

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 13, номер 2, 2023

Паровая конверсия этана и его смесей с метаном в мембранном реакторе с фольгой из Pd–Ru сплава

Л. П. Диденко, В. Н. Бабак, Л. А. Семенцова, Т. В. Дорофеева, П. Е. Чижов, С. В. Горбунов 83

Гибридная технология опреснения морской воды на основе методов обратного осмоса и мембранной дистилляции

Д. А. Ахмедова 96

Особенности строения гибридных мембран 4-ВП-ГЭМА-SiO₂ и их протонная проводимость

О. В. Лебедева, Т. В. Раскулова, С. А. Безносюк, А. В. Рябых, Л. В. Фомина, Е. И. Сипкина 110

Воздействие низкотемпературной плазмы на структуру поверхностных слоев и газоразделительные свойства мембран из поливинилтриметилсилана

Д. А. Сырцова, А. В. Зиновьев, М. С. Пискарев, Е. А. Скрылева, А. К. Гатин, А. Б. Гильман, А. И. Гайдар, А. А. Кузнецов, В. В. Тепляков 117

Перспектива полимерных мембран для рекуперации ксенона из сбросных медицинских газовых смесей

В. В. Жмакин, С. Ю. Маркова, В. В. Тепляков, М. Г. Шалыгин 128

Особенности процесса гальванического осаждения металлов в порах трековых мембран

Д. Л. Загорский, И. М. Долуденко, Д. Р. Хайретдинова 137

Синтез и свойства поли(4-метил-2-пентина), содержащего четвертичные аммониевые соли с метильными и этильными заместителями

В. Г. Полевая, А. А. Коссов, С. М. Матсон 150

Contents

Vol. 13, No. 2, 2023

Steam Conversion of Ethane and Methane–Ethane Mixtures in Membrane Reactor with a Foil from Pd–Ru Alloy	
<i>L. P. Didenko, V. N. Babak, L. A. Sementsova, T. V. Dorofeeva, P. E. Chizhov, and S. V. Gorbunov</i>	83
Hybrid Technology Seawater Desalination Based on Reverse Osmosis and Membrane Distillation Methods	
<i>J. A. Ahmedova</i>	96
Structural Features of 4-VP-HEMA-SiO ₂ Hybrid Membranes and Their Proton Conductivity	
<i>O. V. Lebedeva, T. V. Raskulova, S. A. Beznosyuk, A. V. Ryabykh, L. V. Fomina, and E. I. Sipkina</i>	110
The Influence of Low-Temperature Plasma on the Structure of Surface Layers and Gas-Separating Properties of Polyvinyltrimethylsilane Membranes	
<i>D. A. Syrtsova, A. V. Zinoviev, M. S. Piskarev, E. A. Skryleva, A. K. Gatin, A. B. Gilman, A. I. Gaidar, A. A. Kuznetsov, and V. V. Teplyakov</i>	117
The Potential of Polymer Membranes for Recovery of Xenon from Medical Waste Gas Mixtures	
<i>V. V. Zhmakin, S. Yu. Markova, V. V. Teplyakov, and M. G. Shalygin</i>	128
Features of the Process of Galvanic Deposition of Metals into the Ion Track Membranes' Pores	
<i>D. L. Zagorskiy, I. M. Doludenko, and D. R. Khairtdinova</i>	137
Synthesis and Properties of Poly(4-methyl-2-pentyne) Containing Quaternary Ammonium Salts with Methyl and Ethyl Substituents	
<i>V. G. Polevaya, A. A. Kossov, and S. M. Matson</i>	150

УДК 66.081.6

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТАНА И ЕГО СМЕСЕЙ С МЕТАНОМ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С ФОЛЬГОЙ ИЗ Pd–Ru СПЛАВА

© 2023 г. Л. П. Диденко^{а, *}, В. Н. Бабак^а, Л. А. Семенцова^а, Т. В. Дорофеева^а,
П. Е. Чижов^а, С. В. Горбунов^б

