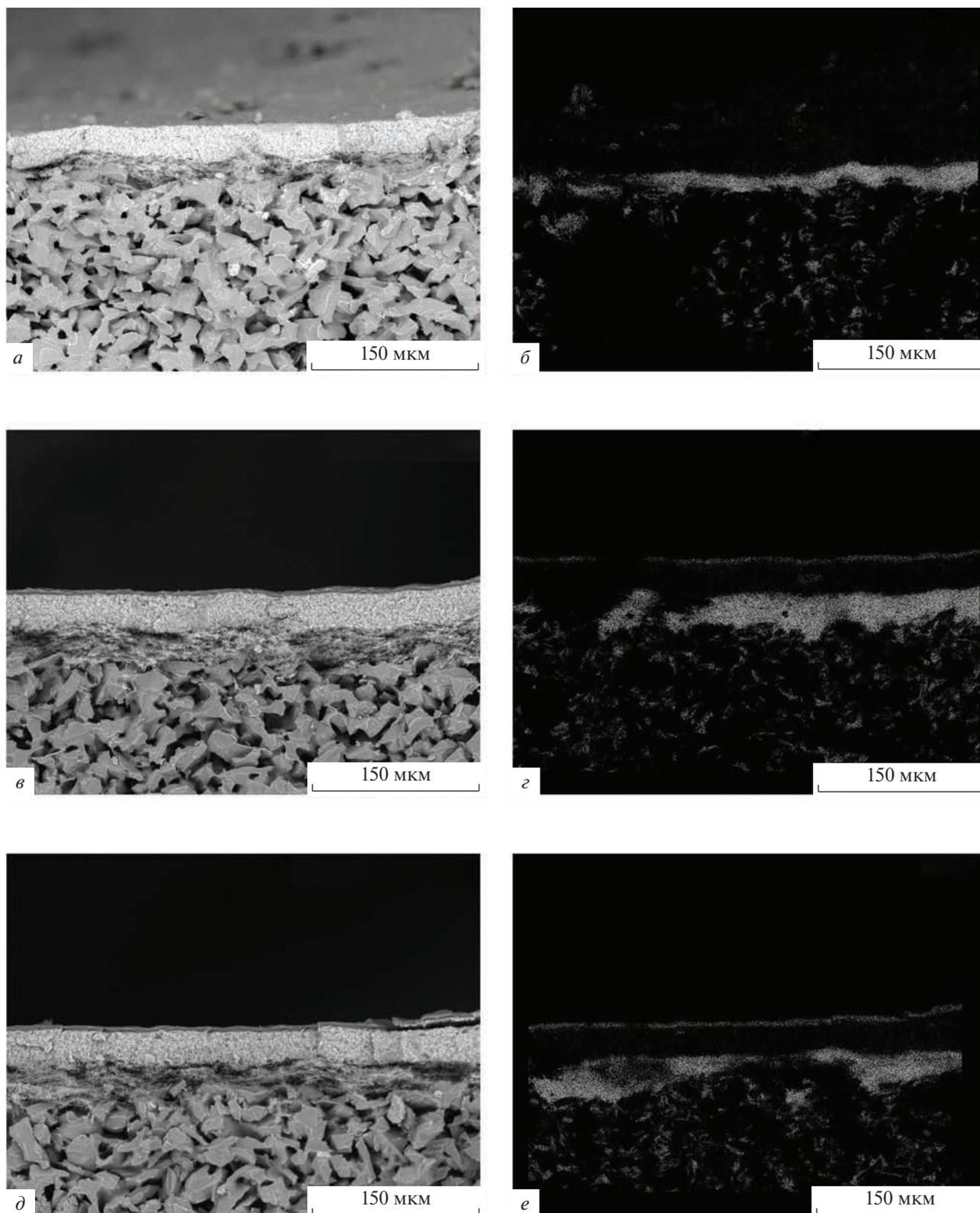
Для демонстрации процесса деоксигенации были разработаны композиционные мембраны на керамических подложках с тонкими слоями из ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30. Выбор керамических ультрафильтров в качестве подложек был обусловлен их высокой химической и структурной устойчивостью в агрессивных средах растворов аминов.

Транспортные свойства композиционных мембран напрямую зависят от толщины и целостности селективного слоя. На рис. 2 даны СЭМ изображения скола исходной пористой керамической мембраны (2а), а также керамической мембраны с нанесенным тонким селективным слоем ПТМСП (2в) и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30 (2д), а также снимки их ЭДРС анализа (2б, 2г, 2е соответственно).

Видно, что на поверхность керамической подложки нанесен тонкий слой (3.0 ± 0.5 мкм) как для ПТМСП, так и для смеси ПТМСП/ПВТМС. Результаты ЭДРС дополнительно подтверждают, что состав полученного тонкого селективного слоя соответствует составу кремнийсодержащих полимеров. Так, на изображении хорошо заметен слой карбида кремния, расположенный между подложкой из оксида алюминия и тонкопористым слоем из диоксида титана. Однако на изображениях (рис. 2г) и (рис. 2е) наблюдается также полоса кремния, соответствующая слою ПТМСП или смеси ПТМСП/ПВТМС.

В табл. 3 представлены транспортные свойства исходной подложки и полученных композиционных мембран на основе ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС.

Видно, что исходная керамическая подложка обладает высокопроницаемой структурой. Об этом свидетельствуют значения газопроницаемости и идеальной селективности. Проницаемость по кислороду мембраны с нанесенным слоем ПТМСП снижается на два порядка (5.6 ± 0.6 м<sup>3</sup>(н.у.) (м<sup>2</sup> ч бар)<sup>-1</sup>) относительно исходной пористой подложки (581 ± 25 м<sup>3</sup>(н.у.) (м<sup>2</sup> ч бар)<sup>-1</sup>), что подтверждает успешное нанесение слоя полимера. Для композиционной мембраны с селективным слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС значение проницаемости в 4 раза ниже (1.35 ± 0.03 м<sup>3</sup>(н.у.) (м<sup>2</sup> ч бар)<sup>-1</sup>), чем для мембраны с селективным слоем из ПТМСП, что соответствует полученным ранее данным для коэффициентов проницаемо-



**Рис. 2.** СЭМ фотография скола исходной пористой керамической мембраны (а), а также керамической мембраны с нанесенным тонким селективным слоем ПТМСП (с) и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30 (д). Напротив изображения каждой мембраны дан снимок ЭДРС анализа содержания Si в мембране: в подложке без селективного слоя (б), с тонким слоем ПТМСП (е) и смесью ПТМСП/ПВТМС (е).

**Таблица 3.** Транспортные характеристики композиционных мембран на керамической подложке

Мембрана		Исходная керамическая мембрана-подложка	Керамика + ПТМСП	Керамика + ПТМСП/ПВТМС 70/30
Проницаемость, м <sup>3</sup> (н.у.) (м <sup>2</sup> ч бар) <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub>	560 ± 22	3.3 ± 0.1	0.76 ± 0.03
	O <sub>2</sub>	581 ± 25	5.6 ± 0.6	1.35 ± 0.03
	CO <sub>2</sub>	483 ± 23	15.6 ± 0.6	3.87 ± 0.03
Идеальная селективность	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0.9 ± 0.1	4.7 ± 0.3	5.1 ± 0.2
	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1.2 ± 0.1	0.36 ± 0.05	0.35 ± 0.08
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1.0 ± 0.1	1.7 ± 0.2	1.8 ± 0.4

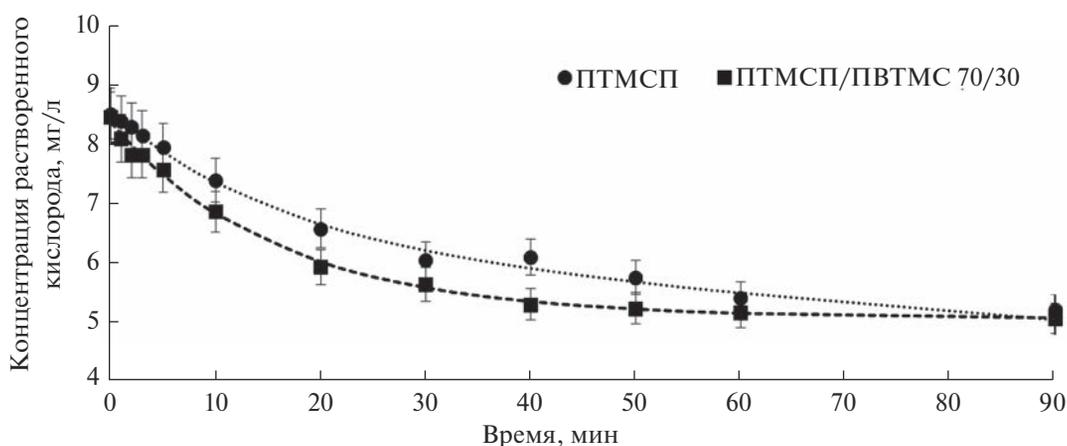
сти сплошных мембран [46]. Идеальная селективность исходной подложки составляет 0.9 для пары CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, что близко к идеальной селективности, достигаемой в случае транспорта газа по кнудсеновскому и смешанному диффузионным механизмам, который реализуется в порах размером порядка 2–50 нм. Однако, несмотря на высокие транспортные характеристики, исходные керамические ультрафильтры не могут быть напрямую использованы для деоксигенации абсорбентов из-за смачивания пористой структуры вследствие гидрофильности мембранных материалов. Нанесение тонкого слоя ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС позволяет предотвратить смачивание пор мембраны-подложки. Для композиционных мембран значения идеальных селективностей также близки к таковым для сплошных мембран (пленок 30 мкм) ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС [46], что подтверждает отсутствие дефектов в селективном слое.

Стоит отметить, что, как и в случае пленок, композиционные мембраны с тонким слоем из смеси ПТМСП и ПВТМС оказываются менее проницаемы (1.35 м<sup>3</sup>(н.у.) (м<sup>2</sup> ч бар)<sup>-1</sup> против

5.6 м<sup>3</sup>(н.у.) (м<sup>2</sup> ч бар)<sup>-1</sup> по кислороду), но несколько более селективны (5.1 против 4.7 по паре CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

С использованием полученных композиционных мембран были изготовлены мембранные контакторы и проведена деоксигенация модельного раствора МЭА. На рис. 3 представлены зависимости концентрации растворенного O<sub>2</sub> в растворе МЭА от времени процесса деоксигенации в системе с применением композиционных мембран на основе керамических подложек с селективным слоем из ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30.

Видно, что концентрация растворенного кислорода за время эксперимента (90 мин) плавно снижается от 8.6 до 5.0 мг/л, при этом наблюдается тенденция к асимптотическому сближению содержания растворенного кислорода к значению в 5.0 мг/л. Вероятно, это связано с уменьшением движущей силы процесса в замкнутой системе. При этом можно предположить, что при использовании дополнительных турбулизаторов потока возможно более полное извлечение растворенного O<sub>2</sub>. Заметно, что в случае использования композиционных мембран на основе смеси ПТМСП/ПВТМС наблюдается незначительное



**Рис. 3.** Зависимость концентрации растворенного O<sub>2</sub> в растворе МЭА от времени процесса деоксигенации в системе с применением композиционных мембран на основе керамических подложек с селективным слоем из ПТМСП (круги) и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30 (квадраты).

**Таблица 4.** Транспортные характеристики пористых полволоконных подложек из ПСФ и композиционных мембран с селективными слоями на основе ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС

Мембрана		Полисульфоновая мембрана	ПСФ + ПТМСП	ПСФ + ПТМСП/ПВТМС 70/30
Проницаемость, $\text{м}^3(\text{н.у.}) (\text{м}^2 \text{ ч бар})^{-1}$	$\text{N}_2$	$14.0 \pm 0.7$	$0.8 \pm 0.1$	$0.08 \pm 0.02$
	$\text{O}_2$	$16.8 \pm 0.7$	$1.2 \pm 0.2$	$0.14 \pm 0.02$
	$\text{CO}_2$	$13.0 \pm 0.6$	$1.7 \pm 0.2$	$0.23 \pm 0.05$
Идеальная селективность	$\text{CO}_2/\text{N}_2$	$0.9 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.5$	$2.9 \pm 0.5$
	$\text{O}_2/\text{CO}_2$	$1.3 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.2$	$0.6 \pm 0.2$
	$\text{O}_2/\text{N}_2$	$1.2 \pm 0.1$	$1.5 \pm 0.4$	$1.8 \pm 0.7$

повышение степени извлечения  $\text{O}_2$ . Данный эффект может быть связан со свойствами используемой полимерной смеси, в частности, с меньшей проницаемостью паров абсорбента через смесь ПТМСП/ПВТМС по сравнению с ПТМСП [46]. По-видимому, более высокая проницаемость паров воды через ПТМСП может тормозить транспорт молекул  $\text{O}_2$  по конкурентному механизму массопереноса через сообщающиеся нанопоры селективного слоя композиционной мембраны на основе ПТМСП. Возможность сорбции абсорбента на основе МЭА в пленках из высокопроницаемых стеклообразных полимеров была продемонстрирована ранее в работах [50, 51]. В частности, в работе [50] показано, что величина сорбции 30 мас. % раствора МЭА в ПТМСП может достигать 0.04 г/г при степени его набухания 2%, в то время как для менее проницаемого ПВТМС эти значения ожидаемо малы и составляют 0.01 г/г и 1%, соответственно [51]. Закономерно предположить, что значения сорбции и набухания для композитов ПТМСП/ПВТМС соразмерны их составу, в результате чего тонкие слои композиционных мембран из смеси полимеров демонстрируют меньшую величину сорбции абсорбента относительно тонких слоев из чистого ПТМСП.

### 3.2. Мембраны и мембранный контактор на основе полволоконных ПСФ подложек

На рис. 4 приведены СЭМ изображения поперечного скола исходной пористой мембраны на основе ПСФ (а), а также мембраны на основе ПСФ с нанесенным тонким селективным слоем ПТМСП (б) и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30 (в), а также снимки их ЭДРС анализа (4в, д соответственно).

Видно, что на поверхность пористой подложки из ПСФ (рис. 4а) нанесен тонкий слой ( $1.0 \pm 0.5$  мкм) полимера ПТМСП (рис. 4б) и ПТМСП/ПВТМС (рис. 4в). Мембраны из полисульфона не содержат в своем составе кремний и он четко проявляется по данным ЭДРС в композиционных мембранах с тонким селективным слоем

ПТМСП (рис. 4в) или смеси ПТМСП/ПВТМС (рис. 4д).

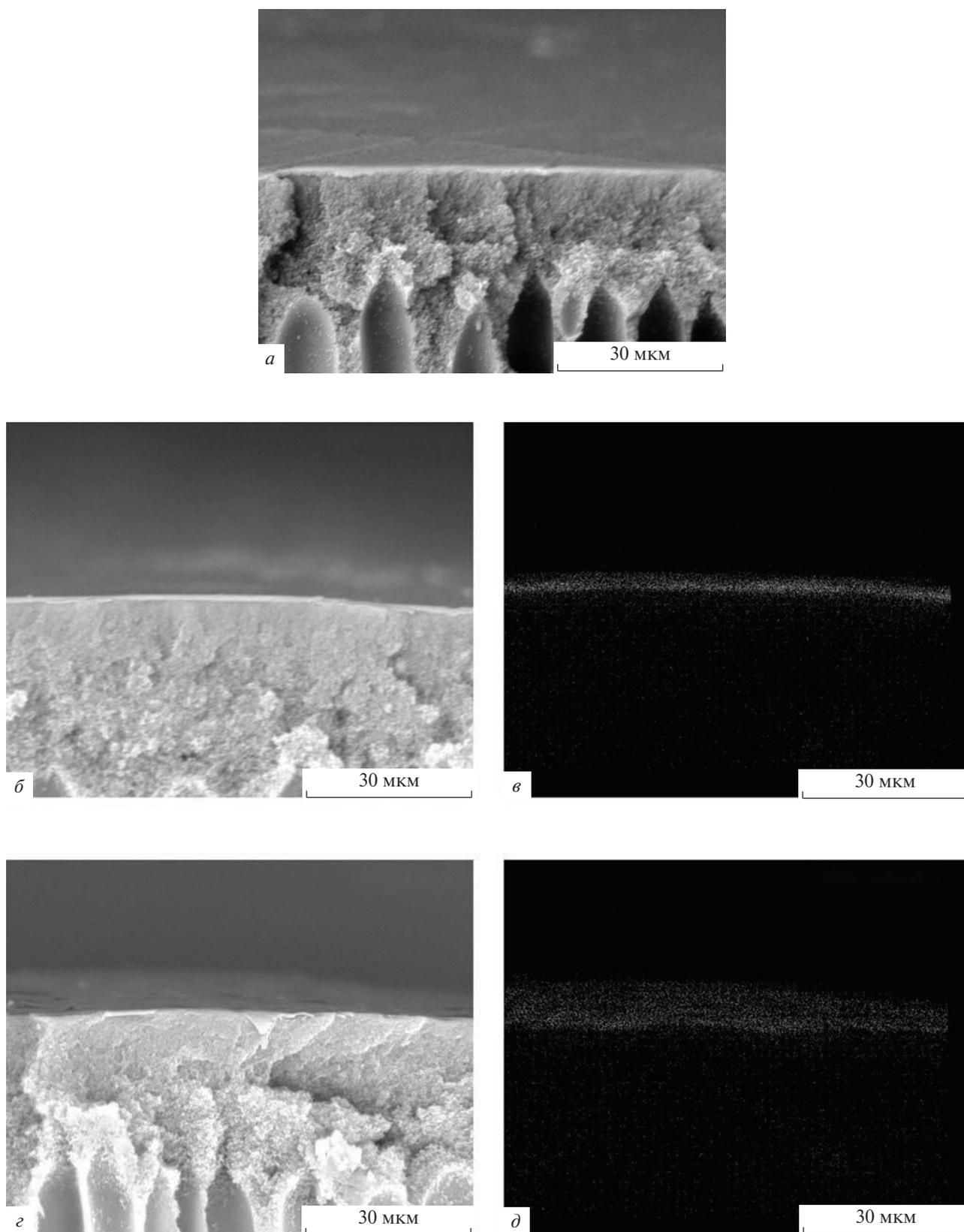
В табл. 4 представлены транспортные характеристики пористых полволоконных подложек из ПСФ и композиционных мембран на их основе с нанесенными селективными слоями из ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС.

Сравнение данных табл. 3 и 4 позволяет заключить, что проницаемость по кислороду для пористых полволоконных подложек из ПСФ ( $16.8 \pm 0.7 \text{ м}^3(\text{н.у.}) (\text{м}^2 \text{ ч бар})^{-1}$ ) существенно ниже аналогичных значений для керамической пористой подложки ( $581 \pm 25 \text{ м}^3(\text{н.у.}) (\text{м}^2 \text{ ч бар})^{-1}$ ). Стоит отметить, что повышение значений селективности по паре газов  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  для композиционных мембран с ПТМСП ( $2.2 \pm 0.5$ ) и смеси ПТМСП/ПВТМС ( $2.9 \pm 0.5$ ) относительно исходной подложки без нанесенного поверх тонкого селективного слоя ( $0.9 \pm 0.1$ ) подтверждает нанесение полимерного слоя.

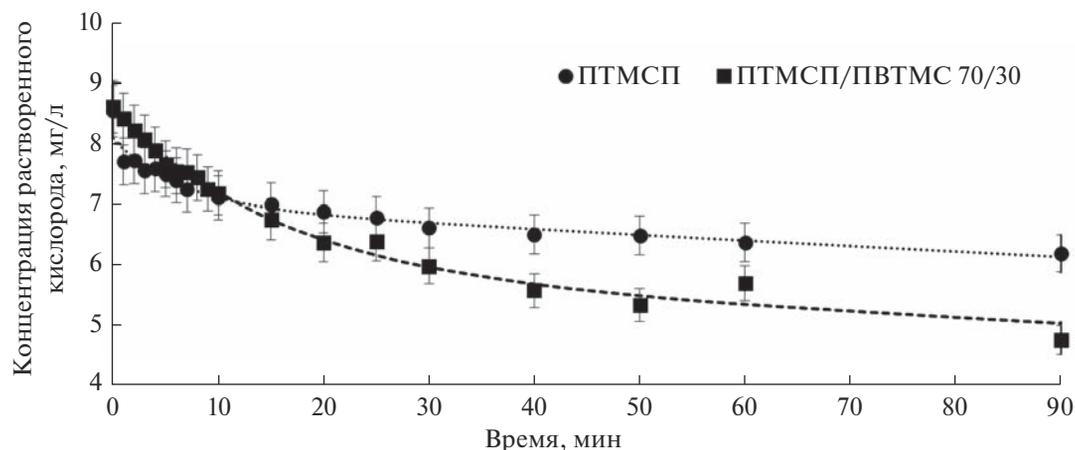
На рис. 5 представлены зависимости концентрации растворенного  $\text{O}_2$  в растворе МЭА от времени процесса деоксигенации для композиционных мембран на основе полых ПСФ волокон с селективным слоем из ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС.

В случае использования полволоконных композиционных мембран концентрация растворенного кислорода в системе уменьшается с 8.6 до 6.8 мг/л для мембраны с селективным слоем из ПТМСП и до 5.3 мг/л для мембран со слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС. Стоит отметить, что при более низких значениях газопроницаемости композиционных мембран со слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС, процесс деоксигенации с их использованием более эффективен, что дополнительно подтверждает предположения п. 3.1.

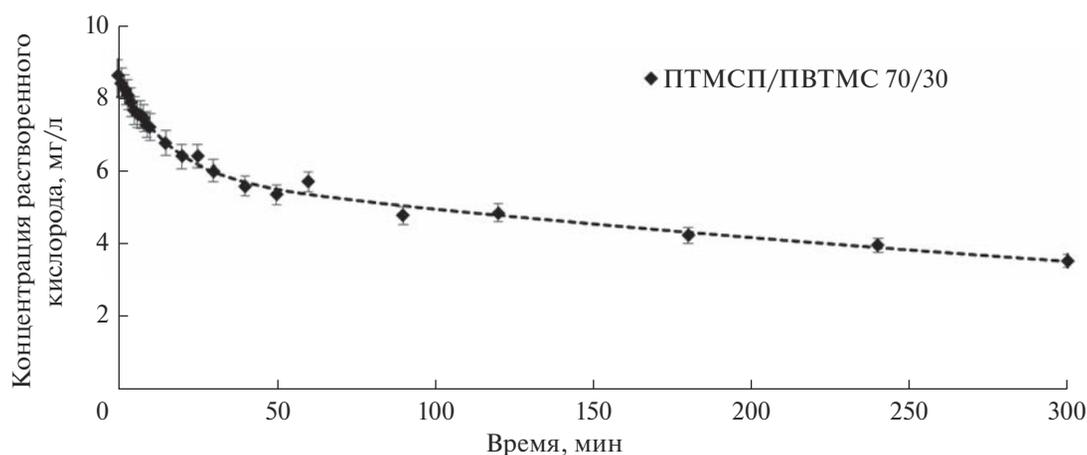
Кроме того, так как для мембран на основе полых волокон в течение 90 мин не наблюдалось тенденций к асимптотическому сближению с предельным значением, был проведен эксперимент длительностью 300 мин с использованием композиционных мембран с селективным слоем



**Рис. 4.** СЭМ фотография исходной пористой мембраны на основе ПСФ (а), а также мембраны на основе ПСФ с нанесенным тонким селективным слоем ПТМСР (б) и смеси ПТМСР/ПВТМС 70/30 (з). Напротив изображения композиционных мембран дан снимок ЭДРС анализа содержания Si в мембране: с тонким слоем ПТМСР (в) и смесью ПТМСР/ПВТМС (д).



**Рис. 5.** Зависимость концентрации растворенного  $O_2$  в растворе МЭА от времени процесса деоксигенации для композиционных мембран на основе полых ПСФ волокон с селективным слоем из ПТМСП (круги) и смеси ПТМСП/ПВТМС (квадраты).



**Рис. 6.** Зависимость концентрации растворенного  $O_2$  в растворе МЭА от времени процесса деоксигенации для композиционной мембраны на основе полых ПСФ волокон с селективным слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30.

из смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30. Результаты эксперимента представлены на рис. 6.

Стоит обратить внимание, что в случае длительного эксперимента концентрация растворенного в абсорбенте  $O_2$  может быть снижена на 60%. Невысокие степени извлечения кислорода связаны с дополнительным сопротивлением массопереносу, вносимым мембраной и тонким пограничным слоем в жидкости. Влияние первой причины может быть уменьшено снижением толщины селективного слоя, второй — установкой турбулизаторов в жидкостной части контактора.

### 3.3. Сопоставление исследованных мембранно-контакторных систем

Сравнение эффективности деоксигенации в мембранных контакторах с трубчатыми и полово-

локонными композиционными мембранами представлено на рис. 7. В качестве характеристики эффективности деоксигенации использована величина удельного объемного потока  $O_2$ .

Образцы композиционных мембран на керамических подложках демонстрируют более высокий удельный поток  $O_2$  в начальный период времени процесса деоксигенации, что может быть связано с их более высокой проницаемостью по кислороду. В случае использования композиционных мембран на керамических подложках было удалено до 36% кислорода за 60 мин процесса деоксигенации как при использовании мембран с селективным слоем из ПТМСП, так и из смеси ПТМСП/ПВТМС. При этом, в случае использования композиционных полволоконных мембран из ПСФ степень извлечения растворенного кислорода составила 17 и 32% для мембран с селективным

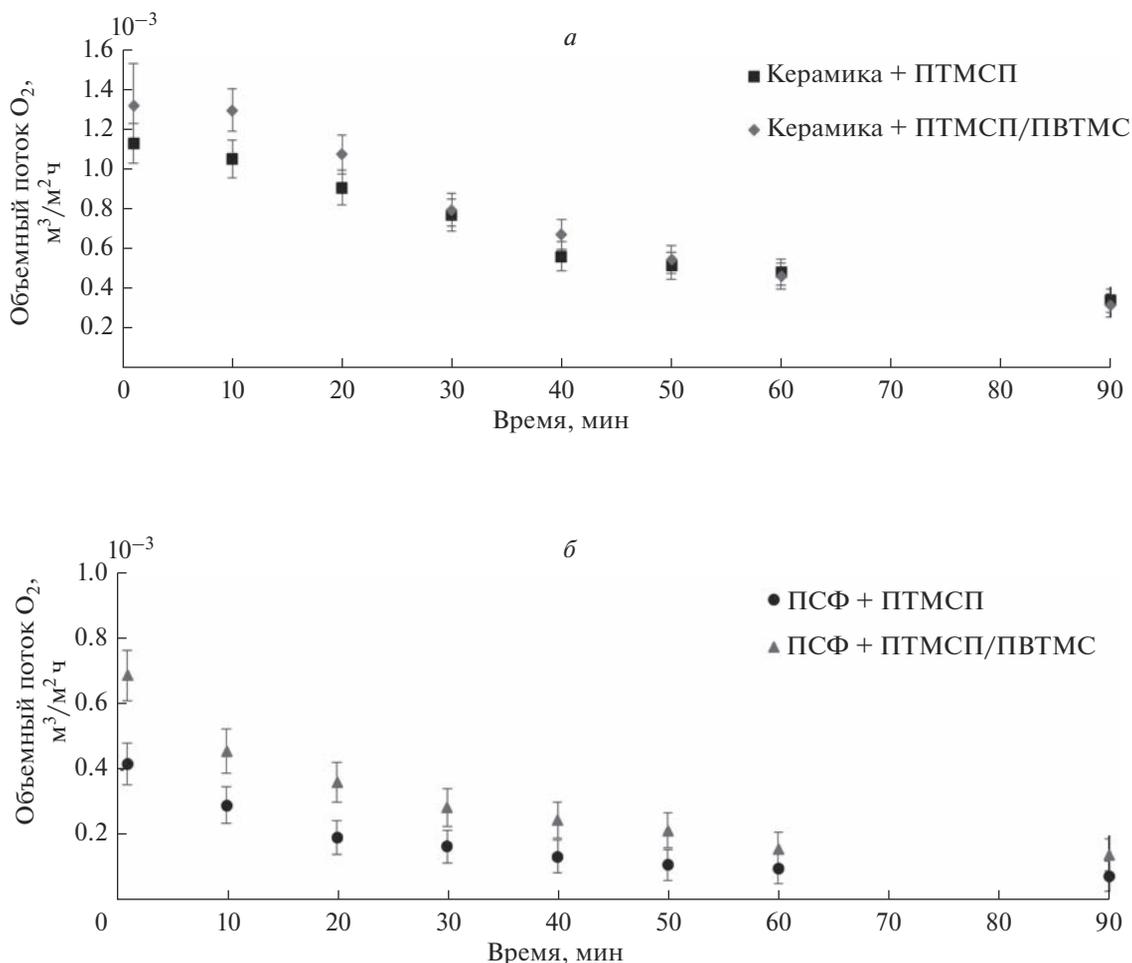


Рис. 7. Зависимость удельного объемного потока кислорода от времени процесса 321 деоксигенации для керамических композиционных мембран (а) и мембран на основе ПСФ 322 подложки (б).

слоем из ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС соответственно.

Отметим, что композиционные мембраны на керамических подложках имеют большие геометрические размеры (внешний диаметр 10 мм), что приводит к малой плотности упаковки мембран в модулях (табл. 2). При дальнейшем возможном масштабировании процесса деоксигенации растворов алканоломинов в мембранном контакторе газ–жидкость представляется более перспективным использование полволоконных мембран за счет возможности значительного увеличения эффективной площади поверхности мембран в модуле малых габаритов. При сохранении общих габаритных размеров полволоконные модули могут вместить значительно большее число мембран, что обеспечивает большую рабочую площадь и может позволить значительно ускорить процесс обработки реальных промышленных растворов алканоломинов.

## ВЫВОДЫ

В рамках данной работы были получены композиционные мембраны с тонкими селективными слоями из ПТМСП и смеси полимеров ПТМСП/ПВТМС с массовым соотношением 70/30, нанесенными на трубчатые керамические ультрафильтры, а также на полволоконные пористые мембраны из полисульфона. Результаты определения проницаемости и идеальной селективности, и изучение структуры полученных композиционных мембран при помощи сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют об успешном нанесении полимерного слоя на пористую подложку. Показано, что композиционные мембраны с тонким слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС в сравнении с мембранами с селективным слоем из ПТМСП менее проницаемы по CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Так, проницаемость по CO<sub>2</sub> композиционной мембраны на керамической подложке с селективным слоем из ПТМСП составила 15.6 м<sup>3</sup>(н.у.) (м<sup>2</sup> ч бар)<sup>-1</sup>, в случае смеси

ПТМСП/ПВТМС –  $3.9 \text{ м}^3(\text{н.у.}) (\text{м}^2 \text{ ч бар})^{-1}$ . При этом идеальная селективность по паре газов  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  составила 4.7 для мембраны с тонким слоем из ПТМСП и 5.1 для смеси ПТМСП/ПВТМС, соответственно. Данный эффект обусловлен пониженной проницаемостью полимерной смеси за счет более медленной диффузии молекул газа в ПВТМС, нежели в ПТМСП, что связано с наличием в ПВТМС микропустот меньшего размера, с учетом того факта, что проницаемость полимерной смеси является средней величиной от проницаемости ее компонентов. Подобные закономерности прослеживаются и для композиционных мембран на половолоконных полисульфоновых подложках. Разработанные мембраны исследованы в процессе деоксигенации модельных абсорбентов  $\text{CO}_2$  на основе водных растворов моноэтаноламина. Установлено, что в режиме рециркуляции 30 мас. % раствора МЭА с использованием вакуумирования удается удалить до 36% растворенного  $\text{O}_2$  за 60 мин работы мембранного контактора в случае использования композиционных мембран на керамических подложках, а в случае половолоконных подложек – 17 и 32% для чистого ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС соответственно. Показано, что с использованием половолоконных композиционных мембран с селективным слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС может быть достигнута степень извлечения растворенного кислорода до 60% за 300 мин процесса. Таким образом, в данной работе продемонстрирована принципиальная возможность использования мембранных контакторов с композиционными мембранами различных типов для удаления растворенного кислорода из алканоламиновых абсорбентов с целью предотвращения их окислительной деструкции.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-79-10400. Д.К., С.Ш., Т.А. и С.Б. благодарят фонд за предоставление финансовой поддержки.

Авторы выражают благодарность П.А. Сафронову за помощь в изготовлении образцов мембранных контакторов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования – Аналитического центра глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН. Авторы выражают благодарность Д.С. Бахтину за получение СЭМ-изображений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gür T.M.* Carbon dioxide emissions, capture, storage and utilization: Review of materials, processes and

technologies // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022. V. 89. P. 100965.

2. *Hansen J., Johnson D., Lacis A., Lebedeff S., Lee P., Rind D., Russell G.* Climate Impact of Increasing Atmospheric Carbon Dioxide // *Science*. 1981. V. 213 № 4511. P. 957–966.
3. *Tapia J.F.D., Lee J.-Y., Ooi R.E., Foo D.C., Tan R.R.* A review of optimization and decision-making models for the planning of  $\text{CO}_2$  capture, utilization and storage (CCUS) systems // *Sustainable Production and Consumption*. 2018. V. 13. P. 1–15.
4. *Bazhenov S., Chubokсарov V., Maximov A., Zhdaneev O.* Technical and economic prospects of CCUS projects in Russia // *Sustainable Materials and Technologies*. 2022. V. 33. P. e00452.
5. *Новицкий Э.Г., Баженов С.Д., Волков А.В.* Оптимизация методов очистки газовых смесей от диоксида углерода (обзор) // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 3.
6. *Голубева И.А., Дашкина А.В., Шульга И.В.* Актуальные проблемы аминовой очистки природных газов, анализ и пути решения // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 1. С. 51–56.
7. *Buvik V., Høisæter K.K., Vevelstad S.J., Knuutila H.K.* A review of degradation and emissions in post-combustion  $\text{CO}_2$  capture pilot plants // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2021. V. 106 P. 103246.
8. *Kohl A.L., Nielsen R.B.* Gas purification 5th ed // Houston: Gulf Publishing Company, 1997.
9. *Баженов С.Д., Новицкий Э.Г., Василевский В.П., Грушевенко Е.А., Биенко А.А., Волков А.В.* Термостабильные соли и методы их выделения из алканоламиновых абсорбентов диоксида углерода (обзор) // *Журн. прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 8. С. 957–979.
10. *Moser P., Wiechers G., Schmidt S., Monteiro J.G.M.-S., Charalambous C., Garcia S., Fernandez E.S.* Results of the 18-month test with MEA at the post-combustion capture pilot plant at Niederhausen—new impetus to solvent management, emissions and dynamic behaviour // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2020 V. 95. P. 102945.
11. *Choi Y.-S., Duan D., Nešić S., Vitse F., Bedell S.A., Worley C.* Effect of Oxygen and Heat Stable Salts on the Corrosion of Carbon Steel in MDEA-Based  $\text{CO}_2$  Capture Process // *Corrosion*. 2010. V. 66. № 12. P. 125004–125004-10.
12. *Soosaiprakasam I.R., Veawab A.* Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based  $\text{CO}_2$  capture process // *International J. greenhouse gas control*. 2008. V. 2. № 4. P. 553–562.
13. *Popoola L.T., Grema A.S., Latinwo G.K., Gutti B., Balogun A.S.* Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation // *International J. Industrial Chemistry*. 2013. V. 4. № 1. P. 1–15.
14. *Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.-L.* Amine degradation in  $\text{CO}_2$  capture. I. A review // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2012. V. 10. P. 244–270.
15. *Supap T., Saiwan C., Idem R., Tontiwachwuthikul P.P.* Part 2: Solvent management: solvent stability and amine degradation in  $\text{CO}_2$  capture processes // *Carbon Management*. 2011. V. 2. № 5. P. 551–566.

16. *Saeed I.M., Alaba P., Mazari S.A., Basirun W.J., Lee V.S., Sabzoi N.* Opportunities and challenges in the development of monoethanolamine and its blends for post-combustion CO<sub>2</sub> capture // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2018. V. 79. P. 212–233.
17. *Morken A.K., Pedersen S., Nesse S.O., Flø N.E., Johnsen K., Feste J.K., de Cazenove T., Faramarzi L., Vernstad K.* CO<sub>2</sub> capture with monoethanolamine: Solvent management and environmental impacts during long term operation at the Technology Centre Mongsstad (TCM) // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2019. V. 82. CO<sub>2</sub> capture with monoethanolamine. P. 175–183.
18. *Kladkaew N., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Saiwan C.* Studies on corrosion and corrosion inhibitors for amine based solvents for CO<sub>2</sub> absorption from power plant flue gases containing CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> // *Energy Procedia*. 2011. V. 4. P. 1761–1768.
19. *Udayappan B., Veawab A.* Performance analysis of methionine as an environmentally friendly corrosion inhibitor for carbon steel in the amine based carbon capture process // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2022. V. 114. P. 103565.
20. *Dumée L., Scholes C., Stevens G., Kentish S.* Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO<sub>2</sub> capture: A review // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2012. V. 10. P. 443–455.
21. *Wang T., Hovland J., Jens K.J.* Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture // *J. Environmental Sciences*. 2015. V. 27. P. 276–289.
22. *Figueiredo R.V., Srivastava T., Skaar T., Warning N., Gravesteyn P., van Os P., Ansaloni L., Deng L., Knuutila H., Monteiro J.* Impact of dissolved oxygen removal on solvent degradation for post-combustion CO<sub>2</sub> capture // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2021. V. 112. P. 103493.
23. *Баженов С.Д.* Перспективы мембранной деоксигенации алканоломиновых абсорбентов CO<sub>2</sub> для предотвращения их деградации (миниобзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 4. С. 527–539.
24. *Gabelman A., Hwang S.-T.* Hollow fiber membrane contactors // *J. Membrane Science*. 1999. V. 159. № 1–2. P. 61–106.
25. *Simons K., Nijmeijer K., Wessling M.* Gas–liquid membrane contactors for CO<sub>2</sub> removal // *J. Membrane Science*. 2009. V. 340. № 1–2. P. 214–220.
26. *Kim S., Scholes C.A., Heath D.E., Kentish S.E.* Gas–liquid membrane contactors for carbon dioxide separation: A review // *Chemical Engineering J.* 2021. V. 411. Gas–liquid membrane contactors for carbon dioxide separation. P. 128468.
27. *Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынецов И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б.* Мембранные технологии для декарбонизации // *Мембраны и Мембранные Технологии*. 2021. Т. 11. № 5.
28. *Poyarkov A.A., Petukhov D.I., Eliseev A.A.* Hollow fiber nanoporous membrane contactors for evaporative heat exchange and desalination // *Desalination*. 2023. V. 550. P. 116366.
29. *Petukhov D.I., Komkova M.A., Eliseev A.A., Poyarkov A.A., Eliseev A.A.* Nanoporous polypropylene membrane contactors for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S capture using alkali absorbents // *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. V. 177. P. 448–460.
30. *Tan X., Capar G., Li K.* Analysis of dissolved oxygen removal in hollow fibre membrane modules: effect of water vapour // *J. Membrane Science*. 2005. V. 251. № 1–2. P. 111–119.
31. *Kishi M., Nagatsuka K., Toda T.* Effect of membrane hydrophobicity and thickness on energy-efficient dissolved oxygen removal from algal culture // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020. V. 8. P. 978.
32. *Li T., Yu P., Luo Y.* Deoxygenation performance of polydimethylsiloxane mixed-matrix membranes for dissolved oxygen removal from water // *J. Applied Polymer Science*. 2015. V. 132. № 4.
33. *Lee J., Baek S.-M., Boo C., Son A., Jung H., Park S.S., Hong S.W.* Water deoxygenation using a hollow fiber membrane contactor to prevent pipe corrosion for sustainable management of district heating systems: A pilot-scale study // *J. Cleaner Production*. 2020. V. 277. P. 124049.
34. *Monteiro J., Figueiredo R.V., Bakker D., Stellwag I., Huijzinga A., Zahra M.A., van Os P., Goetheer E.* De-oxygenation as countermeasure for the reduction of oxidative degradation of CO<sub>2</sub> capture solvents // *14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference Melbourne*. 2018. P. 21–26.
35. *Kattan O., Ebbers K., Koolaard A., Vos H., Bargeman G.* Membrane contactors: An alternative for de-aeration of salt solutions? // *Separation and purification technology*. 2018. V. 205. P. 231–240.
36. *Wang R., Li D.F., Zhou C., Liu M., Liang D.T.* Impact of DEA solutions with and without CO<sub>2</sub> loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors // *J. Membrane Science*. 2004. V. 229. № 1–2. P. 147–157.
37. *Franco J.A., Kentish S.E., Perera J.M., Stevens G.W.* Poly(tetrafluoroethylene) Sputtered Polypropylene Membranes for Carbon Dioxide Separation in Membrane Gas Absorption // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. V. 50. № 7. P. 4011–4020.
38. *Bottino A., Comite A., Costa C., Di Felice R., Varosio E.* Wetting of polypropylene membranes by aqueous solutions in CO<sub>2</sub> absorbing devices // *Separation Science and Technology*. 2015. V. 50. № 12. P. 1860–1869.
39. *Xu Y., Malde C., Wang R.* Correlating physicochemical properties of commercial membranes with CO<sub>2</sub> absorption performance in gas–liquid membrane contactor // *J. Membrane Science and Research*. 2020. V. 6. № 1. P. 30–39.
40. *Ibrahim M.H., El-Naas M.H., Zhang Z., Van der Bruggen B.* CO<sub>2</sub> capture using hollow fiber membranes: A review of membrane wetting // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. № 2. P. 963–978.
41. *Chabanon E., Roizard D., Favre E.* Membrane contactors for postcombustion carbon dioxide capture: a comparative study of wetting resistance on long time scales // *Industrial & engineering chemistry research*. 2011. V. 50. № 13. P. 8237–8244.
42. *Лысенко А.А., Баженов С.Д., Василевский В.П., Новицкий Э.Г., Волков А.В.* Мембранная регенерация водного раствора моноэтаноламина // *Мембраны*

- и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 4. С. 243–243.
43. *Bazhenov S.D., Dibrov G.A., Novitsky E.G., Vasilevsky V.P., Volkov V.V.* Effect of absorbent vapor on stability of characteristics of a composite PTMSP membrane on nonwoven polyester support during regeneration of diethanolamine solution in membrane contactor // *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. P. 617–621.
  44. *Malakhov A.O., Bazhenov S.D.* Carbon Dioxide Desorption from Amine Solution in a Nonporous Membrane Contactor // *Petroleum Chemistry*. 2018. V. 58. № 4. P. 330–337.
  45. *Dibrov G.A., Volkov V.V., Vasilevsky V.P., Shutova A.A., Bazhenov S.D., Khotimsky V.S., Van de Runstraat A., Goetheer E.L.V., Volkov A.V.* Robust high-permeance PTMSP composite membranes for CO<sub>2</sub> membrane gas desorption at elevated temperatures and pressures // *J. membrane science*. 2014. V. 470. P. 439–450.
  46. *Kalmykov D., Balyinin A., Yushkin A., Grushevenko E., Sokolov S., Malakhov A., Volkov A., Bazhenov S.* Membranes Based on PTMSP/PVTMS Blends for Membrane Contactor Applications // *Membranes*. 2022. V. 12. № 11. P. 1160.
  47. *Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П.* Влияние постфильтерной вытяжки на морфологию полволоконных мембран из полисульфона // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. Т. 10. № 6. С. 373–379.
  48. *Matveev D., Borisov I., Vasilevsky V., Karpacheva G., Volkov V.* Spinning of Polysulfone Hollow Fiber Membranes Using Constant Dope Solution Composition: Viscosity Control via Temperature // *Membranes*. 2022. V. 12. № 12 P. 1257.
  49. *Buvik V., Bernhardsen I.M., Figueiredo R.V., Vevelstad S.J., Goetheer E., van Os P., Knuutila H.K.* Measurement and prediction of oxygen solubility in post-combustion CO<sub>2</sub> capture solvents // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2021. V. 104. P. 103205.
  50. *Trusov A., Legkov S., Van Den Broeke L.J.P., Goetheer E., Khotimsky V., Volkov A.* Gas/liquid membrane contactors based on disubstituted polyacetylene for CO<sub>2</sub> absorption liquid regeneration at high pressure and temperature // *J. Membrane Science*. 2011. V. 383. № 1–2. P. 241–249.
  51. *Трусов А.Н.* Регенерация абсорбентов углекислого газа в мембранных контакторах высокого давления: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / А.Н. Трусов. М.: Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), 2010.

## Deoxygenation of CO<sub>2</sub> Solvent Based on Monoethanolamine in Gas–Liquid Membrane Contactors Using Composite Membranes

D. O. Kalmykov<sup>1, \*</sup>, S. A. Shirokikh<sup>1</sup>, D. N. Matveev<sup>1</sup>, T. S. Anokhina<sup>1</sup>, and S. D. Bazhenov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Leninsky pr., 29, Moscow, 119991 Russia*

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

This work is devoted to the removal of dissolved oxygen from a model solvent based on monoethanolamine (MEA) to prevent its oxidative degradation during the absorption purification of flue gases from carbon dioxide. Composite membranes based on porous ceramic and polymer substrates with a thin selective layer of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its mixture with polyvinyltrimethylsilane have been developed. Gas-liquid membrane contactors have been created on their basis. It is shown that with their use in the vacuum mode, up to 60% of dissolved oxygen can be removed from the model solvent.

**Keywords:** membrane contactor, composite membrane, deoxygenation, alkanolamine, absorption, carbon dioxide

УДК 31.15.37;27.35.25

## ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ПРОТИВОИОНОВ В ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ ЗАРЯЖЕННОЙ МЕМБРАНЫ

© 2023 г. А. Н. Филиппов\*

Губкинский университет, Ленинский проспект, 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: filippov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 06.05.2023 г.

После доработки 29.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

В работе предложены точные формулы для вычисления электромиграционных, диффузионных и конвективных чисел переноса противоионов в ячеечной модели заряженной мембраны в зависимости от физико-химических параметров и равновесной концентрации электролита. Ячеечная модель была ранее развита для вычисления всех кинетических коэффициентов матрицы Онзагера и установлена асимметрия перекрестных коэффициентов. Подробно исследован предельный случай идеально-селективной мембраны, для которого получены приближенные формулы для чисел переноса. Полученные зависимости проиллюстрированы графиками на примере катионообменной мембраны МК-40 после кондиционирования при комнатной температуре. Предложенная методика расчета чисел переноса применима любым однослойным мембранам в растворах бинарного электролита.

**Ключевые слова:** ионообменная мембрана, числа переноса, ячеечная модель

**DOI:** 10.31857/S2218117223050036, **EDN:** HGYMPA

### ВВЕДЕНИЕ

Числа переноса противоионов (ЧПП) являются важными характеристиками ионообменных мембран, обычно определяемыми в процессе их исследования и паспортизации. В этой связи прогнозирование поведения ЧПП в зависимости от концентрации используемого электролита и других физико-химических характеристик мембраны представляет собой интересную как с фундаментальной, так и с практической точек зрения задачу. Знание аналитической зависимости чисел переноса противоионов от 6 физико-химических параметров и равновесной концентрации электролита позволяет с помощью модификации мембраны целенаправленно изменять эти параметры с тем, чтобы достичь ее лучшей пермселективности.

Экспериментальное определение чисел переноса проводят потенциометрическим методом, основанным на измерении мембранных потенциалов (ЭДС), или электроаналитически (метод Гитторфа) с помощью фиксации концентрационных изменений в растворах электролитов в примембранных камерах при протекании через систему известного количества электричества [1, 2]. При этом числа переноса, полученные методом ЭДС, являются “кажушимися”, поскольку они не учитывают перенос воды с противоионами [2, 3]. Электромиграционные (“истинные”) числа переноса ионов в мембране можно рассчитать с ис-

пользованием экспериментальных данных по кажущимся числам переноса ионов и числам переноса воды с помощью уравнения Скачарда, а также с использованием экспериментальных данных по концентрационным зависимостям удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран [3]. Хорошо зарекомендовавшая себя трехпроводная модель [4] в своем расширенном варианте также дает возможность рассчитать истинные числа переноса ионов на основании явно используемой экспериментальной зависимости удельной электропроводности от концентрации [5].

В данной работе получены точные и приближенные формулы для электромиграционных, диффузионных, конвективных и эффективных чисел переноса противоионов через катионообменную мембрану, основываясь на ячеечной модели заряженной мембраны [6], содержащей

6 физико-химических параметров:  $m_0$ ,  $\bar{\rho} = \frac{\rho_V}{F}$  – макроскопическую пористость и обменную емкость,  $D_{m+}$ ,  $D_{m-}$  – коэффициенты диффузии ионов электролита в матрице мембраны,  $\gamma_m$  – коэффициент равновесного распределения молекул электролита в порах мембраны и характерную обменную емкость  $\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^0 D_+}{k_D RT}$ . Последний параметр появляется естественным образом при решении

задачи и является комплексом, объединяющим динамическую вязкость раствора  $\mu^0$ , коэффициент диффузии противоиона в разбавленном растворе (в данном случае катиона  $D_+$ ) и удельную гидродинамическую проницаемость зерна ионита (геля) —  $k_D$ . Фактически  $\bar{\rho}_0$  это обратная гидродинамическая проницаемость зерна ионита (константа Дарси), которую трудно определить в эксперименте. Ячеечная модель позволяет прогнозировать поведение чисел переноса на основании единого подхода, позволяющего на базе упомянутых 6 физико-химических параметров, извлеченных из экспериментальных данных по концентрационным зависимостям любой пары транспортных характеристик: (1) диффузионной проницаемости и электропроводности мембранной системы [7], или (2) электроосмотической проницаемости и электропроводности [8], или же (3) осмотической и электроосмотической проницаемости [9]. При этом поведение остальных транспортных характеристик мембраны при росте концентрации может быть воспроизведено аналитически без проведения отдельного эксперимента. Отметим, что из 6 параметров, перечисленных выше, три могут быть определены в независимых экспериментах — это обменная емкость  $\bar{\rho}$  [10], макроскопическая пористость  $m_0$  — методом эталонной контактной порометрии [11] и коэффициент равновесного распределения  $\gamma_m$  — титрованием [12]. Остальные три параметра — коэффициенты диффузии ионов  $D_{m+}$ ,  $D_{m-}$  в мембране и характерная обменная емкость  $\bar{\rho}_0$  могут быть найдены подгонкой упомянутых пар теоретических кривых к экспериментальным значениям транспортных характеристик мембраны в зависимости от равновесной концентрации электролита  $C_0$ . Определение коэффициентов диффузии  $D_{m+}$ ,  $D_{m-}$  в ионообменных мембранах представляет собой сложную задачу. В частности, с помощью ЯМР можно косвенно определить значения коэффициентов самодиффузии противоионов с довольно большим разбросом в зависимости от модификации метода [13]. Во всяком случае считается, что эти коэффициенты в мембране на один-два порядка ниже своих значений в разбавленном растворе электролита. Что касается характерной обменной емкости  $\bar{\rho}_0$ , то ее значение можно определить, поставив эксперимент по барофильтрации растворителя (дистиллированной воды) через ионообменную мембрану.

### ЧИСЛА ПЕРЕНОСА В ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ МЕМБРАНЫ

На основе подхода Онзагера и ячеечной модели [6] рассчитаем числа переноса ионов через катионообменную мембрану. В рамках этой модели мембрана представляется как упорядоченная совокупность пористых заряженных сферических ча-

стиц радиуса  $a$ , заключенных в концентрическую сферическую жидкую оболочку бинарного электролита радиуса  $b$ , выбираемого так, чтобы макроскопическая пористость модели  $m_0 = 1 - (a/b)^3$  равнялась активной пористости реальной мембраны (рис. 1). Взаимовлияние соседних частиц учитывается заданием специальных граничных условий на поверхности жидких оболочек [6]. Предполагается также, что внешние градиенты давления, электрического и химического потенциалов совпадают с их ячеечными аналогами. Известно, что согласно линейной неравновесной термодинамике скорость потока растворителя  $U$ , плотность электрического тока  $I$  и плотность потока соли  $J$  через мембрану выражаются линейным образом через градиенты давления  $\nabla p \approx (p_{20} - p_{10})/h$ , электрического  $\nabla \varphi \approx (\varphi_{20} - \varphi_{10})/h$  и химического  $\nabla \mu \approx RT(C_{20} - C_{10})/(C_0 h)$  потенциалов:

$$\begin{cases} U = -(L_{11}\nabla p + L_{12}\nabla \varphi + L_{13}\nabla \mu), \\ I = -(L_{21}\nabla p + L_{22}\nabla \varphi + L_{23}\nabla \mu), \\ J = -(L_{31}\nabla p + L_{32}\nabla \varphi + L_{33}\nabla \mu). \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $C_0$  — эквивалентная концентрация равновесного с мембраной электролита,  $\mu_0$  — стандартный химический потенциал,  $h$  — толщина мембраны. Электрокинетические коэффициенты  $L_{ij}$ , входящие в систему (1) были вычислены в работах автора [6, 14–16]. Позже было показано [17], что при таком выборе потоков и внешних сил, матрица Онзагера  $L_{ij}$  не является симметричной. Это обстоятельство будем иметь в виду при вычислении чисел переноса в данной работе.