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

*e-mail: ludi@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 13.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Исследованы закономерности паровой конверсии этана и метан-этановых смесей, содержащих 5, 10 и 15% этана, в реакторе с мембраной в виде фольги толщиной 30 мкм из сплава Pd–6% Ru и никелевым катализатором марки НИАП-03-01. Реакцию изучали при следующих условиях: температуры 773 и 823 К, объемные скорости сырья 1800 и 3600 ч^{–1}, соотношения пар/сырье 3 и 5. Паровую конверсию этана исследовали в температурном интервале 773–853 К. Сравнительные эксперименты в традиционном реакторе показали, что в мембранном реакторе увеличивается превращение сырья по реакции паровой конверсии с образованием H₂ и CO₂ и снижается его гидрокрекинг. Вакуумирование пермеата приводит к возрастанию выхода H₂ и CO₂. При снижении соотношения пар/сырье от 5 до 3 увеличивается гидрокрекинг сырья и скорость образования углеродных отложений. Оптимальными условиями паровой конверсии метан-этановых смесей являются $T = 773$ К (этана — температурный интервал 773–853 К), 1800 ч^{–1} и пар/сырье 5. Установленные закономерности сходны с полученными ранее для других видов сырья (смесей метана с пропаном, пропана, н-бутана, смеси, моделирующей средний состав попутного нефтяного газа) в данном мембранном реакторе.

Ключевые слова: метан-этановая смесь, этан, паровая конверсия, мембранный реактор

DOI: 10.31857/S2218117223020037, EDN: HYVKWL

1. ВВЕДЕНИЕ

Водородная энергетика является перспективной и быстро развивающейся отраслью энергетики, основанной на использовании экологически чистого энергоносителя — водорода [1]. В связи с этим потребность в водороде постоянно возрастает. Важным практическим применением водорода является использование в топливных элементах. Для низкотемпературных топливных элементов с полимерными протонообменными мембранами, где концентрация СО не должна превышать 10 ppm, требуется водород высокой чистоты (99.999 об. %). В настоящее время около 48% H₂ получается паровой конверсией природного газа [2]. Паровую конверсию метана проводят при температурах более 973 К, поскольку выход продуктов ограничен термодинамическим равновесием. Природный газ, помимо метана, содержит 3–7 об. % C₂₊ углеводородов. При высоких температурах из C₂₊ углеводородов с высокой

скоростью образуются углеродные отложения (УО), дезактивирующие катализатор. Чтобы этого избежать, C₂₊ алканы необходимо удалять из природного газа. С этой целью в промышленном процессе паровой конверсии природного газа проводят стадию предриформинга при температурах 673–773 К, в которой в результате паровой конверсии гомологов метана на никелевых катализаторах образуется смесь метана, водорода и оксидов углерода. Необходимость использования стадии предриформинга приводит к увеличению капиталозатрат процесса.

Мембранная технология, в которой объединены реакционный процесс и отвод H₂ через мембрану, не требует использования стадии предриформинга. Отвод водорода из реакционной смеси через мембрану приводит к смещению равновесия протекающих в смеси реакций, в результате чего можно достичь высокой конверсии сырья при более низких температурах. В мембранном

процессе не требуются дополнительные стадии доокисления СО по реакции водяного газа и очистки получаемого H_2 , что позволяет снизить капиталоемкость паровой конверсии. Идея каталитического мембранного процесса сформулирована академиком В.М. Грязновым и реализована в последующих работах [3–6]. В обзорах [7, 8] представлен накопленный в настоящее время большой экспериментальный и теоретический материал, касающийся свойств водород-селективных мембран из палладиевых сплавов, конструкций мембранных реакторов и их использования для получения водорода из углеводородного сырья. Эффективное использование мембранного реактора для получения H_2 из природного газа, содержащего, помимо CH_4 , около 10% C_2H_6 , 5% C_3H_8 и 2% C_4H_{10} , паровой конверсией при относительно невысоких температурах (673–823 К) описано в [9, 10]. Показано, что в мембранном реакторе с композиционной Pd–Au мембраной и Ni катализатором в оптимальных условиях конверсия сырья составляет 80%, степень извлечения H_2 более 80% и не наблюдается образования УО. В работе [11] предложен мембранный риформер паровой конверсии сетевого природного газа, содержащего 88.5% CH_4 , 4.6% C_2H_6 , 5.4% C_3H_8 и 1.5% C_4H_{10} . Производительность риформера составляет 40 $nm^3/ч H_2$ (99.99%) и он стабильно работает в течение 3000 ч. В мембранном реакторе с композитной палладиевой мембраной на подложке из пористой нержавеющей стали и промышленным катализатором Ru/ Al_2O_3 конверсия метана при 823 К и трансмембранном давлении 912 кПа составила 82%, а производительность по водороду при объемной скорости сырья 2000 $ч^{-1}$ составила 0.18 $nm^3/ч$ [12]. Хотя природный газ содержит преимущественно метан, его состав может меняться в зависимости от месторождения. Кроме того, существует такое сырье, как попутные газы нефтяных и газонефтяных месторождений с более высоким содержанием C_{2+} алканов. Это ценное сырье используется недостаточно эффективно и частично сжигается в факелах, что наносит ущерб окружающей среде. Ранее мы показали, что в мембранном реакторе с Pd–Ru мембраной и промышленным никелевым катализатором возможно получать водород паровой конверсией смеси, моделирующей усредненный состав попутных нефтяных газов [13]. Поскольку скорость образования УО возрастает с увеличением количества атомов углерода в алкане, контролировать протекание этой побочной реакции проще, используя в качестве сырья углеводородные смеси более узкого состава, например, метан-этановые. На большинстве газоперерабатывающих заводов с целью более рациональ-