Поскольку поток соли  $J$  определяется в ячеечной модели через плотности потоков индивидуальных ионов по формуле  $J = \frac{J_+ + J_-}{Z_0}$ , где

$$Z_0 = \frac{1}{Z_+} + \frac{1}{Z_-}, \quad Z_{\pm} > 0 \text{ — зарядовые числа ионов}$$

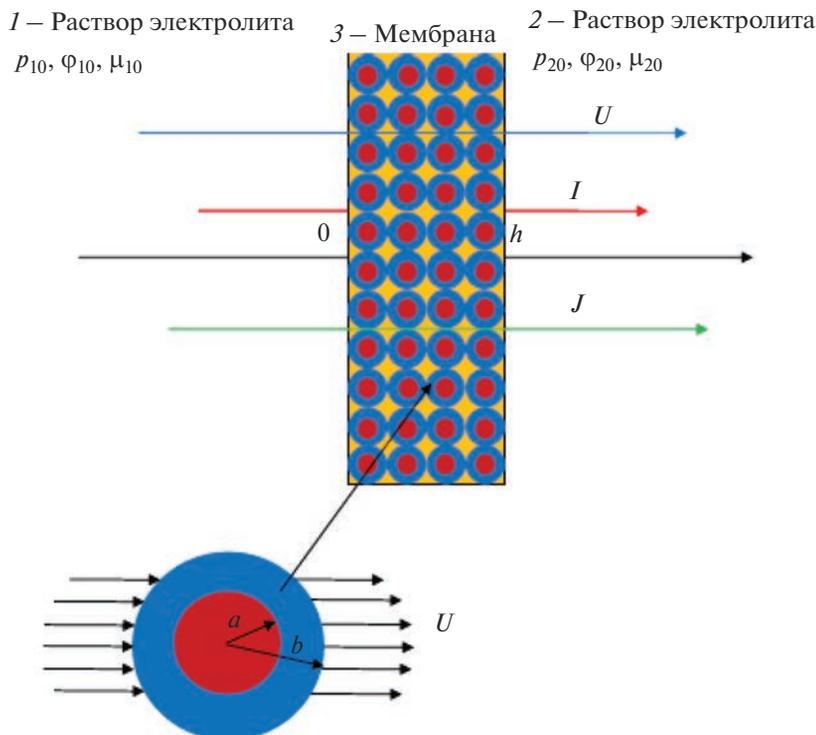
[14, 15], а плотность тока равна  $I = F(Z_+J_+ - Z_-J_-)$ , где  $F$  — постоянная Фарадея, то для числа переноса катионов получаем выражение:

$$n_+ = \frac{Z_+J_+F}{I} = \frac{Z_+}{Z_+ + Z_-} + F \frac{J}{I}. \quad (2)$$

Известно [4], что *электромиграционные числа переноса* вычисляют при отсутствии градиентов давления и концентрации на мембране и постоянном градиенте электрического потенциала, поэтому из системы (1) имеем  $I = -L_{22}\nabla \varphi$ ,  $J = -L_{32}\nabla \varphi$ , откуда

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{\substack{\nabla \varphi = \text{const.} \\ \nabla p = \nabla \mu = 0}} = \frac{L_{32}}{L_{22}} \text{ и, соответственно,}$$

$$n_+^{\text{em}} = \frac{Z_+}{Z_+ + Z_-} + F \frac{L_{32}}{L_{22}}. \quad (3)$$



**Рис. 1.** Мембранный слой и единичная ячейка и для исследования неравновесных процессов: 1 и 3 – отдающая и принимающая камеры; 2 – мембрана.

В частности, для 1 : 1 электролита получаем:

$$n_+^{em} = 0.5 + F \frac{L_{32}}{L_{22}}. \tag{3a}$$

Для идеально-селективной отрицательно заряженной мембраны в случае баромембранного разделения раствора 1 : 1 электролита концентрации  $C_0$ , подставляя выражения  $L_{22}$  [14] и  $L_{32}$  [17] в формулу (3а), имеем:

$$n_+^{em} = \frac{\left(\frac{9}{2}(1 - m_0) + m_0^2\right)\left(\frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} + \frac{D_{m+}}{D_+}\right) + \frac{C_0}{\bar{\rho}} m_0 (3 - m_0) \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right)}{\left(\frac{9}{2}(1 - m_0) + \left(1 + \frac{D_-}{D_+}\right)m_0^2\right)\left(\frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} + \frac{D_{m+}}{D_+}\right) + \frac{C_0}{\bar{\rho}} m_0 \left(1 + \frac{D_-}{D_+}\right)\left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right)\right)}. \tag{4}$$

В формулу (4) входят кроме перечисленных выше физико-химических параметров ячейечной модели [6–9, 14–17] также и коэффициенты диффузии индивидуальных ионов электролита в разбавленном растворе  $D_{\pm}$ . При этом выполняется неравенство  $\bar{\rho}_0 > \bar{\rho}$ . Как видно, формула (4) не содержит еще один важный параметр ячейечной модели – коэффициент  $\gamma_m = \exp(\Phi/kT)$  равновесного распределения молекул электролита в порах мембраны ( $\Phi$  – потенциал взаимодействия молекул электролита со стенками мембранных пор в единицах  $k_B T$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура). Для идеально селективной мембраны (полностью задерживающей ионы)

этот безразмерный коэффициент принимает высокие значения (в случае обратноосмотической мембраны он достигает сотен единиц), поэтому в формуле (4) положен равным бесконечности. При возрастании концентрации электролита электромиграционное число переноса противоиона, как это следует из (4), стремится к своему асимптотическому значению:

$$\lim_{C_0 \rightarrow \infty} n_+^{em} = \frac{D_+ (3 - m_0) \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right)}{(D_+ + D_-) \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right)\right)}. \tag{4a}$$

Совершенно аналогично *диффузионные числа переноса ионов* вычисляются при отсутствии градиентов давления и электрического потенциала на мембране и постоянном градиенте химического потенциала (концентрации), поэтому  $I = -L_{23}\nabla\mu$ ,  $J = -L_{33}\nabla\mu$ , откуда  $\left(\frac{J}{I}\right)_{\substack{\nabla\mu=\text{const.} \\ \nabla p=\nabla\varphi=0}} = \frac{L_{33}}{L_{23}}$  и, соответственно, получаем:

$$n_+^{\text{dif}} = \frac{Z_+}{Z_+ + Z_-} + F \frac{L_{33}}{L_{23}}. \quad (5)$$

Отметим, что кинетические коэффициенты  $L_{33}$  и  $L_{23}$  вычислены в работе автора [15]. Для идеально-селективной отрицательно заряженной мембраны в случае раствора 1 : 1 электролита концентрации  $C_0$ , подставляя выражения  $L_{23}$  и  $L_{33}$  из [15] в формулу (5), где  $Z_{\pm} = 1$ , имеем:

$$n_+^{\text{dif}} = 1 - \frac{m_0 \frac{D_-}{D_+} \left( m_0 \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left( 3 - m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}} \right) + 3m_0 \frac{C_0}{\bar{\rho}_0}}{m_0 \left( \frac{D_-}{D_+} - 1 \right) \left( m_0 \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left( 3 - m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}} \right) - \frac{9(1-m_0)}{2} \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right)}. \quad (6)$$

При возрастании концентрации электролита диффузионное число переноса противоиона, как это следует из (6), также стремится к своему асимптотическому значению, которое может быть отрицательным в случае, когда коэффициент диффузии коиона превосходит коэффициент диффузии противоиона:

$$\lim_{C_0 \rightarrow \infty} n_+^{\text{dif}} = \frac{D_+ (3 - m_0) \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right)}{(D_+ - D_-) \left( 3 - m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right)}. \quad (6a)$$

И, наконец, *конвективные числа переноса ионов* вычисляются при отсутствии градиентов электрического и химического потенциала (концентрации) на мембране и постоянном градиенте давления, поэтому  $I = -L_{21}\nabla p$ ,  $J = -L_{31}\nabla p$ , откуда  $\left(\frac{J}{I}\right)_{\substack{\nabla p=\text{const.} \\ \nabla\mu=\nabla\varphi=0}} = \frac{L_{31}}{L_{21}}$  и, соответственно,

$$n_+^{\text{conv}} = \frac{Z_+}{Z_+ + Z_-} + F \frac{L_{31}}{L_{21}}. \quad (7)$$

Коэффициент  $L_{31}$  вычислен в работе автора [16], а  $L_{21}$  для идеально-селективной мембраны – в работе [17]. Конвективные числа переноса противоионов могут достигать высоких значений (десятки и сотни единиц) и связано это с тем, что потоки катионов и анионов сонаправлены в случае конвективного переноса раствора при действии только градиента внешнего давления на мембране. В этом случае числа переноса коионов будут формально отрицательными и также являются большими по абсолютной величине. При этом плотность тока течения может быть невысокой.

Что касается *эффективных чисел переноса противоионов*, когда не накладывается никаких ограничений на градиенты давления, электрического потенциала и концентрации, то формула для них содержит шесть кинетических коэффициентов:

$$n_+^{\text{eff}} = \frac{Z_+}{Z_+ + Z_-} + F \frac{L_{31}\nabla p + L_{32}\nabla\varphi + L_{33}\nabla\mu}{L_{21}\nabla p + L_{22}\nabla\varphi + L_{23}\nabla\mu} = \frac{L_{21}n_+^{\text{conv}}\nabla p + L_{22}n_+^{\text{em}}\nabla\varphi + L_{23}n_+^{\text{dif}}\nabla\mu}{L_{21}\nabla p + L_{22}\nabla\varphi + L_{23}\nabla\mu}, \quad (8)$$

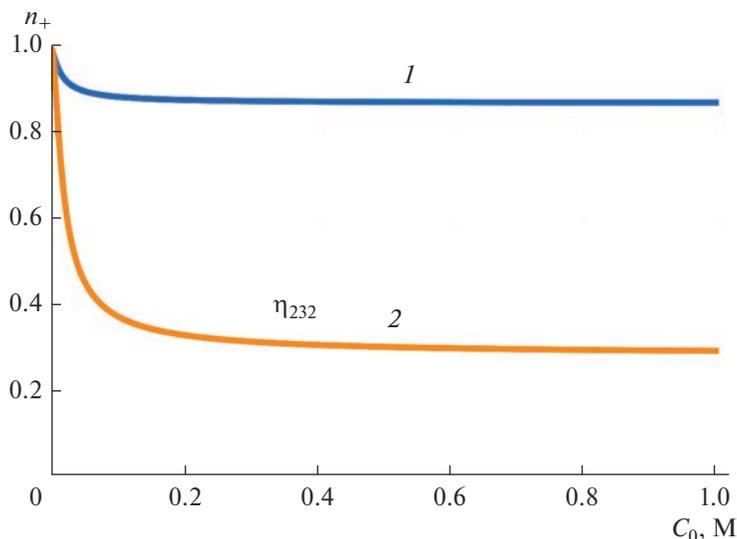
а также градиенты внешних полей.

## СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

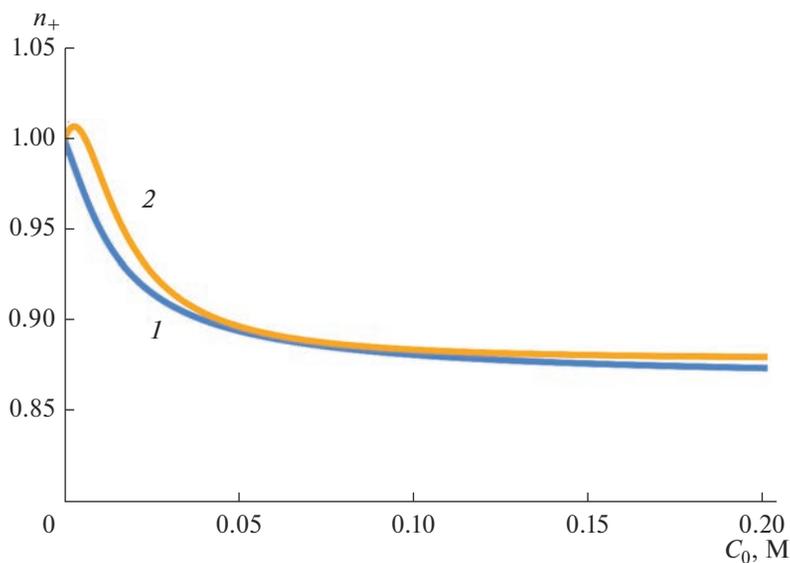
Отметим, что поскольку сопряженные коэффициенты  $L_{23}$  и  $L_{32}$ , а также  $L_{12}$  и  $L_{21}$  не равны (в ячейочной модели мембраны нарушается принцип взаимности Онзагера [16, 17]), то в формулах (3) и (5) нельзя заменить  $L_{32}$  на  $L_{23}$  и наоборот. Это хорошо видно из рис. 2, построенного на основе обработки экспериментальных данных для гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в водном растворе NaCl после кондиционирования в течение 50 ч при 20°C, опубликованных в работах [18, 19]. Кривая 1 на рис. 2 показывает зависимость  $n_+^{\text{em}}(C_0)$ , вычисленную по формуле (3а), а кривая 2 – отношение коэффициентов  $\eta_{232} = L_{23}/L_{32}$  в зависимости от концентрации электролита  $C_0$ , т.е. степень асимметрии электродиффузионных коэффициентов. Как видно,  $L_{23} < L_{32}$  и отношение этих коэффициентов наиболее существенно изменяется при невысоких концентрациях электролита  $C_0 < 0.1$  М. Отметим, что для приведенных здесь всех расчетов использовались точные значения кинетических коэффициентов, формулы для которых здесь не представлены ввиду их громоздкости.

Что касается числа переноса противоионов  $n_+^{\text{em}}(C_0)$ , то из рис. 2 видно, что оно резко падает при низких концентрациях NaCl ( $< 0.05$  М), а затем остается практически постоянным.

На рис. 3 для сравнения представлено поведение электромиграционного и диффузионного чисел переноса противоионов для уже упомянутой



**Рис. 2.** Теоретические зависимости электромиграционного числа переноса катионов  $n_+^{em}(C_0)$  – кривая 1 и коэффициента асимметрии электродиффузионных коэффициентов  $\eta_{232} = L_{23}/L_{32}(C_0)$  – кривая 2 для гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в водном растворе NaCl после кондиционирования при 20°C:  $\gamma = 0.014$ ,  $D_{m-} = 84$  мкм<sup>2</sup>/с,  $D_{m+} = 140$  мкм<sup>2</sup>/с,  $\rho = 1.52$  М,  $\rho_0 = 31.86$  М,  $m_0 = 6.5\%$ ,  $D_+ = 1350$  мкм<sup>2</sup>/с,  $D_- = 2030$  мкм<sup>2</sup>/с.



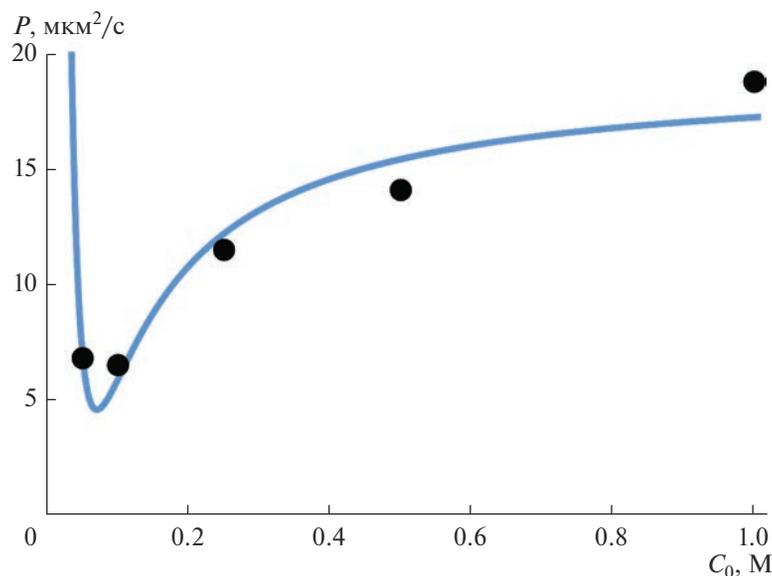
**Рис. 3.** Теоретические зависимости электромиграционного  $n_+^{em}(C_0)$  (кривая 1) и диффузионного  $n_+^{dif}(C_0)$  (кривая 2) чисел переноса катионов для гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в водном растворе NaCl после кондиционирования при 20°C. Параметры те же, что и на рис. 2.

мембраны МК-40 в водном растворе NaCl. Из рис. 3 следует, что зависимости электромиграционного и диффузионного чисел переноса отличаются особенно заметно при  $C_0 < 0.05$  М, причем диффузионное число переноса больше электромиграционного и в малой окрестности нулевой концентрации принимает значения больше единицы, т.е. направления потоков индивидуальных ионов совпадают. Кривые на рис. 3 построены на основании значений физико-химических пара-

метров ячеечной модели, извлеченных при минимизации ошибки отклонения теоретических данных по интегральной диффузионной проницаемости мембраны МК-40,

$$P = \frac{RT}{C_0} \left( L_{33} - \frac{L_{23}L_{32}}{L_{22}} \right),$$

от их экспериментальных значений – кривая и точки на рис. 4 соответственно.



**Рис. 4.** Результат подгонки (кривая) параметров ячеечной модели по экспериментальным данным (точки) для диффузионной проницаемости гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в водном растворе NaCl после кондиционирования при 20°C.

Отметим, что контролируемая в процессе подгонки физико-химических параметров зависимость чисел переноса от концентрации  $n_+(C_0)$  помогает отбрасывать физически неприемлемые варианты параметров. Множественность наборов физико-химических характеристик мембраны возникает в силу большого количества подгоночных параметров (максимальное их число равно 5) и недостатка экспериментальных данных или их несогласованности. В качестве примера можно привести данные по электропроводности, измеренные с помощью разностного метода с использованием пинцетной ячейки (метода “прищепки”) [20]. В этом случае одновременная подгонка по диффузионной проницаемости и электропроводности на основе ячеечной модели не всегда представляется корректной. На рис. 4 показаны результаты подгонки и приведены найденные значения физико-химических параметров ячеечной модели: коэффициента равновесного распределения  $\gamma_m = 0.014$  (потенциал взаимодействия отрицателен  $-\Phi = -4.27kT$ , т.е. наблюдается положительная сорбция ионов из раствора в теле катионообменной мембраны), коэффициентов диффузии катионов  $D_{m+} = 140$  мкм<sup>2</sup>/с и анионов  $D_{m-} = 84$  мкм<sup>2</sup>/с в мембране, макроскопической пористости  $m_0 = 6.5\%$ , характерной обменной емкости модели  $\bar{\rho}_0 = 31.86$  М. Значение обменной емкости было определено в независимом эксперименте  $\rho = 1.52$  М, а значения коэффициентов диффузии катионов натрия  $D_+ = 1350$  и анионов хлора  $D_- = 2030$  мкм<sup>2</sup>/с были взяты из

монографии [21]. Интересно отметить, что полученное подгонкой значение коэффициента диффузии иона натрия равно  $140$  мкм<sup>2</sup>/с в гетерогенной мембране МК-40 попадает в самую середину интервала  $80\text{--}200$  мкм<sup>2</sup>/с, полученного методами ЯМР в недавней работе [13] для гомогенной мембраны Nafion-117.

Из рис. 4 видно, что имеется хорошее соответствие теории и эксперимента. Особенностью является резкий рост коэффициента интегральной диффузионной проницаемости в области малых концентраций ( $C_0 < 0.1$  М) при ее стремлении к нулю, как и для перфторированной гомогенной мембраны МФ-4СК, отмеченный ранее [15]. Подобное поведение диффузионной проницаемости наблюдалось и другими исследователями: монотонно убывающие с ростом концентрации экспериментальные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран АМХ и МА-41, в случае гидротартрата калия и натриевых солей угольной и фосфорной кислот ( $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) приведены в статье [22].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа посвящена выводу точных и приближенных расчетных формул для чисел переноса противоионов в случае катионообменной мембраны с помощью определенных из сравнения теории и эксперимента физико-химических параметров ячеечной модели: коэффициентов диффузии ионов в матрице мембраны, коэффициента равновесного распределения молекул электролита

в мембране, характерной обменной емкости и макроскопической пористости — всего 5 параметров. Предполагается, что 6-й параметр ячеечной модели — истинная обменная емкость мембраны известна из независимого эксперимента. Для определения названных пяти параметров могут использоваться пары концентрационных зависимостей коэффициента интегральной диффузионной проницаемости и электропроводности, или электропроводности и электроосмотической проницаемости, или же осмотической и электроосмотической проницаемостей. Представлены также явные формулы для расчета чисел переноса в предельном случае идеально-селективной мембраны, имеющей бесконечно большой коэффициент равновесного распределения — при этом число физико-химических параметров сокращается до трех. Несмотря на то, что матрица кинетических коэффициентов является несимметричной в рассматриваемом случае выбора плотностей ячеечных потоков и обобщенных внешних сил, все измеряемые величины в общем случае зависят от 6 физико-химических параметров модели, три из которых (обменная емкость, макроскопическая пористость и коэффициент равновесного распределения) могут быть определены в независимых экспериментах. В качестве наглядного примера представлены результаты расчетов электромиграционного и диффузионного чисел переноса для гетерогенной мембраны МК-40 после кондиционирования при температуре 20°C. Экспериментальные данные для этой мембраны взяты из работы [18], а параметры модели определены из зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости от концентрации электролита и известных из независимого эксперимента обменной емкости и макроскопической пористости.

Таким образом впервые выведены аналитические формулы для расчета чисел переноса противоионов при известных из эксперимента параметрах модели. Мы показали ранее [16, 17], что в случае ячеечной модели мембраны принцип взаимности Онзагера нарушается. Известно, что Онзагер в 1931 году и позднее не привел феноменологического доказательства справедливости своей гипотезы и ссылался на то, что экспериментальные данные могут быть мерилем состоятельности принципа взаимности [23]. В 2003 г. М.М. Мамедов такое доказательство представил и показал, что принцип Онзагера строго выполняется только для систем с нулевыми обобщенными потоками при ненулевых обобщенных силах, т.е. фактически в состоянии равновесия, что существенно снижает его значимость [24]. В этой связи следует аккуратно относиться к определению транспортных характеристик мембран, зависящих от перекрестных кинетических коэффициентов в силу возможной несимметричности последних.

В заключение отметим, что микрогетерогенная модель ионообменной мембраны для случая бинарного электролита также содержит 6 “входных” параметров: два термодинамических (объемную емкость мембраны и константу Доннана), два кинетических — коэффициенты диффузии в гелевой фазе и два структурных — объемную долю гелевой фазы и параметр  $\alpha$ , отвечающий за “взаимное расположение” фаз. Перечисленные входные параметры могут быть найдены с помощью экспериментально определяемой обменной емкости и концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости [25]. Таким образом, микрогетерогенная и ячеечная модели имеют практически совпадающие первые 4 из перечисленных параметров (константа Доннана и коэффициент распределения достаточно близки, но не совпадают по физическому смыслу). В обеих моделях присутствует по паре коэффициентов диффузии. Но, если в ячеечной модели они для каждого сорта ионов являются усредненными по всей матрице мембраны (эффективными), то в микрогетерогенной модели относятся к гелевой фазе только и к молекуле электролита в целом. Таким образом, основное различие моделей заключается в структурных параметрах. Если макроскопическую пористость  $m_0$  ячеечной модели можно связать с объемной долей геля или межге-

ля  $f_i$ , то характерная обменная емкость  $\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^{\circ} D_+}{k_D RT}$  ячеечной модели существенно отличается от имеющего смутный физический смысл параметра  $\alpha$  (взаимного расположения фаз) микрогетерогенной модели. Как уже было отмечено выше, параметр  $\bar{\rho}_0$ , который обратно пропорционален удельной гидродинамической проницаемости  $k_D$  (константе Дарси) зерна ионита (геля), может быть найден в отдельном эксперименте по фильтрации дистиллированной воды через мембрану под давлением.

Отметим также, что в последней процитированной работе [25] содержится большой обзор теоретических моделей, описывающих транспорт ионов и воды через ионообменные мембраны, а также современные представления об их структуре.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

### Латинские символы

$a$	радиус пористой частицы (зерна ионита), м
$b$	радиус ячейки, содержащей пористую частицу, м
$C_0$	эквивалентная концентрация равновесного электролита, М
$D$	коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с
$F_0$	постоянная Фарадея

$h$	толщина мембраны, м
$I$	плотность электрического тока, А/м <sup>2</sup>
$J$	плотность диффузионного потока, моль/(м <sup>2</sup> с)
$k_B$	постоянная Больцмана, Дж/К
$k_D$	удельная гидродинамическая проницаемость ионитового зерна по Дарси, м <sup>2</sup>
$L_{ij}$	кинетические коэффициенты матрицы Онзагера
$m = \mu^i / \mu^o$	отношение вязкостей жидкости в пористой среде Бринкмана и чистой жидкости
$m_0 = 1 - \gamma^3$	макроскопическая пористость мембраны
$n_+^{dif}$	диффузионное число переноса катиона
$n_+^{em}$	электромиграционное число переноса катиона
$n_+^{conv}$	конвективное число переноса катиона
$n_+^{eff}$	эффективное число переноса катиона
$p$	давление, Па
$R$	универсальная газовая постоянная
$R_b = \sqrt{k_D}$	радиус Бринкмана (ширина зоны фильтрации в пористой среде), м
$s_0^2 = a^2 / R_b^2$	безразмерный параметр
$T$	абсолютная температура, К
$U$	скорость потока растворителя (воды), м/с
$Z_{\pm}$	зарядовые числа ионов (без знака)

## Греческие символы

$\gamma = a/b$	безразмерный параметр
$\gamma_m = \exp(\Phi/k_B T)$	безразмерный коэффициент равновесного распределения молекул электролита в матрице мембраны
$\eta_{232} = L_{23}/L_{32}$	степень асимметрии электродиффузионных коэффициентов
$\mu^o$	вязкость чистой жидкости, Па с
$\mu^i$	вязкость жидкости в пористой среде Бринкмана, Па с
$\mu$	химический потенциал, Дж/моль
$\varphi$	электрический потенциал, В
$\rho_V$	объемная плотность фиксированного заряда пористого скелета (катионообменника), Кл/м <sup>3</sup>
$\bar{\rho} = \frac{\rho_V}{F_0}$	обменная емкость ионитового зерна (абсолютная величина), М
$\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^o D_+}{k_D RT}$	характерная обменная емкость, М
$\Phi$	энергия взаимодействия молекулы электролита со стенками пор мембраны, Дж

## Индексы и операторы

“01” и “02”	указывают на левую и правую стороны мембраны, находящейся в измерительной ячейке (рис. 1)
“o”	указывает на величину, относящуюся к жидкой оболочке ячейки
“i”	указывает на величину, относящуюся к пористой частице в ячейке
m	указывает на величину, относящуюся к мембране
±	указывает на величину, относящуюся к катионам/анионам
∇	оператор набла, 1/м

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда – грант № 23-19-00520.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березина Н.П.* Электрохимия мембранных систем. Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2009.
2. *Акберова Э.М.* Структурно-обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж. гос. ун-т, 2015.
3. *Конonenko Н.А., Демина О.А., Лоза Н.В., Фалина И.В., Шкирская С.А.* Мембранная электрохимия: лабораторный практикум. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2015.
4. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996.
5. *Фалина И.В.* Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов. Автореферат дис. ... д-ра хим. наук. Кубан. гос. ун-т, 2020.
6. *Filippov A.N.* A Cell Model of an Ion-Exchange Membrane. Hydrodynamic Permeability // Colloid J. 2018. V. 80. P. 716.
7. *Filippov A.N., Kononenko N.A., Loza N.V., Kopitsyn D.S., Petrova D.A.* Modelling of transport properties of perfluorinated one- and bilayer membranes modified by polyaniline decorated clay nanotubes // Electrochimica Acta. 2021. V. 389. Article 138768.
8. *Filippov A.N., Shkirskaia S.A.* Approbation of the Cell Model of a Cation-Exchange Membrane on 1:1 Electrolytes // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. P. 278.
9. *Filippov A., Shkirskaia S.* Theoretical and Experimental Study of Joint Osmotic and Electroosmotic Water Transfer through a Cation-Exchange Membrane // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. Article 12778.
10. ГОСТ 17552–72: Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости // <https://docs.cntd.ru/document/1200018368>
11. *Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A.* The standard contact porosimetry // Col-

- loids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. V. 187–188. P. 349.
12. *Filippov A.N., Safronova E. Yu., Yaroslavtsev A.B.* Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid MF-4SC membranes with silica nanoparticles. *J. Membr. Sci.* 2014. V. 471. P. 110.
  13. *Volkov V.I., Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Avilova I.A., Tarasov V.P.* Hydration and Mobility of Alkaline Metal Cations in Sulfonic Cation Exchange Membranes // *Membranes.* 2023. V. 13. Article 518.
  14. *Filippov A.N.* A Cell Model of the Ion-Exchange Membrane. Electrical Conductivity and Electroosmotic Permeability // *Colloid J.* 2018. V. 80. P. 728.
  15. *Filippov A.N.* A Cell Model of an Ion-Exchange Membrane. Electrodifusion Coefficient and Diffusion Permeability // *Colloid J.* 2021. V. 83. P. 387.
  16. *Filippov A.N.* A Cell Model of an Ion-Exchange Membrane. Capillary-Osmosis and Reverse-Osmosis Coefficients // *Colloid J.* 2022. V. 84. P. 332.
  17. *Филиппов А.Н.* Диссимметрия кинетических коэффициентов в ячеечной модели заряженного пористого слоя (мембраны) // *Пермские гидродинамические научные чтения. Сб. статей по материалам VIII Всероссийской конференции.* Пермь: ПГНИУ, 2022. С. 26.
  18. *Васильева В.И., Акберова Э.М., Демина О.А., Кононенко Н.А., Мальхин М.Д.* Влияние термохимического воздействия на электропроводность и механизм прохождения тока в сульфокатионитовой мембране МК-40 // *Электрохимия.* 2015. Т. 51. С. 711.
  19. *Васильева В.И., Письменская Н.Д., Акберова Э.М., Небавская К.А.* Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности гетерогенных ионообменных мембран // *Журн. физ. хим.* 2014. Т. 88. С. 1114.
  20. *Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н.П.* Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран // *Электрохимия.* 2001. Т. 37. С. 328.
  21. *Мелвин-Хьюз Э.А.* *Физическая химия.* Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
  22. *Pismenskaya N., Sarapulova V., Nevakshenova E., Kononenko N., Fomenko N., Nikonenko V.* Concentration Dependencies of Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes in Sodium Hydrogen Carbonate, Monosodium Phosphate, and Potassium Hydrogen Tartrate Solutions // *Membranes.* 2019. V. 9. Article 170.
  23. *Onsager L.* Reciprocal Relations in Irreversible Processes I. *Physical Review.* 1931. V. 37. P. 405.
  24. *Мамедов М.М.* Феноменологический вывод соотношений взаимности Онзагера // *Письма в Журн. Технической Физики.* 2003. Т. 29. Вып. 16. С. 39.
  25. *Mareev S., Gorobchenko A., Ivanov D., Anokhin D., Nikonenko V.* Ion and Water Transport in Ion-Exchange Membranes for Power Generation Systems: Guidelines for Modeling // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. Article 34.

## Counterion Transference Numbers in the Cell Model of a Charged Membrane

A. N. Filippov\*

*Gubkin University, Leninsky Prospect, 65, building 1, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: filippov.a@gubkin.ru*

The paper suggests exact formulae for calculating the electromigration, diffusion and convective numbers of counterion transport in the cell model of a charged membrane depending on the physicochemical parameters and the equilibrium concentration of the electrolyte. The cell model was previously developed to calculate all the kinetic coefficients of the Onsager matrix and the asymmetry of the cross coefficients was established. The limiting case of an ideally selective membrane is studied in detail, for which approximate formulae for transference numbers are obtained. The obtained dependences are illustrated by graphs using the example of the МК-40 cation-exchange membrane after conditioning at room temperature. The proposed method for calculating the transference numbers is applicable to any single-layer membranes in binary electrolyte solutions.

**Keywords:** ion-exchange membrane, transference numbers, cell model

УДК 66.081.6-278

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА И ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА ПО ОТНОШЕНИЮ К БЛАГОРОДНЫМ ГАЗАМ

© 2023 г. А. А. Атласкин<sup>а, \*</sup>, С. С. Крючков<sup>а</sup>, А. Н. Степакова<sup>а</sup>, И. С. Моисеенко<sup>а</sup>, Н. С. Цивковский<sup>а</sup>, К. А. Смородин<sup>а</sup>, А. Н. Петухов<sup>а, b</sup>, М. Е. Атласкина<sup>а</sup>, И. В. Воротынцев<sup>а</sup>

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

<sup>b</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

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

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Проведено экспериментальное исследование коммерчески доступных полволоконных мембран из двух полимеров: полисульфона и полифениленоксида. Основной задачей является оценка газотранспортных характеристик этих мембран по отношению к компонентам воздуха и благородным газам. Поэтому в рамках этого исследования определены проницаемости мембран по азоту, кислороду, гелию, аргону, ксенону и криптону. Особое внимание уделено ксенон-содержащей воздушной смеси, т.к. проблема улавливания медицинского ксенона представляется актуальной химико-технологической задачей в силу высокой стоимости процесса получения этого газа. В ходе исследования определены значения проницаемостей двух мембран по чистым газам и рассчитаны значения идеальной селективности. Так, значения проницаемостей мембран по аргону, криптону и ксенону составили 20.8, 8.4 и 6.8 GPU для мембраны из полисульфона и 19.5, 6.2 и 4.8 GPU для мембраны из полифениленоксида. Установлено, что проницаемость этих мембран по ксенону снижается в случае разделения газовой смеси, состоящей из азота, кислорода и ксенона и составляет 5.9 и 4.1 GPU для полисульфона и полифениленоксида, соответственно. Также установлена зависимость производительности мембранных модулей на основе полисульфона и полифениленоксида от общей площади мембраны.

**Ключевые слова:** мембранное газоразделение, полисульфон, полифениленоксид, благородные газы, ксенон, криптон, аргон, гелий

**DOI:** 10.31857/S2218117223050012, **EDN:** WDAEEK

### ВВЕДЕНИЕ

Инертные газы высокой степени очистки находят широкое применение в металлургии [1], химической технологии [2], производстве электронных компонентов [3, 4], газовых лазеров [5], в хроматографии [6] и ряде других отраслей [7–10]. Основным методом получения инертных газов является низкотемпературная ректификация совместно с кислородом и азотом воздуха [11]. Ввиду природы процесса, а также достаточно малых различий в температурах кипения сжиженных газов воздуха (особенно это заметно на примере аргона, температура кипения которого отличается от кислорода всего на 4 К) — эффективность такого способа получения благородных газов невелика [12]. При этом, достаточно высок уровень требований к степени их очистки. Для большинства

инертных газов высокой степени очистки допустимо содержание метана не более 0.0001 об. %. В этой связи остро стоит проблема поиска технологических решений, которые позволили бы проводить очистку более эффективно [13]. Существующие решения далеки от совершенства — очистка инертных газов сопряжена с перерасходом материалов и высоким уровнем отходов [14, 15]. При этом, скорость процессов очистки невелика — требуется несколько итераций ректификации для полного отделения воздушных примесей. Применение полимерных мембран потенциально способно значительно улучшить все показатели процесса — как уровни расхода материалов и снижения отходов, так и скорость процесса очистки.

На текущем этапе развития мембранной технологии, выделение и концентрирование благо-

родных (и не только) газов с помощью мембранных установок представляется адекватной заменой традиционным способам очистки [16, 17], и, в некоторых случаях, адекватным дополнением к ним [18, 19]. Помимо уже упомянутых показателей процесса, также упоминается более высокая энергетическая эффективность мембранных установок [20], особенно в сравнении с криогенными. Таким образом, применение мембран может положительно сказаться на экономической стороне вопроса производства инертных газов.

Проблема поиска новых методов очистки решается двумя способами. Первый – разработка новых инжиниринговых решений, по сути – разработка более эффективных технологических схем с использованием уже существующих методов и материалов [21, 22]. Второй способ заключается в разработке принципиально новых материалов, и дальнейшей разработке инжиниринговых решений на их основе [23]. Для разработки инжиниринговых решений необходимо понимать, как материалы мембран ведут себя при контакте с исходными газовыми смесями, главным образом – как мембрана взаимодействует с компонентами воздуха [24].

Говоря о материалах полимерных мембран, необходимо также выделить два ключевых направления исследований. Первый – разработка принципиально новых полимеров для изготовления мембран. Несмотря на значительный потенциал таких материалов [25, 26], их применение в настоящее время ограничивается отсутствием промышленного производства. Потому второе направление – поиск оптимальных решений на основе уже существующих и широко доступных материалов [27, 28]. Среди таких материалов стоит выделить полифениленоксид, производимый на российских предприятиях, а также полисульфон, который производится по лицензии на предприятиях Китая. Соответственно, в настоящей работе внимание уделяется газотранспортным характеристикам волокон на основе полисульфона и полифениленоксида по гелию, ксенону, криптону и смесям этих газов.

В рамках представленной работы были определены газотранспортные характеристики коммерчески доступных полволоконных мембран из двух полимеров: полисульфона и полифениленоксида по ряду благородных газов. В рамках исследования были определены проницаемости мембран по азоту, кислороду, гелию, аргону, ксенону и криптону. Особое внимание уделялось ксенон-содержащей воздушной смеси, т.к. проблема улавливания медицинского ксенона является актуальной химико-технологической задачей в силу высокой стоимости процесса получения этого газа. В ходе исследования были определены значения проницаемостей двух мембран по чистым газам и рассчита-

ны значения идеальной селективности. Кроме того, были установлены значения проницаемостей мембран для компонентов тройной газовой смеси. Также была установлена зависимость производительности мембранных модулей на основе полисульфона и полифениленоксида от общей площади мембраны.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для выполнения работ в рамках настоящего исследования были приобретены следующие газы: гелий (99.9999 об. %), азот (99.9995 об. %), аргон (99.9999 об. %), ксенон (99.9995 об. %), криптон (99.9995 об. %). Эти газы были поставлены НИИ КМ (Россия, Москва). Приготовление газовых смесей осуществлялось с использованием метода динамического смешения потоков, непосредственно в экспериментальной установке.

Газотранспортные характеристики были определены для двух типов газоразделительных мембран, предоставленных у Hangzhou Kelin Aier Qiyuan Equipment Co., Ltd. (Ханчжоу, Китай) и НПО “Гелиймаш”. Рассмотренные образцы мембран являются полыми волокнами изготовленными из полисульфона и полифениленоксида. Из предоставленных полых волокон были изготовлены лабораторные мембранные модули, которые представляют собой трубку из нержавеющей стали с одним или двумя тройниками (в зависимости от стороны подачи питающей газовой смеси). Герметизация торцов лабораторного модуля осуществлялась с помощью эпоксидной смолы. Для обоих типов полимерных полых волокон были созданы по 3 модуля, насчитывающих 20, 40 и 80 волокон. Фотографии модулей представлены на рис. 1.

Исследование газотранспортных характеристик рассматриваемых мембран осуществлялось с помощью специальной экспериментальной установки, аналитическое обеспечение которой представлено масс-спектрометрическим комплексом.

### *Определение проницаемости*

Тестирование полволоконных мембран проводилось на экспериментальной установке, сопряженной с масс-спектрометром. Принципиальная схема используемого экспериментального стенда представлена на рис. 2. Установка укомплектована тремя регуляторами расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) для ввода в стенд чистых газов, которые могут использоваться по отдельности или в виде газовой смеси, которая приготавливается в режиме реального времени методом динамического смешения потоков. Другие два регулятора расхода газа (Bronkhorst F201CV и Bronkhorst F201CM) применяются для ввода в экспериментальный стенд гелия и аргона (если не



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

предусмотрено исследование газопроницаемости в отношении этих газов) [29]. Гелий применяется для очистки газораспределительной системы стенда между проводимыми исследованиями, а аргон применяется как внутренний стандарт для масс-спектрометрического комплекса. Экспериментальный стенд также укомплектован двухпозиционным четырехпортовым краном, который предназначен для соединения полости высокого давления измерительной ячейки с камерой смешения или магистралью ввода гелия. С другой стороны, полость высокого давления измерительной ячейки соединена с регулятором давления газа, функционирующем в режиме “до себя” (Bronkhorst P702CM) для поддержания требуемого и постоянного давления газа над мембраной. Со стороны выхода потока пермеата измерительная ячейка соединена с вакуумной станцией, состоящей из диафрагменного и турбомолекулярного вакуумных насосов (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающей вакуумирование полости низкого давления измерительной ячейки. Определение уровня разряжения в подмембранном пространстве осуществляется с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200), а диафрагменный клапан с электромагнитным актуатором, установленный между ячейкой и вакуумной станцией (Pfeiffer DVC 025 PX) необходим на случай нарушения целостности исследуемого образца, и отсекает вакуумное оборудо-

дование от газораспределительной системы в случае резкого роста давления. Далее вакуумная станция соединяется с камерой масс-спектрометра (Pfeiffer PrismaPro QMG 250 M2), вакуум в которой обеспечивается второй станцией (Pfeiffer Hi-Cube 80 Eco), а его уровень определяется с помощью второго преобразователя давления той же модели [29].

Эксперимент проводится следующим образом. Перед каждым экспериментом измерительная ячейка отдувается гелия с постоянной величиной расхода этого газа ( $50\text{--}150\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ), в то время как в камере смешения осуществляется приготовление смеси или она заполняется одним чистым исследуемым газом (общий объемный расход составляет до  $750\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ). Параллельно в вакуумную часть газораспределительной системы осуществляется ввод аргона ( $4\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ), если не предусмотрено иное. Содержание атмосферных газов или тех, что остались в системе после предыдущих экспериментов и которые требуется удалить с помощью продувки ячейки гелием, определяется по масс-спектру, формирующемуся в реальном времени с задержкой обновления показаний 1 мс. После того, как примеси были удалены из системы, двухпозиционный кран переключается в положение, соединяющее камеру смешения с полостью высокого давления мембранного моду-

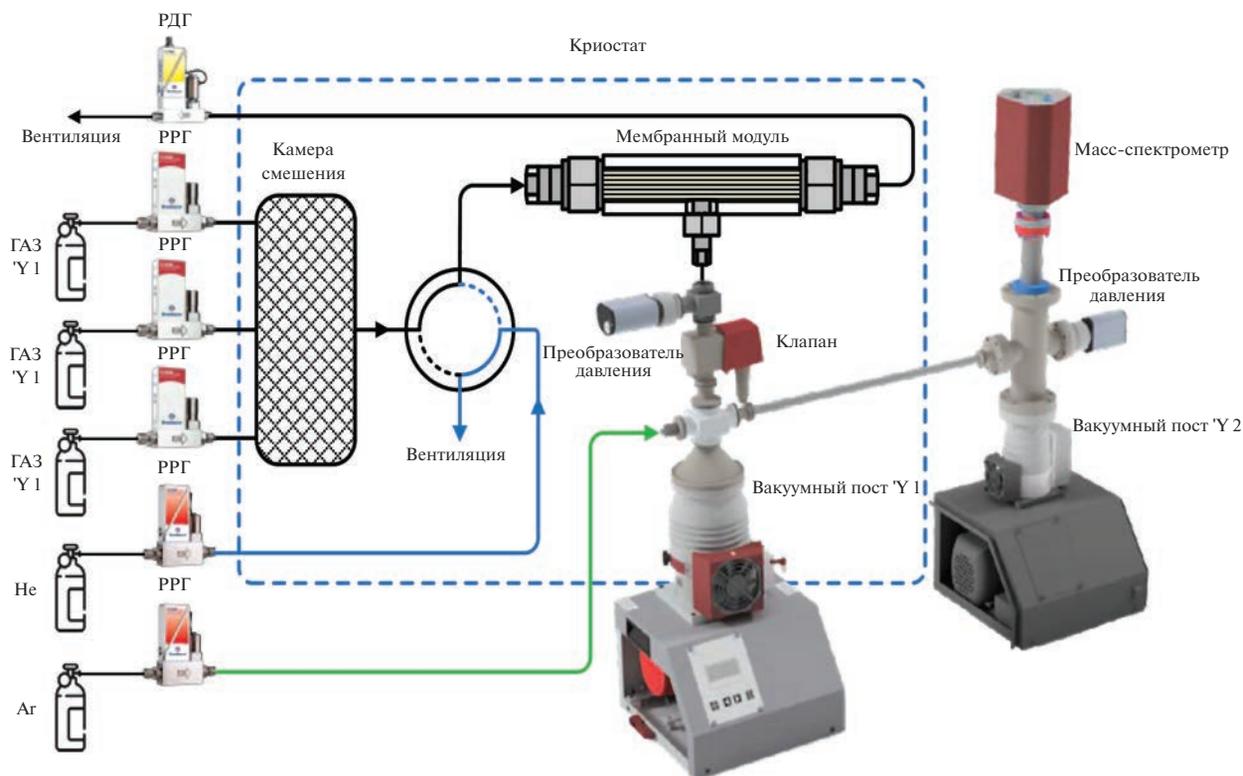


Рис. 2. Принципиальная схема установки для определения газотранспортных характеристик мембраны в сопряжении с масс-спектрометром.

ля (время переключения крана составляет 8 мс). В таком режиме работы системы осуществляется сбор показаний контрольно-измерительных приборов. Величина давления газа в полости высокого давления модуля и объемные расходы газов регистрируются с помощью программного обеспечения FlowPlot, давление в полости низкого давления модуля и камере масс-спектрометра регистрируется с помощью программного обеспечения PV TurboViewer, а запись масс-спектра осуществляется в программном обеспечении PV MassSpec. Таким образом, осуществляется сбор всех экспериментальных данных для определения газотранспортных характеристик мембраны [29]. Проницаемость рассчитывается согласно формуле:

$$Q = \frac{J_i}{\Delta p A}, \tag{1}$$

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

Селективность вычисляется по формуле:

$$\alpha = Q_A / Q_B, \tag{2}$$

где  $Q_A$  и  $Q_B$  – величины проницаемости газов  $A$  и  $B$ ,  $\text{см}^3 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ см рт. ст.}^{-1}$ .

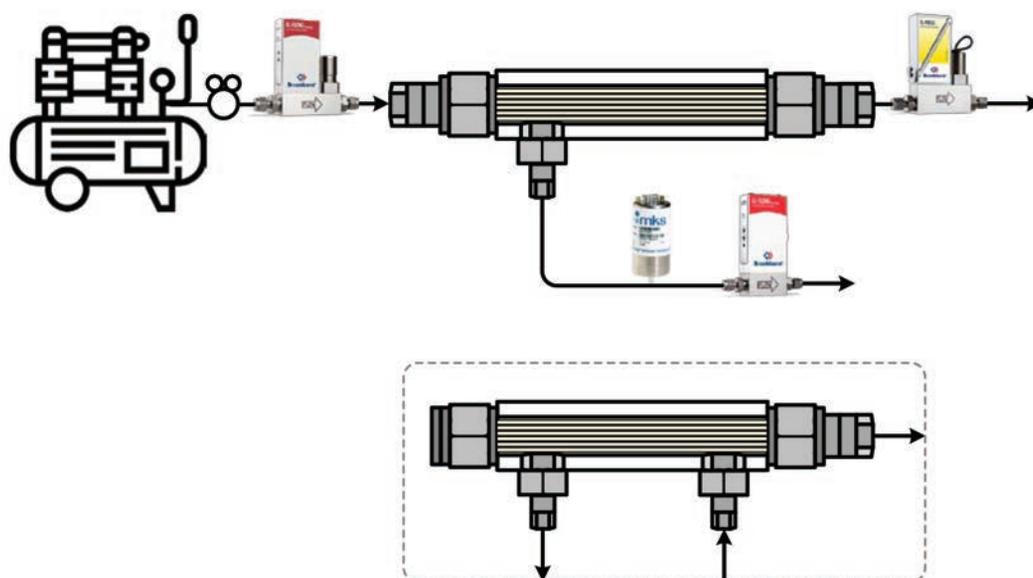
Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет преобразовывать сигнал по каждому определяемому компоненту в величину его парциального давления. Таким образом, объемный расход пермеата можно определить по формуле:

$$\frac{J_i}{J_{\text{Ar}}} = \frac{p_i}{p_{\text{Ar}}}, \tag{3}$$

где  $J_{\text{Ar}}$  – объемный расход аргона,  $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$ ;  $p_i$  – парциальное давление компонента  $i$  в пермеате,  $\text{см рт. ст.}$ ;  $p_{\text{Ar}}$  – парциальное давление аргона в пермеате,  $\text{см рт. ст.}$ . Величина погрешности не превышает  $\pm 2.2\%$  от измеренной величины.

*Определение зависимости производительности мембранного волоконного мембранного модуля от площади мембраны*

Для такого исследования была создана экспериментальная установка, позволяющая определить изменение производительности созданных мембранных модулей в зависимости от общей площади мембраны в таком модуле. Принципиальная схема установки представлена на рис. 3. Такой экспериментальный стенд состоит из исследуемого мембранного модуля, воздушного компрессора, газового хроматографа и комплекса



**Рис. 3.** Принципиальная схема установки для определения зависимости производительности мембранного полуволоконного мембранного модуля от площади мембраны. Изображение в штрихпунктирной рамке – принцип организации потоков для мембранного модуля, содержащего волокна из ПФО.

контрольно-измерительных приборов, включающего регулятор давления, регулятор расхода газа, регулятор давления газа “до себя”, измерителя расхода газа и преобразователя давления.

Экспериментальная процедура включает в себя напуск сжатого воздуха из компрессора (QE Pacific-24) под давлением, поддерживаемым регулятором давления (Drastar 072S-0100C-1S), установленным на линии подачи питающей смеси. С помощью регулятора расхода газа (Bronkhorst El-Flow Prestige FG-201AV) контролировался объемный расход питающей смеси. В случае мембраны из ПСФ питающая смесь вводилась внутрь волокна, и, таким образом, поток ретентата представлен потоком газа, выходящим с другой стороны модуля. В случае исследования мембранного модуля, содержащего полые волокна из ПФО, питающая газовая смесь подавалась со стороны кожуха мембранного модуля, а поток ретентата был представлен потоком газа с противоположной стороны мембранного модуля, выходящим из ниппеля, расположенного также со стороны кожуха. Давление в модуле на постоянном уровне поддерживалось с помощью регулятора давления газа (Bronkhorst El-Flow Prestige P-702CM), функционирующем в режиме работы “до себя”. Поток пермеата отбирался со стороны кожуха мембранного модуля через ниппель, установленный ближе к стороне подачи питающей смеси. Таким образом, мембранный модуль функционировал в режиме противотока. Давление газа в потоке пермеата определялось с помощью преобразователя

давления (WIKA A-10), а объемный расход потока пермеата определялся с помощью измерителя расхода газа (Bronkhorst El-Flow Prestige FG-110CP), установленного на этой линии. Для определения эффективности процесса концентрирования азота использовался газовый хроматограф (Хромос GX-1000).

Таким образом, в рамках этого исследования определялось соотношение увеличения площади используемой мембраны и роста производительности мембранного модуля при фиксированном значении доли отбора ( $\theta$ ) и постоянном значении концентрации азота в ретентате мембранного модуля. Условия эксперимента приведены в табл. 1. Условия проведения ГХ анализа для анализа разделения воздушной смеси не приводятся в силу тривиальности такой процедуры.

**Таблица 1.** Условия проведения эксперимента по определению зависимости производительности мембранного полуволоконного мембранного модуля от площади мембраны

Параметр	Величина
Объемный расход питающего потока, см <sup>3</sup> мин <sup>-1</sup>	20–100
Доля отбора	0.65
Давление питающей смеси, кПа	400–410
Давление потока пермеата, кПа	110–115
Площадь мембраны, см <sup>2</sup>	58–340
Организация потоков	Противоток

**Таблица 2.** Газотранспортные характеристики полноволоконных мембран из полисульфона и полифениленоксида

Газ	Q, GPU	
	ПСФ	ПФО
O <sub>2</sub>	52.0	48.7
N <sub>2</sub>	13.5	9.8
Ar	20.8	19.5
He	215.8	353.4
Xe	6.8	4.8
Kr	8.4	6.2

Примечание. 110 кПа, 298 К, 1 GPU =  $7.5 \times 10^{-12} \text{ м}^3 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках настоящей работы были определены значения проницаемости (Q, GPU) двух типов полноволоконных газоразделительных мембран: полисульфон и полифениленоксид. По результатам определения газотранспортных характеристик были установлены значения для проницаемостей этих мембран по азоту, кислороду, гелию, аргону, криптону и ксенону. Результаты представлены в табл. 2 (проницаемость мембран) и 3 (селективность мембран). Было установлено, что проницаемость полноволоконной мембраны из полисульфона возрастает в следующем ряду газов: Xe < Kr < N<sub>2</sub> < Ar < O<sub>2</sub> < He, и составляет 6.8, 8.4, 13.5, 20.8, 52 и 215.8 GPU, соответственно. Полное волокно из полифениленоксида повторяет тот же тренд, а значения проницаемости для этих газов составляет 4.8, 6.2, 9.8, 19.5, 48.7 и 353.4 GPU.

Сравнивая полученные результаты видно, что величины проницаемостей полных волокон из полисульфона превышает те же значения, полученные для полифениленоксида по всем рассмотренным газам кроме гелия. При этом, наименьшая разница этих величин установлена для

аргона (~6.3%) и кислорода (~6.4%), в то время как по другим газам разница составляет до ~63.8%. Самая большая разница была обнаружена для гелия, а именно, 215.8 и 353.4 GPU для полных волокон из полисульфона и полифениленоксида, соответственно. Исходя из результатов сравнения проницаемостей этих мембран становится понятно, что полноволоконная мембрана из полифениленоксида характеризуется большей селективностью по следующим рассмотренным парам газов: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Xe, O<sub>2</sub>/Kr, Kr/Xe, He/O<sub>2</sub> и He/Xe. Таким образом, селективность по паре O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> для ПФО составляет 5, что превосходит то же значение для мембраны из ПСФ более чем на 20%. Значение селективности мембраны из ПФО по паре кислород азот несколько превосходит полученное авторами работы [30], в которой эта величина была равна 3.7–4.0 для пленок ПФО. В работе [31] было показано, что селективность мембраны из ПФО по паре O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> составляет 4.74, однако в этой работе не приводятся значения проницаемости и селективности по другим интересующим газам. При этом селективность полного волокна из ПФО для пары газов He/O<sub>2</sub>, полученная в настоящей работе практически вдвое выше значения, полученного для пленок [30]. В работе [32] отмечается, что селективность полного волокна из ПСФ по компонентам воздуха может быть равна 6, а в работе [33] было установлено, что селективность по паре O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> составляет 5.6. В этом же исследовании селективность по паре He/O<sub>2</sub> равна 9.3, в то время как в настоящей работе получена величина равная 4.2. При этом, большая часть данных о газотранспортных характеристиках, с которыми проводилось сравнение, была получена для пленочных структур (исключением является работа [32]). А в работе [34] показано, что газотранспортные характеристики пленок и плоских волокон могут сильно отличаться. Кроме того, полимерные материалы подвержены деградации из-за старения материала, а авторам настоящей работы неизвестна история предоставленных изделий, что не позволяет дать полноценную оценку установленному расхождению с данными, представленными в литературе.

**Таблица 3.** Селективность полноволоконных мембран из полисульфона и полифениленоксида

Мембрана	$\alpha$						
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /Ar	O <sub>2</sub> /Xe	O <sub>2</sub> /Kr	Kr/Xe	He/O <sub>2</sub>	He/Xe
ПСФ	3.9	2.5	7.6	6.2	1.2	4.2	31.7
ПФО	5	2.5	10.1	7.8	1.3	7.3	73.6

Для обеих мембран селективность по паре  $O_2/Ar$  составляет 2.5, при этом для пары  $O_2/Xe$  селективность мембраны из полифениленсоксида превышает 10, что, во-первых, значительно выше селективности полового волокна из ПСФ (7.6), а во-вторых, превосходит характеристики других мембранных материалов [35–38].