ного использования сырья попутный нефтяной газ разделяют на газовый бензин, пропан-бутан и сухой газ. Сухой газ представляет собой смесь метана с этаном. Его используют как в качестве топлива, так и для получения ацетилена, водорода и т.д. В данной работе исследована паровая конверсия метан-этановых смесей в мембранном реакторе с целью получения водорода высокой чистоты. Кроме того, в качестве сырья исследован 100%-ный этан. Это ценное химическое сырье, наряду с пропаном и бутаном, извлекается из попутного и нефтяных газов. В настоящее время его используют преимущественно для получения этилена, являющегося одним из самых востребованных органических соединений. Основной областью использования этилена является производство полиэтиленов высокого и низкого давления и других полимерных материалов. Производство указанных материалов имеет высокий экономический эффект, поскольку стоимость конечного товара, например, полиэтиленовых труб, в десятки раз выше, чем этана. В литературе представлено большое количество исследований, имеющих целью разработку новых катализаторов и улучшение показателей реакции. Большое количество работ посвящено изучению окислительного дегидрирования этана, которое термодинамически более предпочтительно и протекает при более низких температурах. Вместе с тем, этан может быть использован и как сырье для паровой конверсии с получением водорода. Из одного моля этана можно получить 7 молей H_2 , в то время как из метана только 4 моля. Паровая конверсия этана исследована мало. В основном описаны различные катализаторы паровой конверсии смесей, содержащих, наряду с этаном, метан и более высокие гомологи. Поскольку при паровой конверсии таких смесей наблюдается высокая скорость образования УО, большое внимание исследователей уделено поиску устойчивых к дезактивации катализаторов. В работе [14] исследовано влияние присутствующих в природном газе C_2 , C_3 алканов на образование УО в реакции паровой конверсии на Ni- и Rh-катализаторах, нанесенных на смешанный оксид церия-циркония, легированный лантаном. Оба катализатора показали высокую устойчивость к образованию УО, особенно катализатор Rh/La/ CeO_2 – ZrO_2 . Авторы [15] показали, что CeO_2 может быть использован и в качестве катализатора. Исследование паровой конверсии этана при температурах 1073–1171 К показало, что введение в цериевый катализатор 0.15% Gd увеличивает его активность в основной реакции и снижает образование УО. Несмотря на наличие более активных и устойчивых к образованию УО катализаторов, в промышленном процессе используется нанесенный Ni катализатор, поскольку он доступен и имеет низ-

кую цену. Поэтому важное значение имеют исследования, направленные на улучшение свойств никелевых катализаторов. В работе [16] показано, что высокую каталитическую активность и устойчивость к образованию УО обеспечивает высокая дисперсность Ni на носителе. Для сохранения дисперсности, то есть предотвращения спекания Ni на носителе, в катализатор необходимо вводить небольшие количества Pt, Pd или Ru.

В мембранном реакторе паровая конверсия этана практически не исследована. Можно сослаться на работу [17], где на основании теоретического описания реакции с использованием палладиевых мембран различной водородоселективности и проницаемости в температурном интервале 923–1023 К представлены модель, экономический анализ процесса и проектные рекомендации для его промышленной реализации.