Исходя из полученных результатов видно, что полые волокна из полифениленоксида характеризуются меньшей проницаемостью по всем рассмотренным газам, однако, селективность ПФО мембраны значительно превосходит ту же характеристику мембраны из ПСФ. Таким образом, можно заключить, что исходя из полученных значений проницаемостей мембран по чистым газам и рассчитанной идеальной селективности, полое волокно из полифениленоксида представляется более предпочтительным материалом для задач концентрирования благородных газов, однако для лучшего понимания поведения этого изделия требуется проведение дальнейших исследований, направленных на определение газотранспортных характеристик этой мембраны для компонентов газовых смесей, состав которых соответствует типичным средам, из которых осуществляется улавливание этих благородных газов. Однако, исходя из данных, представленных в настоящей работе, уже можно сделать вывод о перспективности использования ПФО мембраны для задач селективного выделения ксенона из воздушной смеси. Особенно важно отметить тот факт, что половолоконная мембрана из полифениленоксида является коммерчески-доступным изделием, производимым на территории РФ, что обеспечивает возможность применения такого материала для задач концентрирования ксенона в ряде медицинских приложений.

Поскольку было установлено, что ПФО обладает потенциалом к применению в задачах улавливания ксенона из азотно-кислородной газовой смеси, то на следующем этапе настоящей работы было выполнено экспериментальное определение газотранспортных характеристик мембраны ПФО для компонентов тройной газовой смеси  $N_2/O_2/Xe$  (45/45/10 мол. %). Аналогичное исследование было выполнено для ПСФ мембраны. Результаты представлены в табл. 4.

Из полученных результатов видно, что проницаемость мембран для компонентов газовой смеси согласуется с данными, полученными для чистых газов. В обоих случаях наблюдается снижение величин проницаемости мембраны по всем рассматриваемым компонентам. Таким образом, селективность обеих мембран по паре газов  $O_2/N_2$  снизилась на ~7.7 и ~6% относительно величины идеальной селективности, для ПСФ и ПФО, соответственно. Однако для пары  $O_2/Xe$  наблюдает-

**Таблица 4.** Газотранспортные характеристики половолоконных мембран из полисульфона и полифениленоксида для компонентов газовой смеси  $N_2/O_2/Xe = 45/45/10$  мол. %

Газ	Q, GPU		$\alpha(O_2/N_2)$		$\alpha(O_2/Xe)$	
	ПСФ	ПФО	ПСФ	ПФО	ПСФ	ПФО
$O_2$	45.2	42.4	3.6	4.7	7.7	10.3
$N_2$	12.5	9.1				
Xe	5.9	4.1				

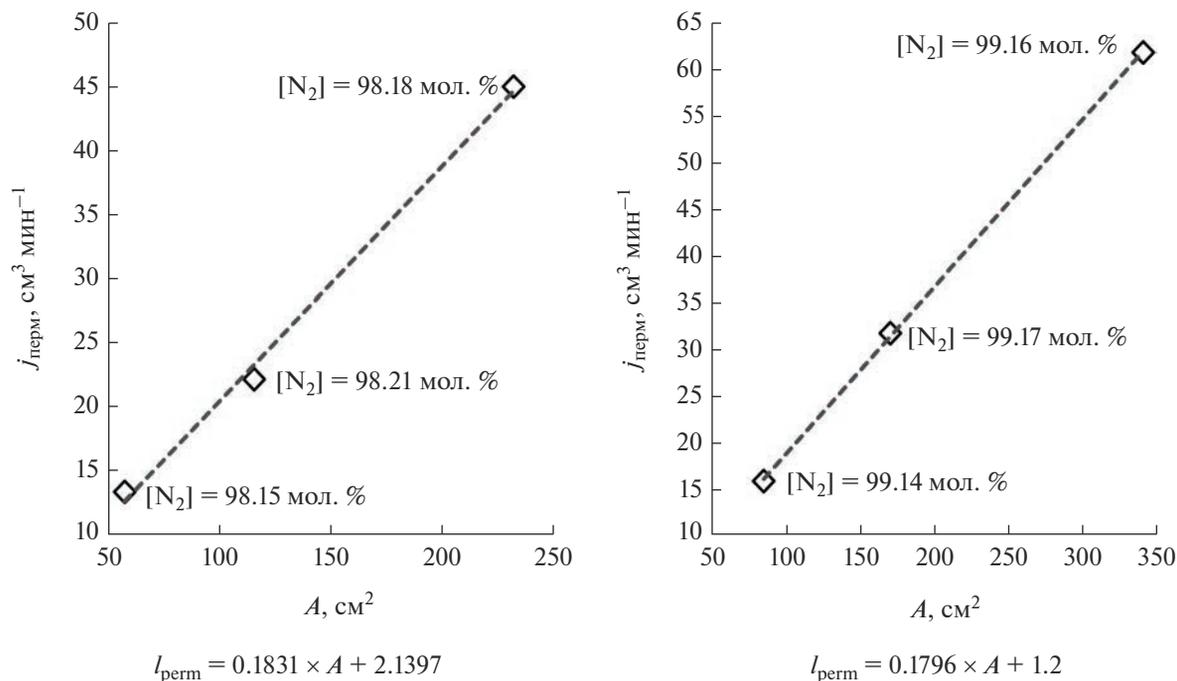
Примечание. 110 кПа, 298 К, 1 GPU =  $7.5 \times 10^{-12} \text{ м}^3 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$ .

ся незначительное увеличение селективности. Так, селективность полового волокна из полисульфона ( $\alpha(O_2/Xe)$ ) составила 7.7, а для волокна из полифениленоксида селективность оказалась равной 10.3. Увеличение селективности по паре  $O_2/Xe$  происходит из-за того, что снижение проницаемости мембран по ксенону составляет 13.2 и 14.6% для ПСФ и ПФО, а снижение проницаемости этих мембран по кислороду составляет 13.1 и 12.9%, соответственно.

Таким образом, исходя из полученных результатов в рамках определения газотранспортных характеристик мембран для компонентов газовой смеси, можно заключить, что, по крайней мере, в условиях проведенного эксперимента, обе рассмотренные мембраны сохраняют свою величину селективности по паре кислород-ксенон, определенную для чистых газов.

Далее была определена зависимость производительности двух типов полых волокон от площади используемой мембраны. Как уже отмечалось ранее, в рамках этой работы были созданы по три образца лабораторных мембранных модулей, кожухом которых является трубка из нержавеющей стали с внешним диаметром 1/4" и 3/8". В рамках этого эксперимента был рассмотрен диапазон площади мембраны от 58 до 340  $\text{см}^2$ . Производительность модулей оценивалась при постоянном значении доли отбора ( $\theta$ ) в стационарном состоянии.

Результаты эксперимента представлены в виде диаграмм на рис. 4. Очевидно, что зависимость носит линейный характер, однако прямые, представленные линиями тренда, имеют разный угол наклона. Так, используя уравнение зависимости объемного расхода потока пермеата от площади мембраны видно, что для двукратного увеличе-



**Рис. 4.** Зависимости объемного расхода потока пермеата ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ) от площади мембраны ( $\text{cm}^2$ ) при равных долях отбора ( $\theta = 0.65$ ) в процессе разделения воздуха для двух различных материалов: слева – полисульфон; справа – полифениленоксид.

ния объемного расхода потока пермеата требуется увеличить площадь мембраны в 2.044 раза, для четырехкратного увеличения производительности модуля по пермеату площадь необходимо увеличить 4.13 раза, а восьмикратный рост производительности требует увеличения площади в 8.31 раза. Для полых волокон, изготовленных из ПФО, также наблюдается схожая тенденция, однако восьмикратный рост производительности требует увеличения площади мембраны в 8.17 раз. При этом в абсолютных величинах, полисульфоновые волокна обеспечивают большую производительность, чем волокна из полифениленоксида при одинаковом значении площади.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате настоящего исследования были экспериментально определены значения проницаемостей коммерчески доступных полволоконных мембран из двух полимеров: полисульфона и полифениленоксида. Были определены значения проницаемостей этих мембран по азоту, кислороду, аргону, гелию, ксенону и криптону. Было установлено, что полое волокно из полисульфона более проницаемое для большей части рассмотренных газов, при этом проницаемость мембраны из полифениленоксида по гелию существенно превышает то же значение мембраны

из полисульфона. Идеальная селективность полового волокна из полифениленоксида оказалась выше по рассмотренным парам газов за исключением пары  $\text{O}_2/\text{Ar}$ , для которой обе мембраны продемонстрировали одинаковое значение. В части исследования проницаемости компонентов тройной газовой смеси было установлено, что незначительно снижается селективность обеих мембран по паре газов  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , однако селективность по паре  $\text{O}_2/\text{Xe}$  незначительно возрастает. Также была установлена зависимость производительности полволоконного мембранного модуля по объемному расходу потока пермеата от площади мембраны. Было установлено, что для одинаковой кратности роста производительности модуля требуется меньшая кратность увеличения площади мембраны для полого волокна из полифениленоксида. Таким образом, исходя из полученных результатов можно заключить, что полое волокно из полифениленоксида представляется перспективным материалом для задачи улавливания ксенона из медицинских газовых смесей.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Основная часть работы была выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-00222.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sreenu B., Sarkar R., Kumar S.S.S., Chatterjee S., Rao G.A.* // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. V. 797. P. 140254.
2. *Yang J., Stegmaier U., Tang C., Steinbrück M., Große M., Wang S., Seifert H.J.* // *J. Nuclear Materials*. 2021. V. 547. P. 152806.
3. *Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Trubyanov M.M., Atlaskin A.A., Makarov D.A., Sergeeva M.S., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M.* // *Reviews in Chemical Engineering*. 2021. V. 37. I. 1. P. 125–161.
4. *Sui Y., Hess-Dunning A., Wei P., Pentzer E., Sankaran R.M., Zorman C.A.* // *Advanced Materials Technologies*. 2019. V. 4. I. 12. P. 1900834.
5. *Torbin A.P., Chernyshov A.K., Svistun M.I., Mikheyev P.A.* // *J. Physics: Conference Series*. 2021. V. 2067. I. 1. P. 012014.
6. *Trubyanov M.M., Mochalov G.M., Suvorov S.S., Puzanov E.S., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M.* // *J. Chromatography A*. 2018. V. 1560. P. 71–77.
7. *Wang Y.Z., Li T.T., Cao H.L., Yang W.C.* // *Medical Gas Research*. 2019. V. 9. I. 2. P. 80–87.
8. *Aarhaug T.A., Kjos O., Isaksen M., Polden J.O.* // 2023. P. 743–748.
9. *Kim M.S., Lee T., Son Y., Park J., Kim M., Eun H., Park J.W., Kim Y.* // *Processes* 2022. V. 10. P. 2401.
10. *Tabares F.L., Junkar I.* // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 1903. 2021.
11. *Ustyugova T.G., Kupriyanov M.Y.* // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2020. V. 56. I. 5–6. P. 371–377.
12. *Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D.* // *Polymer*. 2013. V. 54. I. 18. P. 4729–4761.
13. *Castro-Muñoz R., Agrawal K.V., Coronas J.* // *RSC Advances*. 2020. V. 10. I. 21. P. 12653–12670.
14. *Bondarenko V.L., Losyakov I.A., D'yachenko O.V., D'yachenko T.V.* // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2019. V. 54. I. 9–10. P. 728–734.
15. *Bondarenko V.L., Losyakov I.A., D'yachenko O.V., D'yachenko T.V.* // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2019. V. 54. I. 9–10. P. 735–745.
16. *Miandoab E.S., Mousavi S.H., Kentish S.E., Scholes C.A.* // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 262. P. 118349.
17. *Li H., Liu H., Li Y., Nan J., Shi C., Li S.* // *Energies*. 2021. V. 14. P. 2266. 2021. V. 14. I. 8. P. 2266.
18. *Park J., Kim S.J., Lee I., Shin J.W., Park Y.I., Kim K., Park Y.K.* // *Chemical Engineering Research and Design*. 2021. V. 172. P. 204–214.
19. *Xu Y., Tang Y., He C., Shu Y., Chen Q.L., Zhang B.J.* // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. 2022. V. 177. P. 108982.
20. *Yang L., Qian S., Wang X., Cui X., Chen B., Xing H.* // *Chemical Society Reviews*. 2020. V. 49. I. 15. P. 5359–5406.
21. *Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Bukovsky M.V., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V.* // *Petroleum Chemistry*. 2018. V. 58. I. 6. P. 508–517.
22. *Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Zarubin D.M., Petukhova A.N., Atlaskina M.E., Nyuchev A.V., Vorotyntsev A.V., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M.* // *Chemical Engineering J*. 2021. V. 421. P. 127726.
23. *Nunes S.P., Culfaz-Emecen P.Z., Ramon G.Z., Visser T., Koops G.H., Jin W., Ulbricht M.* // *J. Membrane Science*. 2020. V. 598. P. 117761.
24. *Ahmad M.Z., Peters T.A., Konnertz N.M., Visser T., Téllez C., Coronas J., Fila V., de Vos W.M., Benes N.E.* // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 230. P. 115858.
25. *Vorotyntsev I.V., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Petukhov A.N., Gumerova O.R., Akhmetshina A.I., Vorotyntsev V.M.* // *DESALINATION AND WATER TREATMENT*. 2017. V. 75. P. 305–313.
26. *Suwaileh W., Pathak N., Shon H., Hilal N.* // *Desalination*. 2020. V. 485. P. 114455.
27. *Alent'ev A.Y., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V., Maksimov A.L., Yaroslavtsev A.B.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2021. V. 3. I. 5. P. 255–273.
28. *Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N.* // *J. Natural Gas Science and Engineering*. 2021. V. 86. P. 103740.
29. *Смородин К.А., Атласкин А.А., Зарубин Д.М., Петухов А.Н., Крючков С.С., Петухова А.Н., Атласкина М.Е., Степакова А.Н., Марков А.Н., Воротынцев И.В.* // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 4. С. 235–244.
30. *Alentiev A.Y., Levin I.S., Buzin M.I., Belov N.A., Nikiforov R.Y., Chirkov S.V., Blagodatskikh I.V., Kechekyan A.S., Kechekyan P.A., Bekeshev V.G., Ryzhikh V.E., Yampolskii Y.P.* // *Polymer*. 2021. V. 226.
31. *Brožová L., Žitka J., Tomšík E.* // *Polymer Testing*. 2021. V. 94.
32. *Dibrov G., Ivanov M., Semyashkin M., Sudin V., Fateev N., Kagramanov G.* // *Fibers*. 2019. V. 7. I. 5. P. 43.
33. *Aitken C.L., Koros W.J., Paul D.R.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. I. 13. P. 3424–3434.
34. *Julian H., Wenten I.G.* // *IOSR J. Engineering*. 2012. V. 2. I. 3. P. 484–495.
35. *Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A.* // *Chemical Reviews*. 2018. V. 118. I. 12. P. 5871–5911.
36. *Pinnau I.* // *J. Membrane Science*. 2004. V. 241. I. 2. P. 363–369.
37. *Alexander Stern S.* // *J. Membrane Science*. 1994. V. 94. I. 1. P. 1–65.
38. *Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B.D.* // *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. 2006. P. 1–445.

## Experimental Determination of the Gas Transport Characteristics of Polysulfone and Polyphenyleneoxide Hollow-Fiber Membranes in Relation to Noble Gases

A. A. Atlaskin<sup>1, \*</sup>, S. S. Kryuchkov<sup>1</sup>, A. N. Stepakova<sup>1</sup>, I. S. Moiseenko<sup>1</sup>, N. S. Tsivkovsky<sup>1</sup>,  
K. A. Smorodin<sup>1</sup>, A. N. Petukhov<sup>1, 2</sup>, M. E. Atlaskina<sup>1</sup>, and I. V. Vorotyntsev<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,  
23 Gagarin Avenue, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

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

This paper presents an experimental study of commercially available hollow fiber membranes made of two polymers, polysulfone and polyphenylene oxide. The main objective is to determine the gas transport characteristics of these membranes with respect to air components and noble gases. Therefore, the permeabilities of the membranes for nitrogen, oxygen, helium, argon, xenon and krypton were determined as part of this study. Particular attention is paid to the xenon-containing air mixture, since the problem of capturing medical xenon seems to be an urgent chemical and technological problem due to the high cost of the process of obtaining this gas. In the course of the study, the values of the permeability of two membranes for pure gases were determined and the values of ideal selectivity were calculated. Thus, the membrane permeability values for argon, krypton, and xenon were 20.8, 8.4, and 6.8 GPU for the polysulfone membrane and 19.5, 6.2, and 4.8 GPU for the polyphenylene oxide membrane. It was found that the xenon permeability of these membranes decreases in the case of separation of a gas mixture consisting of oxygen nitrogen and xenon and is 5.9 and 4.1 GPU for polysulfone and polyphenylene oxide, respectively. The dependence of the performance of membrane modules based on polysulfone and polyphenylene oxide on the total area of the membrane has also been established.

**Keywords:** membrane gas separation, polysulfone, polyphenylene oxide, noble gases, xenon, krypton, argon, helium

УДК 538.9;539.216.2;539.23

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ Pd–Cu МЕМБРАНЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. И. С. Петриев<sup>a, b, \*</sup>, П. Д. Пушанкина<sup>a</sup>, Г. А. Андреев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

<sup>b</sup>Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

\*e-mail: petriev\_iliya@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Мембраны сплава Pd60%Cu40% были модифицированы наноструктурированными покрытиями в целях интенсификации низкотемпературного (25–100°C) транспорта водорода. В качестве поверхностных модификаторов методом электроосаждения нанесены классическая палладиевая чернь и нитевидные частицы. Результаты проведенных экспериментов подтвердили, что нанесение модифицирующего слоя на обе поверхности разработанных мембран сплава Pd60%Cu40% способно существенно снизить поверхностные ограничения процесса переноса водорода. Исследование разработанных мембран в процессах низкотемпературного транспорта водорода продемонстрировало высокие и стабильные потоки вплоть до  $0.36 \text{ ммоль с}^{-1} \text{ м}^{-2}$ , а также высокую водородопроницаемость до  $1.33 \times 10^{-9} \text{ моль с}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ Па}^{-0.5}$ . Проницаемость водорода для мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями, оказалась до 1.3 раза выше относительно мембран, модифицированных классической чернью, и до 3.9 раза выше относительно немодифицированных мембран. Разработанные мембраны сплава Pd60%Cu40% также продемонстрировали высокий уровень селективности  $\text{H}_2/\text{N}_2$  – до 3552. Стратегия поверхностной модификации мембран на основе палладия может пролить новый свет на разработку и производство высокопроизводительных и селективных мембран для использования в установках по получению сверхчистого водорода.

**Ключевые слова:** палладийсодержащие мембраны, модификация поверхности, наноструктурированная поверхность, водородные переносчики, водородопроницаемость

**DOI:** 10.31857/S2218117223050073, **EDN:** KKKRJK

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день использование водорода в качестве энергоносителя становится все более востребованным и перспективным направлением в энергетическом секторе [1–4]. Высокочистый водород (>99.999%) также является весьма востребованным сырьем во многих сферах промышленности, таких как химическая, нефтеперерабатывающая, металлообрабатывающая и т.д. [5, 6]. Значительную долю промышленного водорода получают путем конверсии углеводородов [7, 8]. Среди различных технологий, связанных с производством, отделением и очисткой водорода, мембранное выделение представляется наиболее перспективным и рассматривается как многообещающий кандидат на замену традиционным системам [9]. Специфические термодинамические ограничения, сдерживающие эффективность традиционных реакторов, можно обойти, используя инновационные интегрированные системы. Например, мем-

бранные реакторы, в которых и реакция, и разделение осуществляются в одном и том же устройстве [10]. По сравнению с традиционной конфигурацией, в которой реактор объединен с последующей разделительной установкой, использование мембранных реакторов может принести потенциальные преимущества, такие как снижение капитальных затрат и затрат на сепарацию (интегрированная сепарация), повышение выхода и селективности [11, 12].

Обычно для мембранного извлечения сверхчистого водорода из газовых смесей используют палладиевые мембраны, обладающие высокой проницаемостью и селективностью [13–16]. Использование таких мембран в качестве диффузионных фильтров в мембранном реакторе позволяет комбинировать химическую реакцию выделения водорода и стадию очистки. Однако, коммерчески доступные палладиевые мембраны обладают высокой стоимостью и склонны к механическому

охрупчиванию в атмосфере водорода [17, 18]. Расширение кристаллической решетки металла при температурах ниже 300°C, вызванное растворением водорода, сопровождается увеличением объема решетки на 10% и приводит к ее искажению, образованию высоких внутренних напряжений, деформации и, в конечном итоге, разрушению мембраны [19–22]. Преодолеть эти недостатки можно путем легирования палладия другими недорогими металлами, такими как медь, рутений, никель, серебро [23–26]. Сплавы на основе Pd с определенными концентрациями указанных металлов изменяют фазовую диаграмму и, как следствие, позволяют избежать охрупчивания мембраны в атмосфере водорода [27].

Одним из наиболее перспективных является бинарный сплав палладия с медью, который препятствует водородному охрупчиванию при низких температурах, обладает отличными механическими характеристиками, высокой термической стабильностью, стойкостью к отравлению сероводородом, превосходной селективностью и проницаемостью по водороду, относительно низкой стоимостью [28–31]. Согласно фазовой диаграмме [32, 33] сплавы Pd-Cu проявляют способность к образованию кристаллических решеток типа ГЦК- и ОЦК-структуры, обладающих высокой водородопроницаемостью [34–38]. Особенно многообещающим составом представляется Pd60%Cu40%, демонстрирующий самую высокую проницаемость по водороду и механическую стойкость [39, 40].

Ещё одной существенной на сегодняшний день проблемой мембранной сепарации водорода является крайне низкая проницаемость мембран на основе палладия при низких температурах (<200°C). Такой эффект обусловлен кинетическим торможением достижения равновесия систем металл-водород, вызванным в основном неактивной или загрязненной поверхностью металла, т.е. транспорт водорода лимитируется поверхностными стадиями [41]. Перспективным способом активации и улучшения эксплуатационных характеристик мембран является поверхностная или объемная модификация [42–44]. Так, например, в качестве модификаторов мембран в топливных элементах используют оксиды поливалентных элементов, среди которых гидратированный оксид кремния [45], оксид циркония [46], и другие неорганические протонообменники, например, гидрофосфат циркония [47] или гетерополикислоты [48]. Активировать поверхность палладийсодержащей мембраны можно путем нанесения модифицирующего слоя из “водородных переносчиков”, представляющих из себя порошкообразные хемосорбирующие водород вещества, такие как платиновые металлы [49, 50]. Образование наноструктурированного слоя на основе палладия на поверхности мембраны позволит увели-

чить удельную рабочую площадь поверхности, тем самым приведет к увеличению количества центров хемосорбции [51, 52]. Мембраны, активированные подобным образом, позволяют в разы повысить проницаемость водорода в низкотемпературном рабочем диапазоне [53, 54]. Особенный интерес может представлять использование одномерных протяженных структур с развитой поверхностью.

Таким образом, цель настоящей работы состояла в исследовании эффективности влияния модифицирующего наноструктурированного слоя разной морфологии на интенсификацию низкотемпературной водородопроницаемости мембран сплава Pd-Cu и их использования в процессах получения сверхчистого водорода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки сплава Pd60%Cu40% были получены путем сплавления рафинированных слитков палладия (99.98%) и бескислородной меди (99.99%) в электродуговой печи в инертной атмосфере аргона. В процессе плавки металлы погружали в медный тигель и плавляли при давлении внутри камеры 0.05 МПа, ток инвертора повышался с 30 до 90 А. Далее полученный слиток Pd60%Cu40% раскатывали на вальцах Durston DRM-150 с промежуточными отжигами в муфельной печи при 250°C до толщины пленки 30 мкм.

Фазовый состав полученных пленок определялся на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Образцы исследовались в диапазоне углов  $2\theta$  30°–80° с шагом сканирования – 0.02° при  $\text{CuK}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) при токе 30 мА и ускоряющем напряжении 40 кВ.

Полученные пленки сплава Pd60%Cu40% модифицировали путем электрохимического осаждения с помощью потенциостат-гальваностата Элинс Р-40Х из рабочего раствора по двум методикам:

Для синтеза палладиевой черни предварительно палладий-медные пленки подготавливались путем промывки и обезжиривания, после чего переносились и закреплялись в электролитической ячейке для последующей поляризации. Пленки анодно поляризовались в 0.1 М HCl, а затем катодно в 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при заданной плотности тока 10 мА см<sup>-2</sup>. После предобработки пленки помещали в электролитическую ячейку, заполненную рабочим раствором H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 2%. Осаждение проводили при плотности тока в 6 мА см<sup>-2</sup> в течение 3.5 мин. По окончании процесса пленки промывали бидистиллятом.

Существенным отличием методики синтеза “нанонитей” от классических методик является процесс двухступенчатого осаждения: для начала на короткий промежуток времени до 30 с задава-

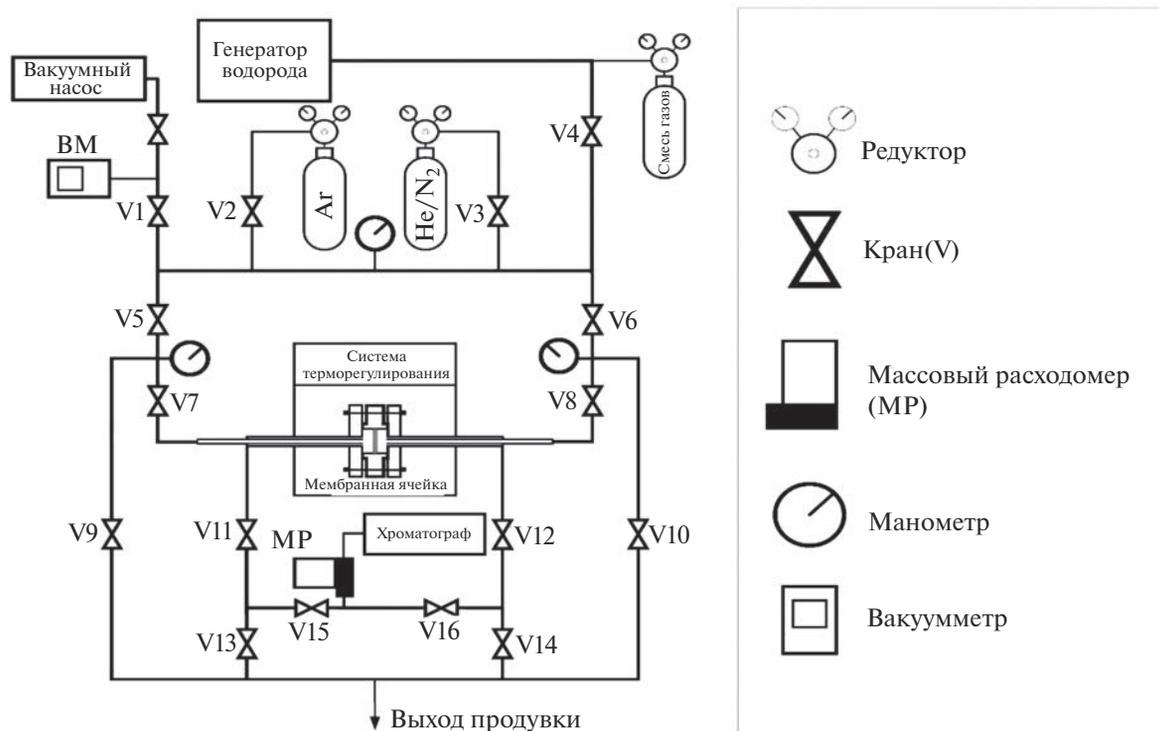


Рис. 1. Схема установки по измерению водородопроницаемости.

лись весьма низкие значения плотности тока до  $0.0025 \text{ mA cm}^{-2}$ , затем значения плотности тока значительно повышались — до  $0.35 \text{ mA cm}^{-2}$  на 12 мин. Рабочий раствор помимо хлорида палладия содержал поверхностно-активное вещество — цетилтриметиламмоний бромид ( $0.02 \text{ моль л}^{-1}$ ). По окончании процесса пленки промывали бидистиллятом.

Поверхность модифицированных пленок сплава Pd60%Cu40% исследовалась с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа JEOL JSM–7500F с “холодным” (автоэмиссионным) катодом в режиме вторичных электронов.

Исследование газодиффузионных характеристик транспорта водорода через разработанные Pd60%Cu40% пленки осуществлялось на установке по измерению водородопроницаемости, представленной на рис. 1. Перед непосредственным проведением эксперимента осуществлялась продувка и проверка на герметичность путем подачи в систему гелия. Далее система вакуумировалась и подавался высокочистый (99.999%) водород на входную сторону мембраны с давлением подачи в диапазоне от 0 до 0.5 МПа и диапазоне температур от 25 до  $100^\circ\text{C}$ . Подача газов в систему контролировалась с помощью регулятора массового расхода газа, обеспечивающего требуемый поток. Уровень вакуума в системе контролировался с помощью вакуумметра. Для измерения потока

мембраны с рабочей площадью 1.54 см монтировались в диффузионную ячейку, обеспечивающую надежную фиксацию и герметизацию образца, и фиксировалась при помощи фланцевого соединения. Анализ протифундировавшего водорода производился при помощи хроматографа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Структура пленок сплава Pd60%Cu40% — основы мембран, полученных классическим методом плавки и проката, была охарактеризована с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенограмма сплава Pd60%Cu40% представлен на рис. 2. Как известно [55], дифракционные пики в сплаве смещаются в более высокие значения  $2\theta$ , относительно пиков, соответствующих отдельно взятому металлу [56], из-за уменьшения постоянной решетки, что связано с меньшим диаметром атомов меди, по сравнению с атомами палладия. Для исследуемых образцов значения  $2\theta$  составляли 41.6, 48.3 и  $70.9$ , соответствующие плоскостям (111), (200) и (220) соответственно. Параметр решетки полученного сплава составил  $3.76 \pm 0.002$ . Полученные данные подтверждают успешное образование сплава Pd–Cu с единой ГЦК-структурой.

В ходе работы было изготовлено три серии образцов: пленки сплава Pd60%Cu40%, модифицированные классической палладиевой чернью и нанонитями, и без покрытия.

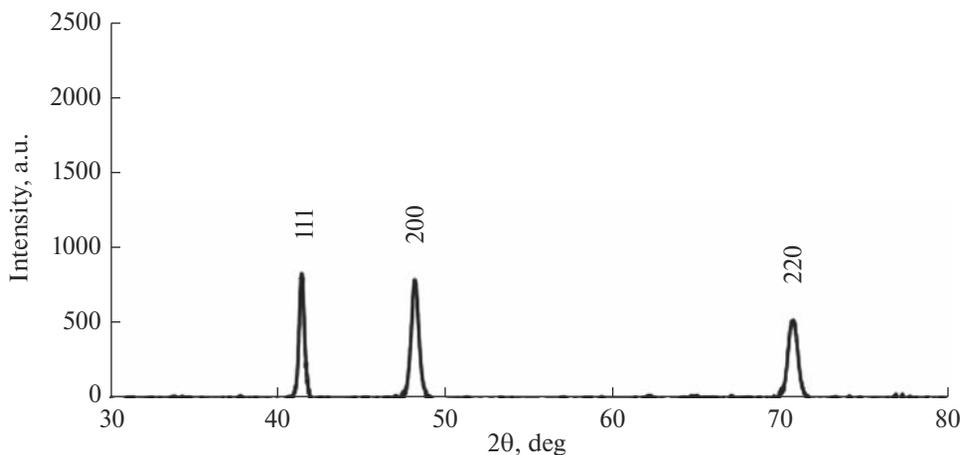


Рис. 2. Рентгенодифракционный спектр образца пленки сплава Pd60%Cu40%.

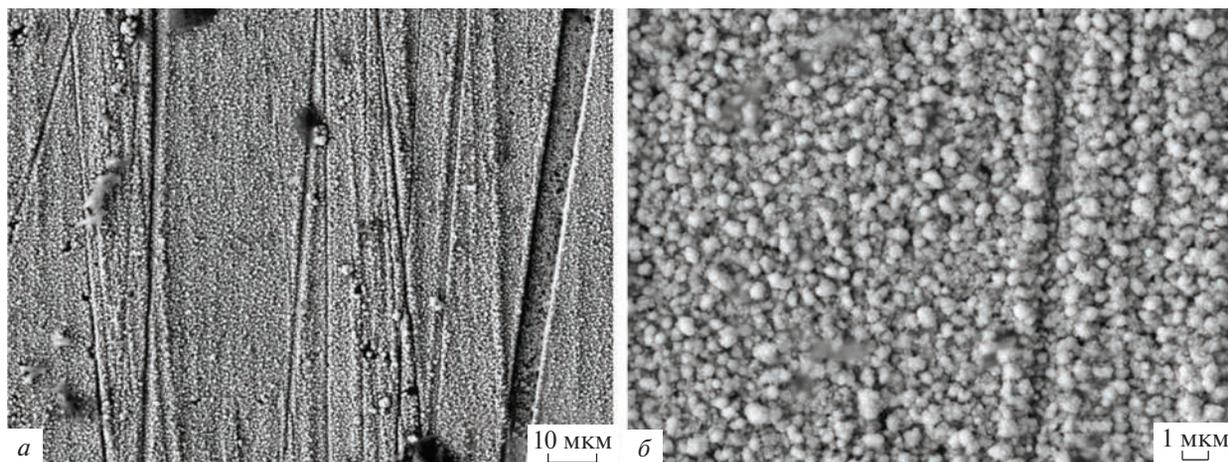


Рис. 3. Микрофотографии поверхности пленок сплава Pd60%Cu40%, модифицированных классической палладиевой чернью.

Модифицирующий слой, полученный по классической методике, представлял из себя шарообразные частицы с характерными размерами, лежащими в диапазоне 100–150 нм. Микрофотографии поверхности пленок сплава Pd60%Cu40%, модифицированных классической палладиевой чернью, представлены на рис. 3.

Модифицирующий слой, полученный по авторской методике, представлял из себя нитевидные частицы с характерным диаметром сечения, лежащим в диапазоне 13–15 нм. Микрофотографии поверхности пленок сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями, представлены на рис. 4.

Средняя толщина модифицирующего слоя, нанесенного на поверхность пленок сплава Pd60%Cu40%, составила порядка 1 мкм как для классической палладиевой черни, так и для нанонитей. Микрофотографии срезов модифицированных пленок представлены на рис. 5.

Разработанные пленки, модифицированные двумя типами покрытий и без покрытия, были исследованы в процессах низкотемпературного транспорта водорода в качестве газодиффузионных мембран. Для проведения экспериментов по измерению потоков был выбран температурный диапазон 25–100°C. Такой выбор обусловлен тем, что именно в данном диапазоне проницаемость палладийсодержащих мембран может быть увеличена путем поверхностной активации веществами, катализирующими процесс транспорта водорода. Как известно [57], скорости потока водорода через мембрану на основе палладия ограничиваются двумя стадиями диффузией и процессами на поверхности. Ранее было показано, что лимитирующими стадиями в кинетике водородопроницаемости палладиевых сплавов можно считать стадии диффузии и диссоциации/рекомбинации (в рамках поверхностных процессов). Таким образом, процесс проницаемости водоро-

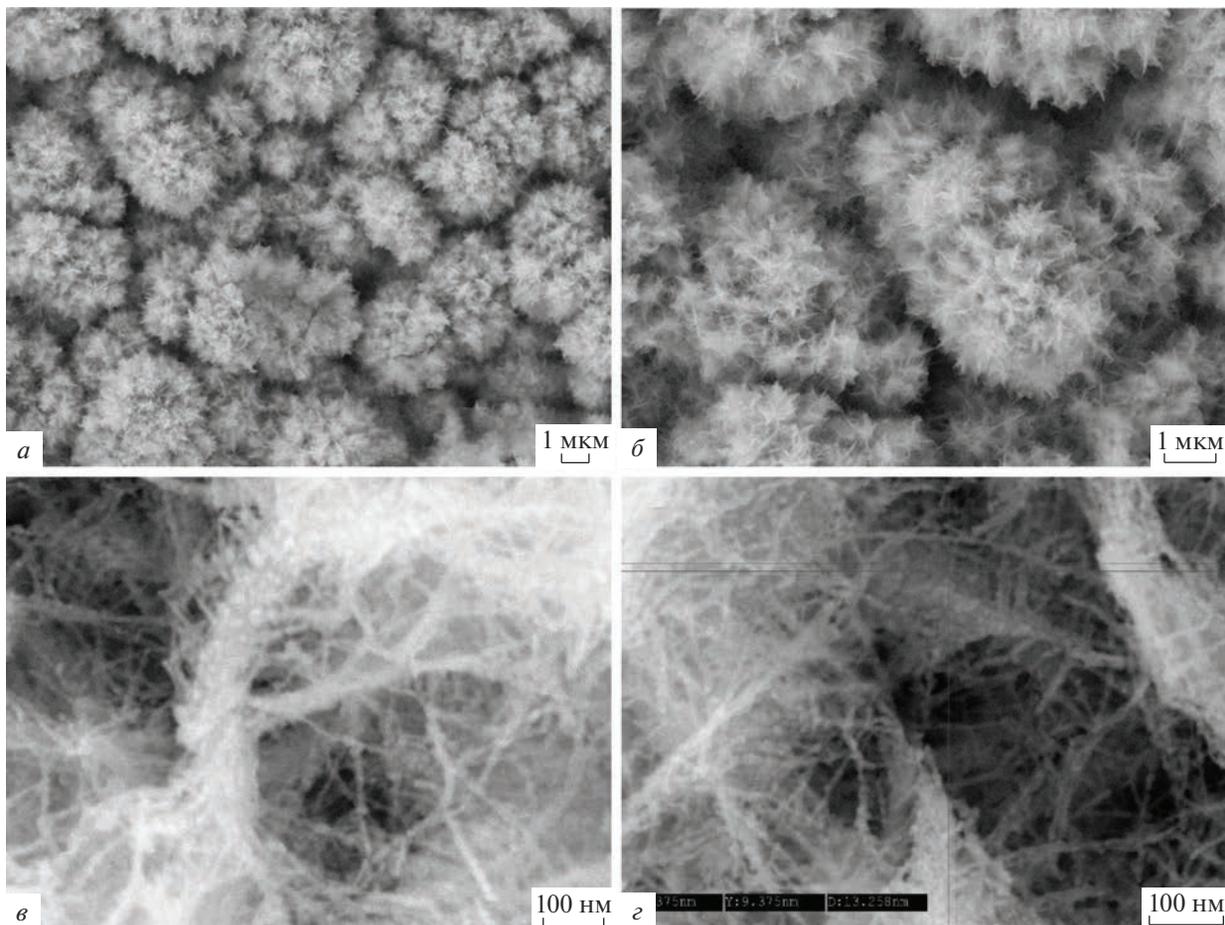


Рис. 4. Микрофотографии поверхности пленок сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями.

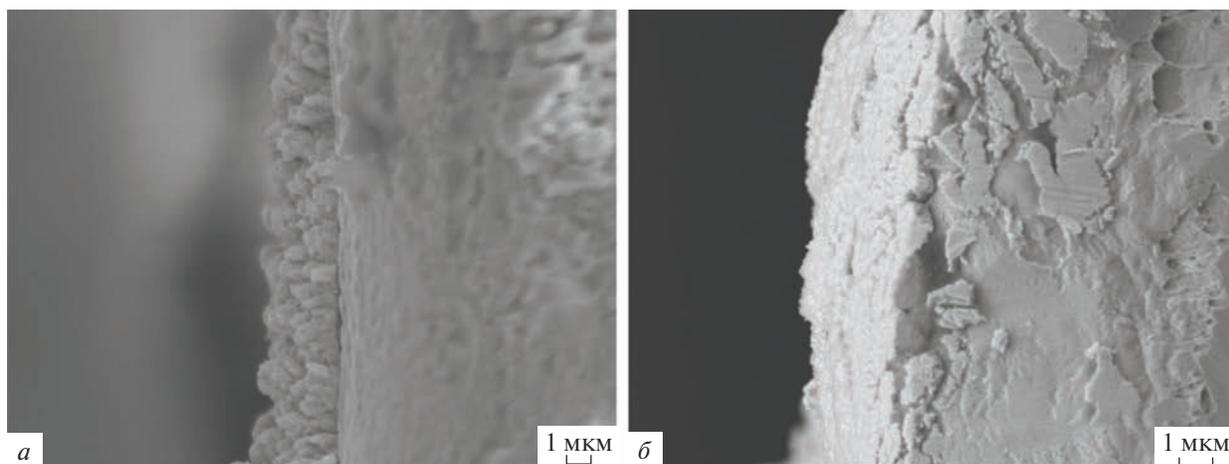
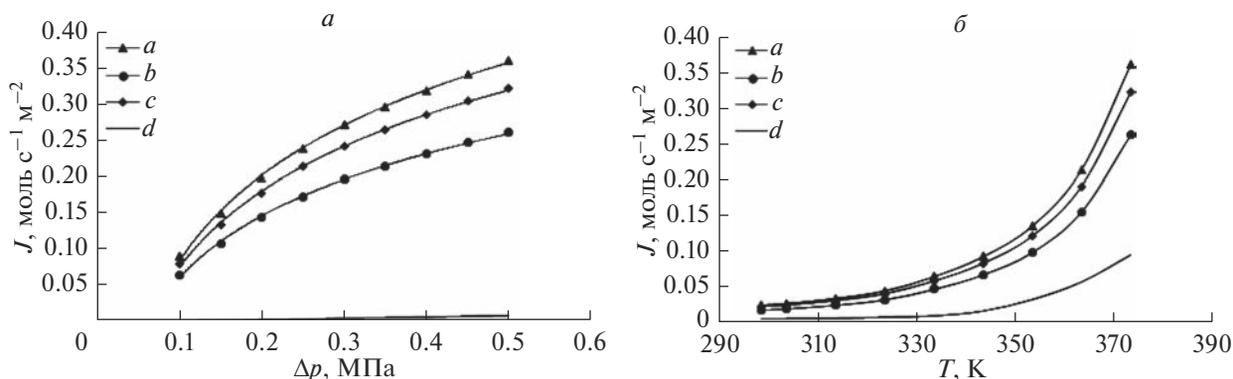


Рис. 5. Микрофотографии срезов пленок сплава Pd60%Cu40%, модифицированных классической палладиевой чернью (а) и нанонитями (б).

да через металлы может быть описан уравнением Ричардсона типа:

$$P = k(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)},$$

где  $P$  – водородопроницаемость мембраны,  $k$  – коэффициент пропорциональности,  $p_1$  и  $p_2$  – парциальные давления водорода в пред- и замембранном пространстве. Однако, экспериментальные данные часто отклоняются от этой зависимости, вслед-



**Рис. 6.** а) Зависимость плотности потока водорода от избыточного давления на входной стороне мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями с обеих (а), входной (б) и выходной (с) сторон и без покрытия (д). б) Температурная зависимость плотности потока водорода через мембраны сплава Pd60%Cu40%, модифицированные нанонитями с обеих (а), входной (б) и выходной (с) сторон и без покрытия (д).

ствии чего были выведены следующие уравнения для двух крайних случаев лимитирования [58]:

1. Лимитирование транспорта водорода диффузией:

$$P = \frac{Dk_S\sqrt{K_p}}{\delta}(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}),$$

где  $D$  – коэффициент диффузии водорода в металле,  $k_S$  – коэффициент растворимости атомарного водорода в металле,  $K_p$  – константа равновесия,  $\delta$  – толщина мембраны.

2. Лимитирование транспорта водорода поверхностными процессами (в частности диссоциацией/рекомбинацией):

$$P = \frac{k_d}{2}(p_1 - p_2),$$

где  $k_d$  – константа скорости диссоциации.

В общем случае уравнение имеет вид:

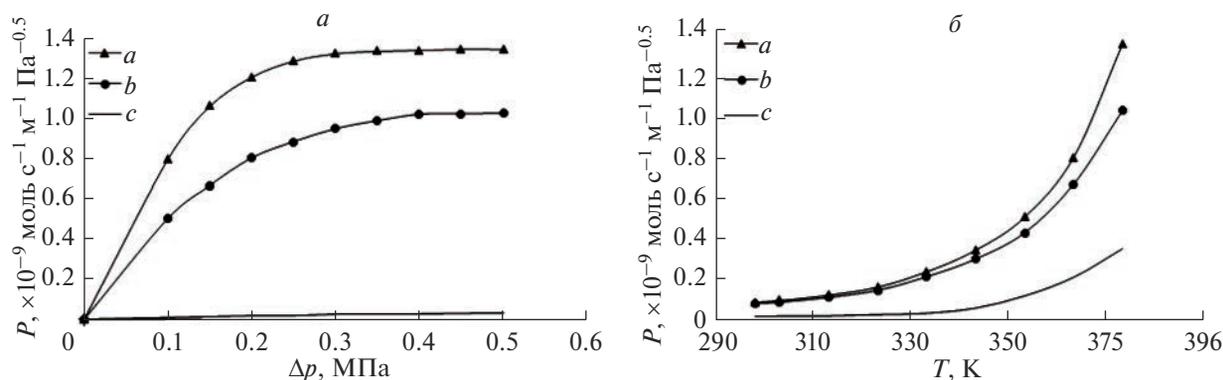
$$P = k(p_1^n - p_2^n),$$

где  $n$  – показатель степени в пределах от 0.5 до 1.

Для наглядного определения лимитирующей стадии переноса водорода через разработанные мембраны были проведены измерения в диапазоне давлений от 0.1 до 0.5 МПа при температуре 100°C. При выбранной температуре наиболее очевидным представляется влияние поверхностных процессов на транспорт водорода. Как видно из рис. 6а, данные, полученные для пленок сплава Pd60%Cu40%, хорошо аппроксимируются уравнением первого порядка (показатель степени  $n \approx 1$ ). Такой результат позволяет говорить о полном лимитировании процесса переноса водорода через мембрану поверхностными стадиями. Для определения степени вклада диссоциативной адсорбции и/или рекомбинативной десорбции также были исследованы мембраны, модифициро-

ванные нанонитями с входной, выходной и обеих сторон. Мембрана, модифицированная со входной стороны, отличалась показателем  $n = 0.97$  в то время, как мембрана, модифицированная с выходной стороны, имела  $n = 0.78$ . Во время испытаний мембраны, модифицированной с обеих сторон, были получены значения  $n$ , равные 0.76. Положительный эффект от нанесения модифицирующего слоя может быть достигнут только в случае лимитирования переноса водорода поверхностными процессами и отсутствия влияния скорости диффузии. Как известно, такое возможно для адсорбции водорода на стороне подачи только при высоких температурах, когда коэффициент “прилипания” водорода будет низким, или низких температурах, когда десорбция на стороне пермеата влияет на скорость проникновения водорода. Из полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, о том, что стадия рекомбинативной десорбции оказывает гораздо большее влияние на лимитирование процесса, нежели диссоциативная адсорбция. Однако, максимальный эффект снижения поверхностных ограничений был продемонстрирован при модификации обеих сторон мембраны, обеспечив переход к режиму сочетания двух ограничивающих стадий.

Полученные результаты также были подтверждены испытаниями разработанных мембран в условиях изменения температур от 25 до 100°C. Как видно из рис. 6б, наивысшими значениями плотности потока обладали мембраны с модифицирующим слоем, нанесенным на обе поверхности, до 0.36 моль  $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$  при 100°C. Полученные значения плотности потока оказались до 1.13 раза выше, чем для мембран, модифицированных только с выходной стороны (0.32 моль  $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$ ), и до 1.38 раза выше, чем для мембран, модифицированных только с входной стороны (0.26 моль  $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$ ).



**Рис. 7.** а) Зависимость водородопроницаемости от избыточного давления на входной стороне для мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями (а) и классической чернью (б), и без покрытия (с). б) Температурная зависимость водородопроницаемости для мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями (а) и классической чернью (б), и без покрытия (с).

Для мембран с модификатором, нанесенным на обе стороны, плотности потока увеличивалась в 3.8 раза относительно мембран без покрытия. Достижение полученных результатов оказалось возможным благодаря активации поверхности мембран сплава Pd60%Cu40% с помощью модификаторов, поскольку именно в выбранном температурном диапазоне транспорт водорода лимитируется поверхностными процессами, а следовательно, состояние поверхности оказывает значительное влияние.

В рамках исследования также были получены графики, отражающие зависимость водородопроницаемости разработанных мембран сплава Pd60%Cu40% без покрытия и модифицированных классической чернью и нанонитями от температуры и избыточного давления. Из рис. 7 видно, что наивысшие значения проницаемости продемонстрировали мембраны, модифицированные нанонитями, которые в числовом эквиваленте составили до  $1.33 \times 10^{-9}$  моль  $\text{с}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ Па}^{-0.5}$  при  $100^\circ\text{C}$  и давлении 0.5 МПа. Полученные значения проницаемости оказались до 1.3 раза выше относительно мембран, модифицированных классической чернью (до  $1.01 \times 10^{-9}$  моль  $\text{с}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ Па}^{-0.5}$ ). Проницаемость модифицированных слоев из нанонитей оказалась почти в 4 раза выше, чем для мембран без покрытия. Вероятно, полученные результаты могут быть обусловлены как увеличением шероховатости поверхности мембран, так и увеличением каталитических активных центров. Последний эффект особенно заметен по результатам проницаемости водорода, полученным для мембран, модифицированных двумя различными типами покрытий, максимально схожей степени развитости.

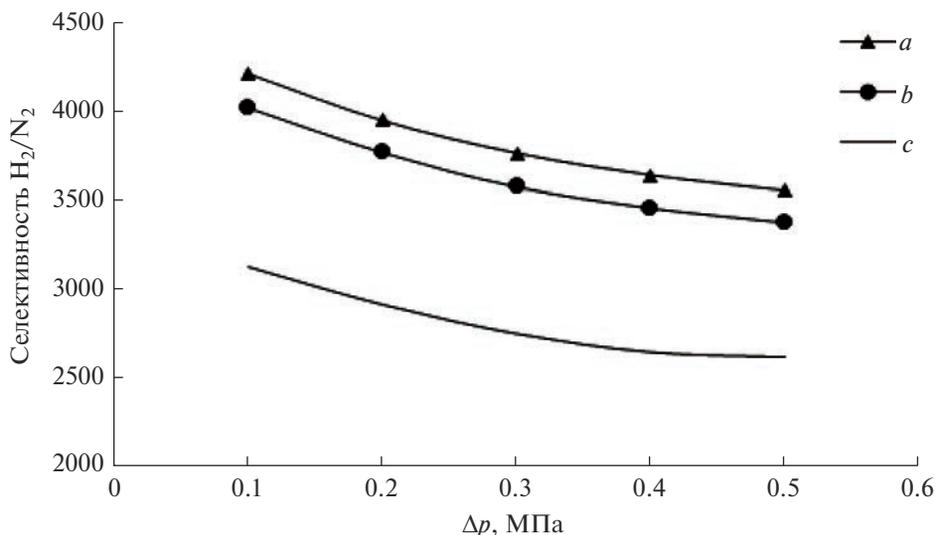
Ещё одним важным параметром при разработке эффективных высокопроизводительных мембран является их селективность. В рамках прове-

денного эксперимента селективность разработанных мембран сплава Pd60%Cu40%, без покрытия и модифицированных классической чернью и нанонитями, исследовалась через соотношение проходящих потоков  $\text{H}_2$  к  $\text{N}_2$  в условиях перепада давлений в предмембранном пространстве в диапазоне 0.1–0.5 МПа. Из представленных на рис. 8 данных, можно заметить, что все разработанные мембраны обладали достаточно высокой и весьма близкой селективностью. При этом наибольшие значения параметра удалось зафиксировать для мембран, модифицированных нанонитями, до 3552 при избыточном давлении 0.5 МПа. Эксперимент по селективности представлял из себя полный цикл, в котором давление сначала поднималось, а затем снижалось к исходному значению. В результате такого эксперимента, несмотря на незначительный спад селективности, гистерезисной зависимости не было обнаружено. Это позволяет говорить о способности разработанных мембранных материалов выдерживать перепады давления, сохраняя при этом свои основные свойства. Результаты проведенного эксперимента также позволяют говорить об отсутствии дефектов в разработанных мембранах.

Для оценки эффективности работы разработанных мембран по основным параметрам был проведен сравнительный анализ результатов, полученных в настоящем исследовании, с данными из литературных источников и представлен в табл. 1. Следует обратить внимание на то, что в мировой литературе на сегодняшний день присутствует довольно малое количество работ со стабильными и воспроизводимыми результатами по низкотемпературной проницаемости водорода через палладий и его сплавы. Существующие же работы сильно разнятся в получаемых данных и в большинстве своем не исследуют области температур ниже  $100^\circ\text{C}$ . Согласно данным, приве-

Таблица 1. Параметры проницаемости и селективности мембран на основе палладия и его сплавов

Мембрана	Подложка	Толщина, мкм	$J$ , моль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$	$P$ , $10^{-9}$ моль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-1} \text{Па}^{-0.5}$	Температура, К	$\Delta p$ , МПа	Селективность $\text{H}_2/\text{N}_2$	Источник
Pd	YSZ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5	0.205	0.17	423	0.4	350	[59]
Pd	Кремний	8	0.5	1.39	373	0.1	5700 ( $\text{He}/\text{N}_2$ )	[60]
Pd77Ag23	–	100	0.049	1.7	373	0.1	–	[61]
Pd80%Ag20%	Пористый алюминий	3.2	0.31	0.24	373	0.2	347	[62]
Pd77%Ag23%	–	84	0.09	1.11	473	0.5	–	[63]
Pd66%Cu34%	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4	0.06	0.043	373	0.35	5000	[64]
Pd47%Cu53%	$\text{N}_3$ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$ )	3.5	0.06	0.031	373	0.5	100	[65]
Нанонити/Pd60%Cu40%	–	25	0.36	1.33	373	0.5	3552	Эта работа
Классическая чернь/ Pd66%Cu34%	–	25	0.27	1.01	373	0.5	3371	Эта работа
Pd66%Cu34%	–	25	0.09	0.34	373	0.5	2619	Эта работа



**Рис. 8.** Зависимость селективности  $H_2/N_2$  от избыточного давления на входной стороне для мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями (a) и классической чернью (b), и без покрытия (c).

денным в табл. 1, можно отметить, что разработанные мембранные материалы на основе сплава Pd60%Cu40% обладали достаточно высокими показателями проницаемости и селективности, не уступающими большинству аналогов.

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе проведено комплексное исследование тонких модифицированных мембран сплава Pd60%Cu40%. В качестве поверхностных модификаторов использовали классическую палладиевую чернь и нитевидные частицы, полученные по авторской методике. Поверхностная модификация разработанных металлических пленок позволила достичь высоких показателей плотности потока и водородопроницаемости при низких температурах (25–100°C). В выбранном температурном диапазоне модификация поверхности имеет значительное влияние, поскольку именно в нем процесс переноса водорода лимитируется диссоциативно-ассоциативными стадиями. Показано, что нанесение модифицирующего слоя на поверхность разработанных мембран сплава Pd60%Cu40% способно существенно снизить поверхностные ограничения, осуществляя переход к диффузионно-ограниченному режиму (показатель степени  $n = 0.76$ ). Зафиксировано значительное увеличение плотности проникающего потока водорода (до  $0.36 \text{ моль с}^{-1} \text{ м}^{-2}$  при 100°C) и водородопроницаемости (до  $1.33 \times 10^{-9} \text{ моль с}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ Па}^{-0.5}$  при 100°C и давлении 0.5 МПа) для мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями. Полученные значения проницаемости оказались почти в 4 раза выше относительно немодифицированных мембран. Показаны высо-

кие значения селективности  $H_2/N_2$  (до 3552) и отсутствие существенных дефектов для разработанных модифицированных мембранных материалов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-72-00045, <https://rscf.ru/project/21-72-00045/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 627. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
2. *Apel P.Y., Velizarov S., Volkov A.V. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2022. V. 4. P. 69. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020032>
3. *Mironova E.Y., Ermilova M.M., Orekhova N.V. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 246. <https://doi.org/10.1134/S251775161904005X>
4. *Stenina I., Yaroslavtsev A.* // Processes. 2023. V. 11. № 56. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>
5. *Petriev I.S., Lutsenko I.S., Pushankina P.D. et al.* // Russ. Phys. J. 2022 V. 65. P. 312. <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02637-x>
6. *Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2023. V. 5. P. 69. <https://doi.org/10.1134/S2517751623020038>
7. *Gallucci F., Fernandez E., Corengia P. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2013. V. 92. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.008>
8. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 13310. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.205>

9. *Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 45.  
<https://doi.org/10.1134/S2517751619020021>
10. *Lytikina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et al.* // Pet. Chem. 2017. V. 57. P. 1219.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544117130072>
11. *Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Yaroslavtsev A.B.* // Processes. 2022. V. 10. № 2060.  
<https://doi.org/10.3390/pr10102060>
12. *El-Shafie M., Kambra S., Hayakawa Y.* // S. Afr. J. Chem. Eng. 2021. V. 35. P. 118.  
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.09.005>
13. *Prikhno I.A., Safronova E.Y., Stenina I.A. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 265.  
<https://doi.org/10.1134/S2517751620040095>
14. *Petrev I., Pushankina P., Shostak N. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 228.  
<https://doi.org/10.3390/ijms23010228>
15. *Ryu S., Badakhsh A., Oh J.G. et al.* // Membranes. 2023. V. 13. № 23.  
<https://doi.org/10.3390/membranes13010023>
16. *Fasolin S., Barison S., Agresti F. et al.* // Membranes. 2022. V. 12. № 722.  
<https://doi.org/10.3390/membranes12070722>
17. *Yin Z., Yang Z., Du M. et al.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 654. № 120572.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120572>
18. *Petrev I.S., Pushankina P.D., Lutsenko I.S. et al.* // Doklady Physics. 2021. V. 66. P. 209.  
<https://doi.org/10.1134/S1028335821080061>
19. *Nam S.-E., Lee K.-H.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 192. P. 177.  
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00499-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00499-9)
20. *Nam S.-E., Lee K.-H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 100.  
<https://doi.org/10.1021/ie040025x>
21. *Islam M.S., Rahman M.M., Ilias S.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. V. 37. P. 3477.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.024>
22. *Kim D.-W., Park Y.J., Moon J.-W.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 3036.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.11.126>
23. *Bosko M.L., Fontana A.D., Tarditi A. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 15572.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.082>
24. *Zhu K., Li X., Zhang Y. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2022. V. 47. P. 6734.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.021>
25. *Alrashed F.S., Paglieri S.N., Alismail Z.S. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 21939.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.020>
26. *Sazali N.* // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2020. V. 107. P. 2465.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-020-05196-y>
27. *Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A. et al.* // Chem. Eng. Process: Process Intensif. 2017. V. 121. P. 24.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.021>
28. *Wei W., Liu L.C., Gong H.R. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2019, 159, 440–447.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.12.037>
29. *Zhao C., Goldbach A., Xu H.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 542. P. 60.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.049>
30. *Ievlev V.M., Soltsev K.A., Vasiliev A.L. et al.* // Processes. 2022. V. 10. № 2632.  
<https://doi.org/10.3390/pr10122632>
31. *Moon D.-K., Han Y.-J., Bang G. et al.* // Korean J. Chem. Eng. 2019. V. 36. P. 563.  
<https://doi.org/10.1007/s11814-019-0237-7>
32. *Howard B.H., Killmeyer, R.P., Rothenberger K.S. et al.* // J. Membr. Sci. 2004. V. 241. P. 207.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.031>
33. *Nayebossadri S., Speight J., Book D.* // J. Membr. Sci. 2014. V. 451. P. 216.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.002>
34. *Martin M.H., Galipaud J., Tranchot A. et al.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 90. P. 615.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.140>
35. *Yuan L., Goldbach A., Xu H.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 37. P. 10952.  
<https://doi.org/10.1021/jp073807n>
36. *Gao M.C., Ouyang L., Doğan Ö.N.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 574. P. 368.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.126>
37. *Yuan L., Goldbach A., Xu H.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 12692.  
<https://doi.org/10.1021/jp8049119>
38. *Opalka S.M., Huang W., Wang D. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 583.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.130>
39. *Shinoda Y., Takeuchi M., Dezawa N. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 36291.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.127>
40. *Roa F., Block M.J., Way J.D.* // Desalination. 2002. V. 147. P. 411.  
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00636-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00636-7)
41. *Petrev I., Pushankina P., Bolotin S. et al.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 620. № 118894.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118894>
42. *Kudashova D.S., Falina I.V., Kononenko N.A. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2023. V. 5. P. 18.  
<https://doi.org/10.1134/S2517751623010043>
43. *Yaroslavtsev A.B.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 39–40. P. 2935–2940.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.025>
44. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V.* // Pure and Applied Chemistry. 2020. V. 92. № 7. P. 1147–1157.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1208>
45. *Voropaeva E.Y., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1677.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023608110016>
46. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Voropaeva E.Yu. et al.* // Polymers for Advanced Technologies. 2009. V. 20. № 6. P. 566–570.  
<https://doi.org/10.1002/pat.1384>
47. *Golubenko D.V., Karavanova Y.A., Melnikov S.S. et al.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 777–784.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.024>
48. *Safronova E.Y., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 13.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610010031>

49. *Vielstich W.* Brennstoffelemente. Moderne Verfahren zur elektrochemischen Energiegewinnung, Verlag Chemie, Weinheim 1965.
50. *Petriev I., Pushankina P., Lutsenko I. et al.* // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 2081. <https://doi.org/10.3390/nano10102081>
51. *Petriev I., Pushankina P., Glazkova Y. et al.* // *Coatings*. 2023. V. 13. P. 621. <https://doi.org/10.3390/coatings13030621>
52. *Basov A., Dzhimak S., Sokolov M. et al.* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 1164. <https://doi.org/10.3390/nano12071164>
53. *Pushankina P., Baryshev M., Petrieв I.* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 4178. <https://doi.org/10.3390/nano12234178>
54. *Petrieв I.S., Pushankina P.D., Lutsenko I.S. et al.* // *Tech. Phys. Lett.* 2021. V. 47. P. 803. <https://doi.org/10.1134/S1063785021080216>
55. *Xiong Y., Ye W., Chen W. et al.* // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 5800. <https://doi.org/10.1039/C6RA25900F>
56. *Wang L., Zhai J.-J., Jiang K. et al.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2015. V. 40. P. 1726. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.128>
57. *Ward T.L., Dao T.* // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 153. P. 211. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00256-7)
58. *Baychtok Y.K., Sokolinsky Y.A., Ayzenbud M.B.* // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 50. P. 1543.
59. *Pacheco Tanaka D.A., Llosa Tanco M.A., Okazaki J. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 320. P. 436. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.044>
60. *Nomura M., Ono K., Gopalakrishnan S. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 251. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.11.008>
61. *Itoh N., Xu W.-C.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 107. P. 83. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85117-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85117-8)
62. *Okazaki J., Pacheco Tanaka D.A., Llosa Tanco M.A. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 282. P. 370. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.042>
63. *Santucci A., Borgognoni F., Vadrucchi M. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 444. P. 378. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.058>
64. *Pan X., Kilgus M., Goldbach A.* // *Catal. Today*. 2005. V. 104. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.049>
65. *Zhao C., Goldbach A., Xu H.* // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 542. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.049>

## Investigation of Low-Temperature Hydrogen Permeability of Surface Modified Pd–Cu Membranes

I. S. Petrieв<sup>1, 2, \*</sup>, P. D. Pushankina<sup>1</sup>, and G. A. Andreev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kuban state university, Krasnodar, 350040 Russia*

<sup>2</sup>*Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of The Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

\**e-mail: petrieв\_iliya@mail.ru*

The Pd60%Cu40% membranes were modified with nanostructured coatings to intensify low-temperature (25–100°C) hydrogen transport. Classical palladium black and filamentous particles were applied as surface modifiers by electrodeposition. The experiment results confirmed significant reducing of surface limitations by modifying layer application on both surfaces of the developed membranes of the Pd60%Cu40% alloy. The study of the developed membranes in the low-temperature hydrogen transport processes demonstrated high and stable flux up to 0.36 mmol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, as well as high hydrogen permeability up to 1.33 × 10<sup>-9</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-0.5</sup>. In numerical terms, the values of the membranes of the Pd60%Cu40% alloy modified with nanofilaments were up to 1.3 and 3.9 times higher compared to membranes modified with classical black and uncoated ones, respectively. The developed Pd60%Cu40% membranes also demonstrated a high level of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity – up to 3552. The strategy of surface modification of palladium-based membranes can shed new light on the development and manufacturing of high-performance and selective membranes for ultrapure hydrogen evolution devices.

**Keywords:** palladium-containing membranes, surface modification, nanostructured surface, hydrogen carriers, hydrogen permeability

УДК 544.6

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРООСМОСА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. Д. Ю. Бутыльский<sup>а</sup>, С. А. Мареев<sup>а</sup>, И. И. Рыжков<sup>б, в</sup>, М. Х. Уртенев<sup>а</sup>,  
П. Ю. Апель<sup>д</sup>, В. В. Никоненко<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

<sup>б</sup>Институт вычислительного моделирования СО РАН, Академгородок, 50-44, Красноярск, 660036 Россия

<sup>в</sup>Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>д</sup>Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, 141980 Россия

\*e-mail: v\_nikonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Представлены результаты теоретического анализа влияния электроосмотического потока на электромиграционный и конвективный перенос конкурирующих ионов, разделяемых электробаромембранным методом. Разделяемые ионы одного знака заряда движутся в электрическом поле через поры трековой мембраны к соответствующему электроду, при этом за счет перепада давления на мембране создается соразмерный встречный конвективный поток. Упрощенная модель, основанная на уравнении конвективной электродиффузии и Хагена–Пуазейля, позволяет анализировать экспериментальные данные, используя только эффективные числа переноса ионов в мембране в качестве подгоночных параметров. С использованием 2D математической модели, описываемой системой уравнений Нернста–Планка, Навье–Стокса и Пуассона показано, что электроосмотический поток может быть причиной превышения эффективных чисел переноса конкурирующих ионов над их значениями в растворе, даже если эти ионы являются коионами для мембраны.

**Ключевые слова:** электробаромембранный метод, высокоселективное разделение, разделение ионов, электроосмос, наночистота мембрана, трековая мембрана

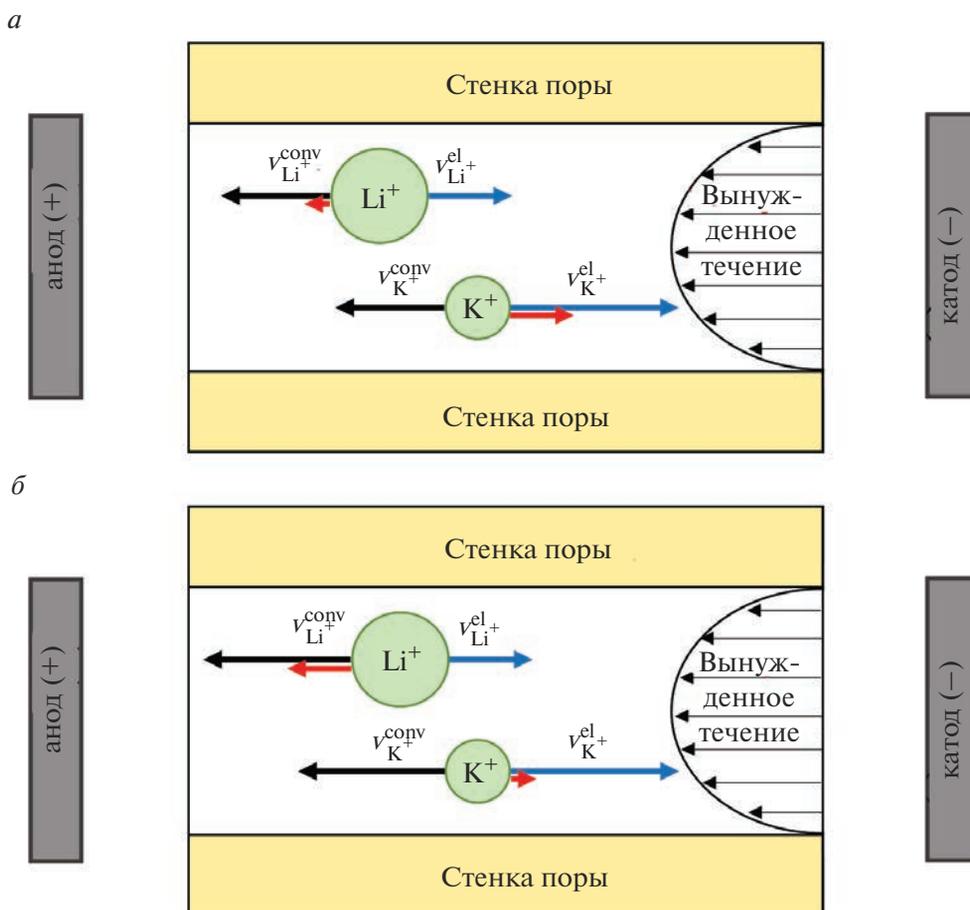
**DOI:** 10.31857/S2218117223050024, **EDN:** YISPKZ

### ВВЕДЕНИЕ

Мембраны для нанофильтрации (НФ) применяются во многих областях науки и промышленности как в баромембранных, так и в электробаромембранных процессах [1–5]. Высокий интерес к ним обусловлен возможностью разделения одно- и многовалентных ионов, чего невозможно достичь в баромембранных процессах с использованием других мембран, имеющих меньший (обратноосмотические, ОО, мембраны) или больший размер пор (мембраны для ультра-, УФ, и микрофильтрации, МФ). НФ мембраны применяются для отделения амфолитов [6, 7], извлечения нутриентов [8, 9], селективного разделения катионов [10, 11] и анионов [12, 13]. НФ мембраны с узкими порами (0.7–1 нм) позволяют достичь одновременно высоких потоков ионов и высокой селективности разделения [3, 5]. НФ

мембраны с широкими порами, а также УФ мембраны с узкими порами используют для предотвращения отравления ионообменных мембран (ИОМ) крупными органическими молекулами [14, 15].

Особую область применения НФ и УФ мембраны нашли в технологии гибридного электробаромембранного (ЭБМ) разделения, когда для извлечения ионов из водных растворов применяются одновременно две движущие силы: электрическое поле и поле давления [16–18]. Это позволяет высокоселективно разделять ионы одного знака заряда. Для разделения используются трековые мембраны с диаметром пор  $35 \pm 3$  нм [19, 20] или с диаметром пор 400 нм [21], которые можно классифицировать как УФ (диаметр пор 10–100 нм) и микрофильтрационные, МФ, мембраны (диаметр пор >100 нм) [22] соответственно. Мембра-



**Рис. 1.** Схематическое изображение разделения ионов ЭБМ методом. Миграция, конвекция и результирующие скорости показаны черной, синей и красной стрелками соответственно. (а) электромиграция преобладает над конвекцией,  $\text{K}^+$  извлекается из исходного раствора; (б) конвекция преобладает над электромиграцией, из исходного раствора извлекается  $\text{Li}^+$ .

на должна быть проницаема для всех разделяемых ионов и не создавать для них стерических затруднений. Разделяемые ионы движутся во внешнем электрическом поле через поры мембраны к соответствующим электродам. При этом встречный конвективный поток, создаваемый перепадом давления на мембране, снижает скорость обоих конкурирующих ионов. Можно подобрать такое давление, при котором поток наименее подвижного иона, например, иона  $\text{Li}^+$ , будет нулевым или отрицательным. Тогда из исходного раствора в принимающий будет переходить только более подвижный ион, например, ион  $\text{K}^+$  (рис. 1а). Однако, когда конвективный поток достаточно велик, поток этого иона можно снизить до нуля; тогда из смешанного перерабатываемого раствора будет извлекаться самый медленный ион (рис. 1б).

Метод успешно применялся для выделения из водных растворов ценных компонентов, таких

как ионы  $\text{Li}^+$  в присутствии других однозарядных ионов ( $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ ) [16, 19, 21] или даже многозарядных ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ) [23], а также для извлечения частиц слабых электролитов [20, 24], например, ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  из растворов, содержащих также ионы  $\text{Cl}^-$ .

В недавних работах было показано, что коэффициент селективной проницаемости ионов  $\text{Li}^+$  при его отделении от  $\text{K}^+$  может варьироваться от 59 [19] до 150 [21, 25]. При разделении ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  коэффициент селективной проницаемости может достигать 30 [21]. В оптимальных условиях поток лития через мембрану составляет около 0.5 моль/( $\text{м}^2$  ч) [26]. Анализ результатов показал, что с помощью ЭБМ метода с использованием трековых мембран можно добиваться высокой селективной проницаемости и потоков предпочтительно переносимых ионов по сравнению с другими мембранными методами [26].

Для математического описания механизма ЭБМ разделения и вкладов электромиграции, конвекции и диффузии верифицированы модели на основе системы уравнений Нернста–Планка [27–29], а также упрощенная модель на основе уравнений электродиффузии, материального баланса и уравнения Хагена–Пуазейля [19, 20]. В литературе для моделирования переноса через НФ мембраны также используются уравнения Кедем–Качальского [30], что позволяет оценивать гидродинамическую [31] и электроосмотическую проницаемость, удельную электропроводность [32] и др. Модель Шпиглера–Кедем–Качальского позволяет описать процессы выделения тяжелых металлов из растворов [33, 34], извлечения воды из солевых растворов [35], выделения аминокислот [36], красителей [37] и прочего [38, 39] с использованием НФ мембран.

Особенностью строения трековых мембран является наличие рыхлого слоя толщиной несколько нанометров, который окружает пору в мембране. Этот слой может возникать по двум основным причинам. Трековые мембраны получают путем травления облученного ионами полимера в щелочном растворе. Щелочной гидролиз происходит в слое ненулевой толщины [40]. В случае мембран с малыми порами, радиус которых меньше “гало” трека, образованного высокоэнергетичными электронами, к гидrolитической составляющей механизма образования этого слоя добавляется радиолитическая составляющая. Часть макромолекул рвется в результате процессов возбуждения и ионизации, вызываемых вторичными электронами. Учитывая размеры оболочки (“гало”) трека [41], естественно ожидать, что радиолитическая составляющая играет роль при радиусах пор менее 50 нм. Как при гидrolитической, так и при радиолитической деструкции ПЭТФ образуются концевые –ОН и –СООН группы. Последние легко диссоциируют в присутствии воды при  $pH > 4$ ; –ОН-группа диссоциирует только при очень высоких pH. Рыхлый слой обладает катионообменными свойствами, он набухает и его можно рассматривать как катионопроводящий гель. По-видимому, впервые наличие рыхлого слоя было постулировано в работах Березкина и соавт. [42, 43] для объяснения различия в величинах плотности заряда поверхности пор, полученных методами измерения потенциала течения и электронного спинового резонанса. Позже наличие такого слоя предполагалось в работах Déjardin et al. [44], Апеля и соавт. [45] и в других работах для количественной интерпретации величины потенциала течения. В недавней работе Нички и соавт. [46] влияние этого слоя на электропроводность и диффузионную проницаемость трековой мембраны описано с помощью микрорегетерогенной модели. Что касается

подтверждения существования этого слоя прямыми методами, Spohr [45] пишет, что после травления мембраны внутренняя поверхность пор имеет шероховатости, визуализируемые просвечивающей электронной микроскопией. По мнению автора [45], эти шероховатости обусловлены наличием рыхлого слоя.

Целью данной работы является расширение знаний о механизме разделения конкурирующих ионов ЭБМ методом с использованием НФ мембран. В работе представлены результаты математического моделирования переноса ионов и течения жидкости в порах мембраны, рыхлом ионообменном слое и в диффузионных слоях, которые описываются системой уравнений Нернста–Планка, Навье–Стокса и Пуассона.

## ТЕОРИЯ

Поры на поверхности трековой мембраны распределены неравномерно, что в значительной степени затрудняет математическое описание процессов, протекающих в такой системе (рис. 2а). С целью упрощения исследуемого объекта при построении геометрии модели использовались следующие приближения: во-первых, предполагается равномерное, ромбовидное, распределение пор на поверхности мембраны (рис. 2б); во-вторых, предполагается, что участок поверхности мембраны вокруг поры может быть представлен как окружность, в центре которой располагается устье поры. Рассмотрим элементарную ячейку системы, состоящую из единичной поры, представленной в виде цилиндра радиусом  $r_1$  и толщиной  $L$ , с двумя прилегающими к ней диффузионными слоями раствора, также представленные в виде цилиндров радиусом  $r_2$  и толщиной  $\delta$  (рис. 2в). Величина  $r_2$  зависит от пористости мембраны  $\gamma$ :

$r_2 = \sqrt{r_1^2 / \gamma}$ . Предполагая, что рассматриваемая система обладает симметрией относительно центральной оси, общей для всех трех цилиндров, перейдем к двумерному представлению геометрии (рис. 2г). На поверхности мембраны и стенок пор имеется рыхлый ионообменный слой толщиной  $l_g$ .

Перенос ионов, распределение потенциала и течение жидкости в порах мембраны, рыхлом слое и в диффузионных слоях описывается системой стационарных уравнений Нернста–Планка с конвективным членом (уравнение (1)) и материального баланса (уравнение (2)), Навье–Стокса (уравнение (3)) и Пуассона (уравнение (4)). Материал мембраны, включая рыхлый слой, предполагается гидродинамически непроницаемым, поэтому в нем скорость течения жидкости принимается равной нулю.

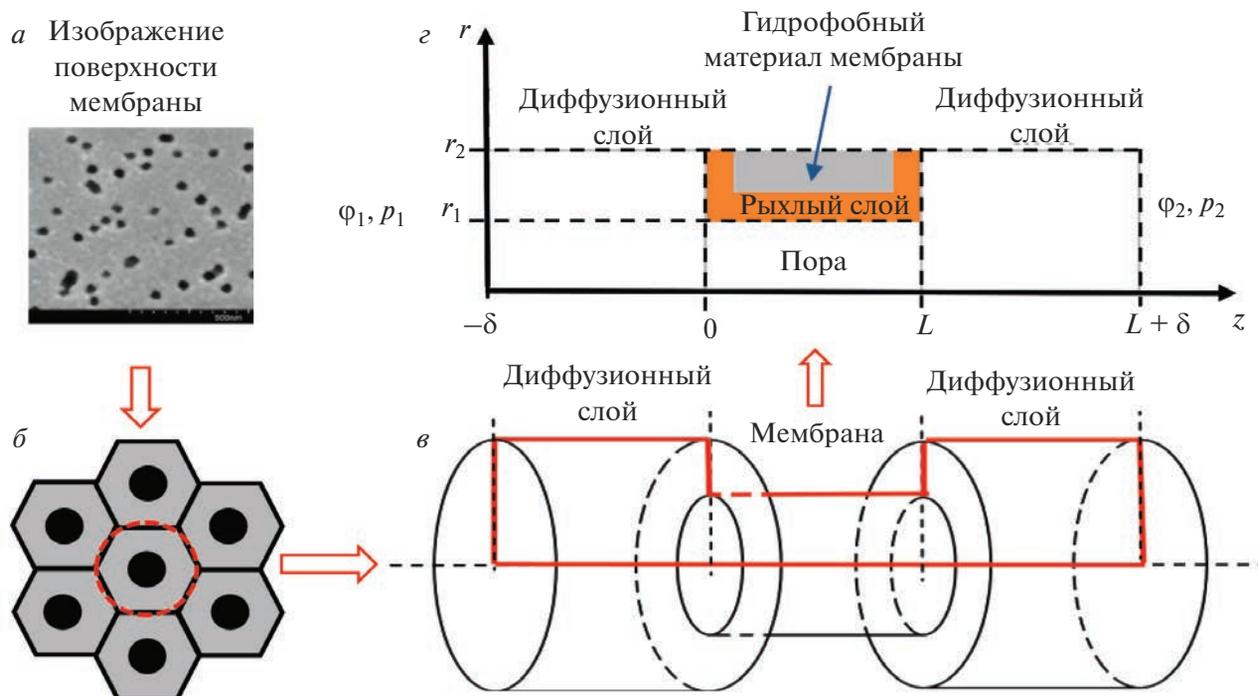


Рис. 2. Схематическое представление перехода от хаотичного расположения пор на поверхности реальной мембраны (а) к модельному ромбовидному расположению, симметричному трех (б) и двумерному (z) модельному представлению.

$$\vec{j}_k = -D_k \left( \nabla c_k - z_k c_k \frac{F}{RT} \vec{E} \right) + c_k \vec{v}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div}(\vec{j}_k), \quad (2)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} - \frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \vec{v}, \quad (3)$$

$$\nabla \vec{E} = \rho_v / \epsilon \epsilon_0, \quad (4)$$

где  $\vec{j}_k$ ,  $D_k$ ,  $c_k$ ,  $z_k$  – плотность потока, коэффициент диффузии, концентрация и заряд  $k$ -го иона ( $k = \text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) соответственно,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $\vec{E}$  – напряженность электрического поля,  $\vec{v}$  – скорость течения жидкости,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды,  $\rho_v$  – объемная плотность заряда,  $\nu$  – кинематическая вязкость жидкости.

Граничные условия:

На границе рыхлый слой/раствор задается условие непрерывности потоков ионов и скорость течения жидкости, обусловленная электроосмосом первого рода и рассчитываемая по уравнению Гельмгольца–Смолуховского (уравнение (5)):

$$v_r|_{z \in [0, L]} = 0, \quad v_z|_{z \in [0, L]} = v_{\text{EO}} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon_0 E_z}{\mu}, \quad (5)$$

где  $v_{\text{EO}}$  – скорость электроосмотического течения на поверхности поры мембраны,  $\zeta$  – дзета-потенциал у поверхности поры,  $\mu$  – динамическая вязкость жидкости.

На границе гидрофобного материала мембраны и рыхлого слоя (при  $z \in [l_g, L - l_g]$  и  $r \in [r_1 + l_g, r_2]$ ) выполняется условие непроницаемости для ионов и тока, то есть потоки ионов и градиент потенциала, нормальные к этой границе, равны нулю.

На нижней и верхней границах рассматриваемой системы (при  $r = 0$  и при  $r = r_2$ ) выполняется условие непроницаемости как для ионов и тока, так и для жидкости.

В объеме раствора (при  $z = -\delta$  и  $z = L + \delta$ ) задаются постоянные значения концентраций ионов,  $c_k^0$ , потенциала,  $\phi$ , и давления,  $p$  (рис. 2). В рыхлом слое задается постоянная концентрация фиксированных ионогенных групп ( $Q_g$ ).

Задача решается при условии, что средняя скорость течения жидкости в поре равна нулю (гидравлически непроницаемые камеры слева и справа от мембраны).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты, полученные при разделении катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$  с помощью трековой мембраны ТЕМ#811 со средним диаметром пор  $35 \pm 3$  нм [19], показывают, что потоки конкурирующих ионов хорошо описываются уравнением конвективной электродиффузии, учитывающим вклад электромиграции, диффузии и конвекции (обозначаются индексами *migr*, *dif* и *conv*, соответственно):

$$j_k = j_k^{\text{migr}} + j_k^{\text{dif}} + j_k^{\text{conv}} = \frac{\tilde{i}_k}{z_k F} + c_k v^{\text{conv}} \gamma, \quad (6)$$

где  $i$  – плотность тока ( $\text{А/м}^2$ ),  $\tilde{i}_k$ ,  $c_k$  и  $z_k$  – эффективное число переноса (безразмерное), концентрация (в моль/ $\text{м}^3$  перерабатываемого раствора) и зарядовое число  $k$ -го иона ( $k = \text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ),  $v^{\text{conv}}$  – средняя скорость конвекции ( $\text{м/с}$ ),  $\gamma$  – пористость поверхности.

Первое слагаемое в уравнении (6) описывает совместный вклад электромиграции и диффузии. Это учитывается в значении эффективного числа переноса,  $\tilde{i}_k$ , через мембрану, которое обозначает долю электрического заряда, переносимого ионом  $k$  под действием электрического тока и диффузии.

Второе слагаемое в уравнении (6) описывает вклад конвекции. Ее вклад не зависит от задаваемого тока, а определяется только концентрацией электролита в порах мембраны, пористостью мембраны и скоростью потока раствора электролита через мембрану. Скорость потока под давлением через пору диаметром  $d$  описывается уравнением Хагена–Пуазейля

$$v^{\text{conv}} = \frac{1}{32} \frac{\Delta P d^2}{\eta L}, \quad (7)$$

где  $\Delta P$  – перепад давления в камерах, расположенных по обе стороны от трековой мембраны,  $L$  – длина поры,  $\eta$  – вязкость воды.

Было установлено [19], что потоки ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$ , рассчитанные по уравнению (6) удовлетворительно соответствуют их экспериментальным значениям, если значения  $\tilde{i}_k$  взяты равными 0.65, 0.10 и 0.25 для ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cl}^-$  соответственно. Числа переноса катионов превосходят соответствующие значения, рассчитанные для питающего раствора в соответствии с уравнением:

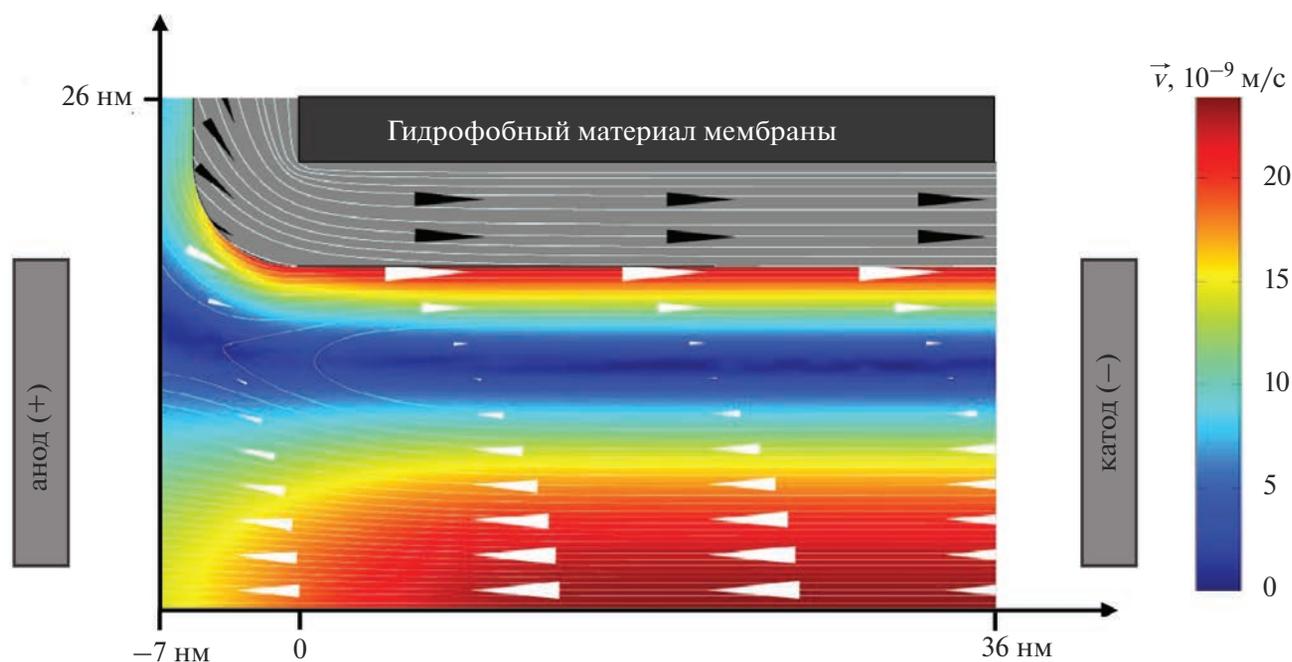
$$t_k = \frac{z_k^2 D_k c_k}{\sum_{j=1,2,3} z_j^2 D_j c_j}, \quad (8)$$

где  $t_k$  – число переноса иона  $k$  в растворе.

Для смешанного раствора 0.13 М  $\text{KCl}$  и 0.07 М  $\text{LiCl}$ , используемого как питающий раствор, значения чисел переноса ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cl}^-$  получены равными соответственно 0.43, 0.07 и 0.50. Увеличение чисел переноса катионов в порах мембраны, диаметр которых относительно велик ( $35 \pm 3$  нм) по сравнению с толщиной двойного электрического слоя, ранее объяснялось наличием катионообменного рыхлого слоя толщиной около 5 нм внутри протравленных треков пористой мембраны [19, 46].

Однако недавние результаты применения электробаромембранного метода для разделения анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (состав питающего раствора 0.05 М  $\text{NaCl}$  и 0.05 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) [20], когда использовался тот же образец трековой мембраны ТЕМ#811 с гидроксильными и карбоксильными группами в качестве функциональных [47], показали ту же тенденцию при сравнении теоретических и экспериментальных потоков. При подгонке зависимостей потоков  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  от перепада давления при постоянной плотности тока получены следующие числа переноса:  $\tilde{i}_{\text{Cl}^-} = 0.55$  и  $\tilde{i}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.39$ . В случае, когда обрабатывались экспериментальные зависимости потоков  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  от задаваемого тока при постоянном перепаде давления ( $\Delta P = 0.3$  бар), соответствующие числа переноса оказались равны 0.32 и 0.18. Значения чисел переноса конкурирующих ионов, усредненные по результатам этих двух экспериментов ( $\tilde{i}_{\text{Cl}^-} = 0.43$  и  $\tilde{i}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.28$ ), также, как и в случае разделения ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$ , существенно превышают числа переноса этих ионов в свободном растворе:  $t_{\text{Cl}^-} = 0.36$  и  $t_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.16$ . Таким образом, сумма эффективных чисел переноса конкурирующих ионов превышает их значения в растворе, даже если эти ионы являются коионами для мембраны. Этот результат является достаточно неожиданным, особенно если принять во внимание наличие катионообменного рыхлого слоя, прилегающего к стенкам пор мембраны ТЕМ#811: отрицательно заряженные стенки пор должны исключать анионы, а рыхлый слой обеспечивает дополнительный электромиграционный перенос катионов.

Применение модели, описываемой системой уравнений Нернста–Планка, Навье–Стокса и Пуассона, уравнения (1)–(4), позволяет оценить влияние заряженных стенок пор, катионообменного рыхлого слоя и электроосмотического скольжения раствора на потоки разделяемых ионов.



**Рис. 3.** Моделирование линий электрического тока и линий тока жидкости (белые линии) на участке цилиндрической поры трековой мембраны ТЕМ#811, расположенном вблизи устья. Белые стрелки показывают направление конвективного течения жидкости; черные стрелки показывают направление потока катионов в катионообменном рыхлом слое (этот слой показан серым фоном).

При наложении электрического поля в порах трековой мембраны ТЕМ#811 возникает электроосмотическое течение: катионы увлекают жидкость вдоль отрицательно заряженных стенок пор в направлении от анода к катоду. На рис. 3 показано распределение скоростей катионов в поре и в рыхлом катионообменном слое в условиях, когда приложено внешнее электрическое поле, а средняя скорость жидкости в перпендикулярном срезе поры равна нулю. Численное решение уравнений (1)–(4) с условием электроосмотического скольжения (5) и описанными граничными условиями получено с использованием программного обеспечения Comsol Multiphysics 5.5. Расчет сле-

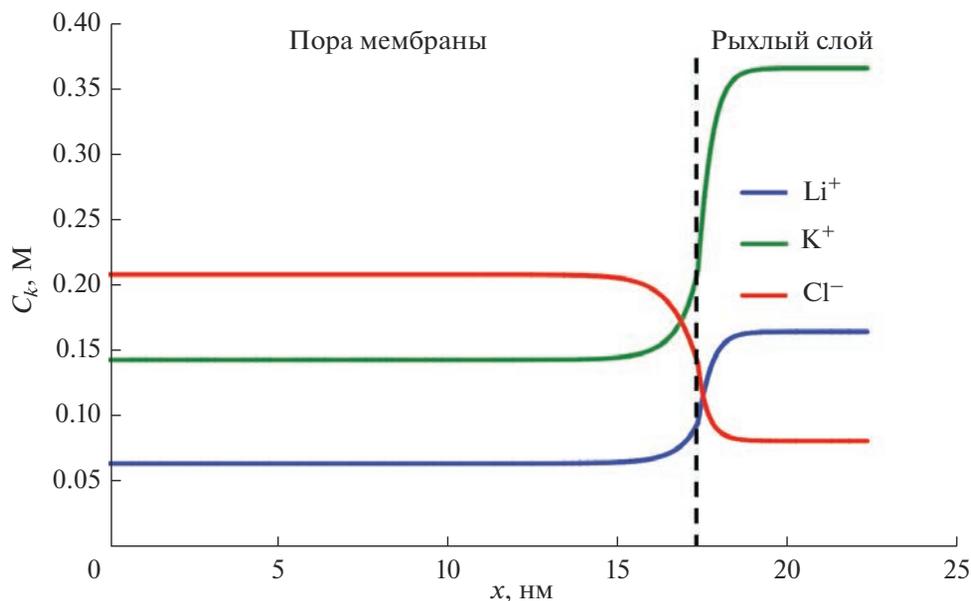
лан для входных параметров, представленных в табл. 1.

Для поддержания нулевого среднего конвективного потока жидкости в поре электроосмотический поток создает избыточное давление в катодной камере. Эта индуцированная разность давлений вызывает обратное течение в противоположном направлении (от катода к аноду) в центральной части поры (рис. 3).

Таким образом, электроосмотический поток должен усиливать электромиграционный перенос как катионов, так и анионов. Катионы накапливаются в основном вблизи стенок пор, где скорость конвекции, контролируемая электроосмосом, сонаправлена с их электромиграционным

**Таблица 1.** Входные параметры системы с трековой мембраной

$D_{Li^+}$ , м <sup>2</sup> /с	$D_{K^+}$ , м <sup>2</sup> /с	$D_{Cl^-}$ , м <sup>2</sup> /с	$r_1$ , нм	$l_g$ , нм	$L$ , мкм	$\delta$ , мкм	$\zeta$ , мВ	$\gamma$	$Q_g$ , М	$c_{Li^+}^1 = c_{Li^+}^2$ , М	$c_{K^+}^1 = c_{K^+}^2$ , М	$\Delta\phi$ , мкВ
$1.04 \times 10^{-9}$	$1.98 \times 10^{-9}$	$2.03 \times 10^{-9}$	18	5	1	0.1	-10	0.063	0.45	0.065	0.144	3



**Рис. 4.** Распределение концентраций катионов и анионов в поперечном сечении поры при  $z = L/2$ . Расчет с использованием уравнений (1)–(4).

переносом. Напротив, анионы концентрируются в основном в центре поры (рис. 4). Однако в этой части поры скорость направлена от катода к аноду, поэтому и для этих ионов оказывается, что вектор скорости конвекции сонаправлен с вектором скорости электромиграции.

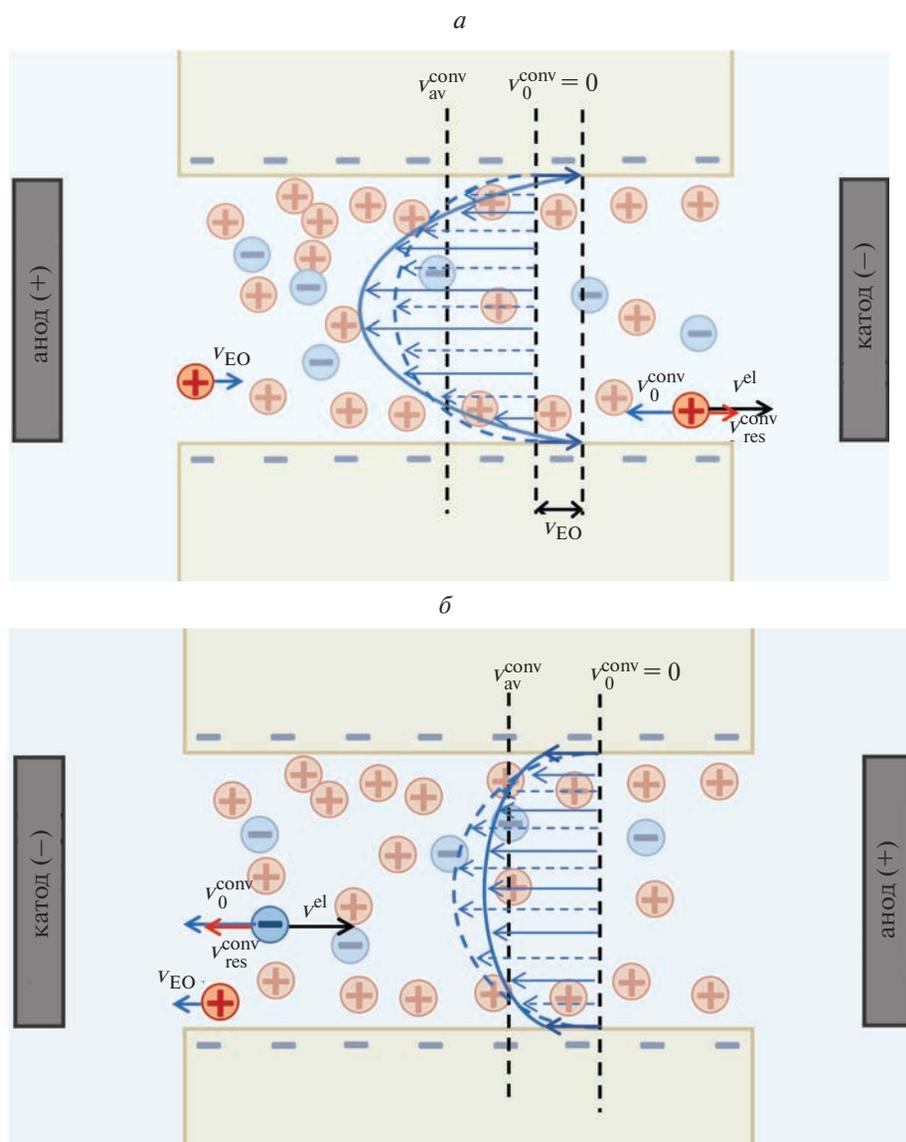
Если к трековой мембране прикладывают одновременно электрическое поле и перепад давления, эффект усиления электромиграции за счет электроосмоса сохраняется для катионов и анионов. Характер распределения конвективной скорости (форма профиля скорости вынужденной конвекции) не зависит от электроосмотического скольжения. Последнее лишь изменяет скорость течения жидкости у стенки поры. По отношению к скорости вынужденной конвекции этот сдвиг может быть отрицательным, когда катионы движутся в сторону, противоположную направлению их движения под действием конвекции (рис. 5а), или положительным, когда анионы движутся против вынужденной конвекции (рис. 5б). Результирующее течение представляет собой суперпозицию электроосмотического течения и Пуазейлевского течения, которое имело бы место в отсутствие электроосмоса. Вблизи поверхности скорость течения будет главным образом определяться электроосмосом, тогда как в центре — перепадом давления. При условии, что средняя скорость конвективного течения в поре одинакова при отсутствии и наличии электроосмоса, ско-

рость в центре поры при наличии электроосмоса может быть больше или меньше (по абсолютной величине) скорости при отсутствии электроосмоса, см. рис. 5а и 5б соответственно. В первом случае (рис. 5а), когда происходит разделение катионов, электроосмос увеличивает суммарный поток катионов от анода к катоду, так как катионы в основном концентрируются у стенок пор. Электроосмос усиливает поток электромиграции. Точно так же при разделении анионов (рис. 5б) электроосмос усиливает их суммарный поток.

Следует заметить, что суперпозиция течений, вызванных одновременным наличием градиентов давления и электрического потенциала, может наблюдаться и при диффузии ионов через заряженную мембрану, которая разделяет резервуары с различной концентрацией соли. В этом случае градиент давления обусловлен осмотическим перепадом давлений, а градиент потенциала — различными коэффициентами диффузии ионов в условиях отсутствия тока [48]. Осмотический поток Пуазейлевского типа взаимодействует с электроосмотическим потоком, вызывая изменения профиля скорости, аналогичные представленным на рис. 5б.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием численного расчета и теоретического анализа уравнений Нернста—Планка с конвективным членом, Навье—Стокса и Пуас-



**Рис. 5.** Схематическое изображение распределения конвективной скорости в случаях разделения катионов (а) и анионов (б), построенное на основе анализа уравнений (1)–(4). Штриховая и сплошная кривые – профили скорости в отсутствие и в присутствии электроосмоса, соответственно.  $v_0^{conv}$  обозначает скорость конвекции в отсутствие электроосмоса,  $v_{res}^{conv}$  – результирующая скорость конвекции в условиях имеющегося электроосмотического переноса,  $v_{EO}$ ; пунктирная секущая, отмеченная значком  $v_{res}^{conv}$ , показывает среднюю скорость в поре, одинаковую для случаев отсутствия и наличия электроосмоса. В обоих случаях эффект электроосмоса изменяет скорость конвекции таким образом, что увеличивает вклад электромиграции конкурирующих ионов.

сона, а также Гельмгольца–Смолуховского показано, что электроосмотический поток может увлекать разделяемые ионы в порах трековой мембраны и, таким образом, повышать кажущуюся скорость их миграции. Этот эффект приводит к увеличению эффективных чисел переноса конкурирующих ионов в порах мембраны, используемых в упрощенной модели, основан-

ной на уравнениях конвективной электродиффузии и уравнении Хагена–Пуазейля [19, 20]. При этом снижается перенос ионов, имеющих заряд, противоположный по знаку заряду разделяемых ионов, что увеличивает эффективность процесса разделения.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансово й поддержке Российского научного фонда № 19-19-00381, <https://rscf.ru/project/19-19-00381/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang C., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 74. P. 10954.
2. Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T. // Chinese J. Chem. Eng. 2017. V. 25. № 11. P. 1606.
3. Wang P., Wang M., Liu F., Ding S., Wang X., Du G., Liu J., Apel P., Kluth P., Trautmann C., Wang Y. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 569.
4. Humplik T., Lee J., O'Hern S.C., Fellman B.A., Baig M.A., Hassan S.F., Atieh M.A., Rahman F., Laoui T., Karnik R., Wang E.N. // Nanotechnology. 2011. V. 22. № 29. P. 292001.
5. Wen Q., Yan D., Liu F., Wang M., Ling Y., Wang P., Kluth P., Schauries D., Trautmann C., Apel P., Guo W., Xiao G., Liu J., Xue J., Wang Y. // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. № 32. P. 5796.
6. Beaulieu M., Perreault V., Mikhaylin S., Bazinet L. // Membranes (Basel). 2020. V. 10. № 6. P. 113.
7. He R., Girgih A.T., Rozoy E., Bazinet L., Ju X.-R., Aluko R.E. // Food Chem. 2016. V. 197. P. 1008.
8. Pismenskaya N., Tsygurina K., Nikonenko V. // Membranes (Basel). 2022. V. 12. № 5. P. 497.
9. Nir O., Sengpiel R., Wessling M. // Chem. Eng. J. 2018. V. 346. P. 640.
10. Kumar R., Liu C., Ha G.-S., Park Y.-K., Ali Khan M., Jang M., Kim S.-H., Amin M.A., Gacem A., Jeon B.-H. // Chem. Eng. J. 2022. V. 447. P. 137507.
11. Ge L., Wu B., Li Q., Wang Y., Yu D., Wu L., Pan J., Miao J., Xu T. // J. Memb. Sci. 2016. V. 498. P. 192.
12. Ballet G.T., Hafiane A., Dhahbi M. // J. Memb. Sci. 2007. V. 290. № 1–2. P. 164.
13. López J., Reig M., Licon E., Valderrama C., Gibert O., Cortina J.L. // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 290. P. 120914.
14. Cecile Urbain Marie G., Perreault V., Henaux L., Carnovale V., Aluko R.E., Murette A., Doyen A., Bazinet L. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 211. P. 242.
15. Masson F.-A., Mikhaylin S., Bazinet L. // J. Dairy Sci. 2018. V. 101. № 8. P. 7002.
16. Ekman A., Forssell P., Kontturi K., Sundholm G. // J. Memb. Sci. 1982. V. 11. № 1. P. 65.
17. Forssell P., Kontturi K. // Sep. Sci. Technol. 1983. V. 18. № 3. P. 205.
18. Kontturi K., Pajari H. // Sep. Sci. Technol. 1986. V. 21. № 10. P. 1089.
19. Butylskii D.Y., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Nikonenko V.V. // J. Memb. Sci. 2021. V. 635. P. 119449.
20. Butylskii D., Troitskiy V., Chupryina D., Kharchenko I., Ryzhkov I., Apel P., Pismenskaya N., Nikonenko V. // Membranes (Basel). 2023. V. 13. № 5. P. 455.
21. Tang C., Bondarenko M.P., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // J. Memb. Sci. 2021. V. 638. P. 119 t684.
22. Cui Z.F., Jiang Y., Field R.W. Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes // Membrane Technology. 2010. P. 1.
23. Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Chupryina D.A., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V.V. // Membranes (Basel). 2023.
24. Kontturi K., Ojala T., Forssell P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 1984. V. 80. № 12. P. 3379.
25. Tang C., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // Membranes (Basel). 2022. V. 12. № 6. P. 631.
26. Butylskii D.Y., Dammak L., Larchet C., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // Russ. Chem. Rev. 2023. V. 92. P. RCR5074.
27. Kontturi K., Forssell P., Ekman A. // Sep. Sci. Technol. 1982. V. 17. № 10. P. 1195.
28. Kontturi K., Forssell P., Sipilä A.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 1982. V. 78. № 12. P. 3613.
29. Кислый А.Г., Бутыльский Д.Ю., Мареев С.А., Нико-ненко В.В. // Мембраны и Мембранные технологии. 2021. V. 11. № 2. P. 146.
30. Kedem O., Katchalsky A. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 1918.
31. Филиппов А.Н. // Коллоидный журн. 2018. V. 80. № 6. P. 745.
32. Филиппов А.Н. // Коллоидный журн. 2018. V. 80. № 6. P. 758.
33. Kedem O., Freger V. // J. Memb. Sci. 2008. V. 310. № 1–2. P. 586.
34. Murthy Z.V.P., Chaudhari L.B. // Chem. Eng. J. 2009. V. 150. № 1. P. 181.
35. Kelewou H., Lhassani A., Merzouki M., Drogui P., Sellamuthu B. // Desalination. 2011. V. 277. № 1–3. P. 106.
36. Kovács Z., Discacciati M., Samhaber W. // J. Memb. Sci. 2009. V. 332. № 1–2. P. 38.
37. Hidalgo A.M., León G., Gómez M., Murcia M.D., Gómez E., Macario J.A. // Membranes (Basel). 2020. V. 10. № 12. P. 408.
38. Wu F., Feng L., Zhang L. // Desalination. 2015. V. 362. P. 11.
39. Zhang Y., Zhang L., Hou L., Kuang S., Yu A. // AIChE J. 2019. V. 65. № 3. P. 1076.
40. Ghosh S., Klett R., Fink D., Dwivedi K.K., Vacík J., Hnatowicz V., Červená J. // Radiat. Phys. Chem. 1999. V. 55. № 3. P. 271.
41. Apel P., Schulz A., Spohr R., Trautmann C., Vutsadakis V. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1998. V. 146. № 1–4. P. 468.

42. Berezkin V.V., Kiseleva O.A., Nechaev A.N., Sobolev V.D., Churaev N. V. // *Kolloidn. Zhurnal.* 1994. V. 56. № 2. P. 319.
43. Berezkin V.V., Volkov V.I., Kiseleva O.A., Mitrofanova N.V., Sobolev V.D. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 104. № 1–3. P. 325.
44. Déjardin P., Vasina E.N., Berezkin V. V., Sobolev V.D., Volkov V.I. // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 10. P. 4680.
45. Apel P., Koter S., Yaroshchuk A. // *J. Memb. Sci.* 2022. V. 653. P. 120556.
46. Nichka V.S., Mareev S.A., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Sobolev V.D., Nikonenko V.V. // *Membranes (Basel).* 2022. V. 12. № 12. P. 1283.
47. Apel P.Y. Track-Etching // *Encyclopedia of Membrane Science and Technology* / Ed. Hoek E.M.V., Tarabara V.V. 2013. P. 332.
48. Ryzhkov I.I., Lebedev D.V., Solodovnichenko V.S., Minaikov A.V., Simunin M.M. // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 549. P. 616.

## Evaluation of the Effect of Electroosmosis on the Efficiency of Electrobaromembrane Separation Using Track-Etched Membranes

D. Yu. Butylskii<sup>1</sup>, S. A. Mareev<sup>1</sup>, I. I. Ryzhkov<sup>2,3</sup>, M. Kh. Urtenov<sup>1</sup>, P. Yu. Apel<sup>4</sup>, and V. V. Nikonenko<sup>1,\*</sup>

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

<sup>2</sup>*Institute of Computational Modeling SB RAS, 50-44 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

<sup>3</sup>*Siberian Federal University, 79 Svobodny pr., Krasnoyarsk, 660041 Russia*

<sup>4</sup>*Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie St., Dubna, 141980 Russia*

\*e-mail: v\_nikonenko@mail.ru

The results of a theoretical analysis of the influence of the electroosmotic flow on the electromigration and convective transport of competing ions separated by the electrobaromembrane method are presented. Separated ions of the same charge sign move in an electric field through the pores of a track-etched membrane to the corresponding electrode, while due to the pressure drop across the membrane, a commensurate counter convective flow is created. A simplified model based on the equation of convective electrodiffusion and Hagen–Poiseuille equation allows the analysis of experimental data applying only the ion effective transport numbers in the membrane pores as fitting parameters. Using a mathematical model described by the system of equations of Nernst–Planck, Navier–Stokes and Poisson, it is shown that the electroosmotic flow can cause the effective transport numbers of competing ions to exceed their values in solution, even if these ions are coions for the membrane.

**Keywords:** electrobaromembrane method, highly selective separation, ion separation, electroosmosis, nano-filtration membrane, track-etched membrane