Целью данной работы является исследование закономерностей протекания паровой конверсии этана и метан-этановых смесей в мембранном реакторе с получением водорода высокой чистоты.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Мембранный реактор

Фольга толщиной 30 мкм из сплава Pd–6% Ru, которую использовали в качестве водородселективной мембраны, предоставлена сотрудниками лаборатории 12 Института металлургии и материаловедения РАН (ИМЕТ РАН, МОСКВА) [18]. Заготовки под фольгу получали плавкой в электродуговой печи в инертной атмосфере. Фольгу заданной толщины получали холодным прокатом с промежуточными вакуумными отжигами. Мембрана из фольги имела форму диска диаметром 56 мм (эффективная площадь поверхности 15.2 см²). Для поддержания механической прочности ее помещали между сетками тонкого плетения из нержавеющей стали. Мембранный реактор включал отделения подвода сырья (ретентат) и отвода H₂ (пермеат), между которыми помещали мембрану [20]. На рис. 1 представлены конструкция реактора и схема экспериментальной установки [19].

В отделении ретентата поддерживали атмосферное давление. Для отвода H₂ из реакционной смеси через мембрану в отделении пермеата снижали парциальное давление H₂. Для этого противотоком сырью подавали отводящий газ (N₂) со скоростью 150 см³/мин. Кроме отводящего газа, для отвода H₂ применяли вакуумирование отделения пермеата с использованием безмасляного диафрагменного (мембранного) вакуумного насоса MZ 2C NT (Германия).

Конверсию сырья (α , %), селективность образования продуктов паровой конверсии этана

($S_{\text{прод}}$, %) и отвод H₂ через мембрану (ϕ , %) рассчитывали по формулам [20]:

$$\alpha = \frac{V^{\text{вх}} X_{\text{CH}_4}^{\text{вх}} - V^{\text{рет}} X_{\text{CH}_4}^{\text{рет}}}{V^{\text{вх}} X_{\text{CH}_4}^{\text{вх}}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$S_{\text{прод}} = \frac{V^{\text{рет}} X_{\text{прод}}}{2(V^{\text{вх}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{вх}} - V^{\text{рет}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{рет}})} \times 100\%, \quad (2)$$

$$\phi = \frac{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}}}{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}} + V^{\text{рет}} X_{\text{H}_2}^{\text{рет}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где $V^{\text{вх}}$ – расход газового потока на входе в реактор, см³/мин;

$X_{\text{CH}_4(\text{C}_2\text{H}_6)}^{\text{вх}}$ – объемная концентрация CH₄ (или C₂H₆) в газовом потоке на входе в реактор, об. %;

$X_{\text{CH}_4(\text{C}_2\text{H}_6)}^{\text{рет}}$ – объемная концентрация CH₄ (или C₂H₆) в продуктах реакции на выходе из отделения ретентата, об. %;

$V^{\text{перм}}$ – скорость газового потока на выходе из отделения пермеата, см³/мин;

$X_{\text{H}_2}^{\text{перм}}$ – объемная концентрация H₂ в пермеате, об. %;

$V^{\text{рет}}$ – скорость газового потока на выходе из отделения ретентата, см³/мин;

$X_{\text{H}_2}^{\text{рет}}$ – объемная концентрация H₂ в ретентате, об. %.

Скорость образования углеродных отложений из этана рассчитывали из материального баланса по углероду. Количество поступающего в реактор углерода (ммоль/мин $\Gamma_{\text{кат}}$) рассчитывали на основании скорости подачи сырья в реактор и содержания в нем этана:

$$C^{\text{вх}} = \frac{2V^{\text{вх}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{вх}}}{22.4 \times 100}. \quad (4)$$

Для расчета количества образующегося углерода (ммоль/мин $\Gamma_{\text{кат}}$) использовали скорость газового потока, выходящего из отделения ретентата и содержание в нем углеродсодержащих компонентов.

$$C^{\text{рет}} = \frac{V^{\text{рет}} (X_{\text{CO}}^{\text{рет}} + X_{\text{CO}_2}^{\text{рет}} + X_{\text{CH}_4}^{\text{рет}} + 2X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{рет}})}{22.4 \times 100}. \quad (5)$$

Количество УО (ммоль/мин $\Gamma_{\text{кат}}$) представляет собой разность между количеством поступающего и образующегося углерода:

$$\text{УО} = C^{\text{вх}} - C^{\text{рет}}. \quad (6)$$

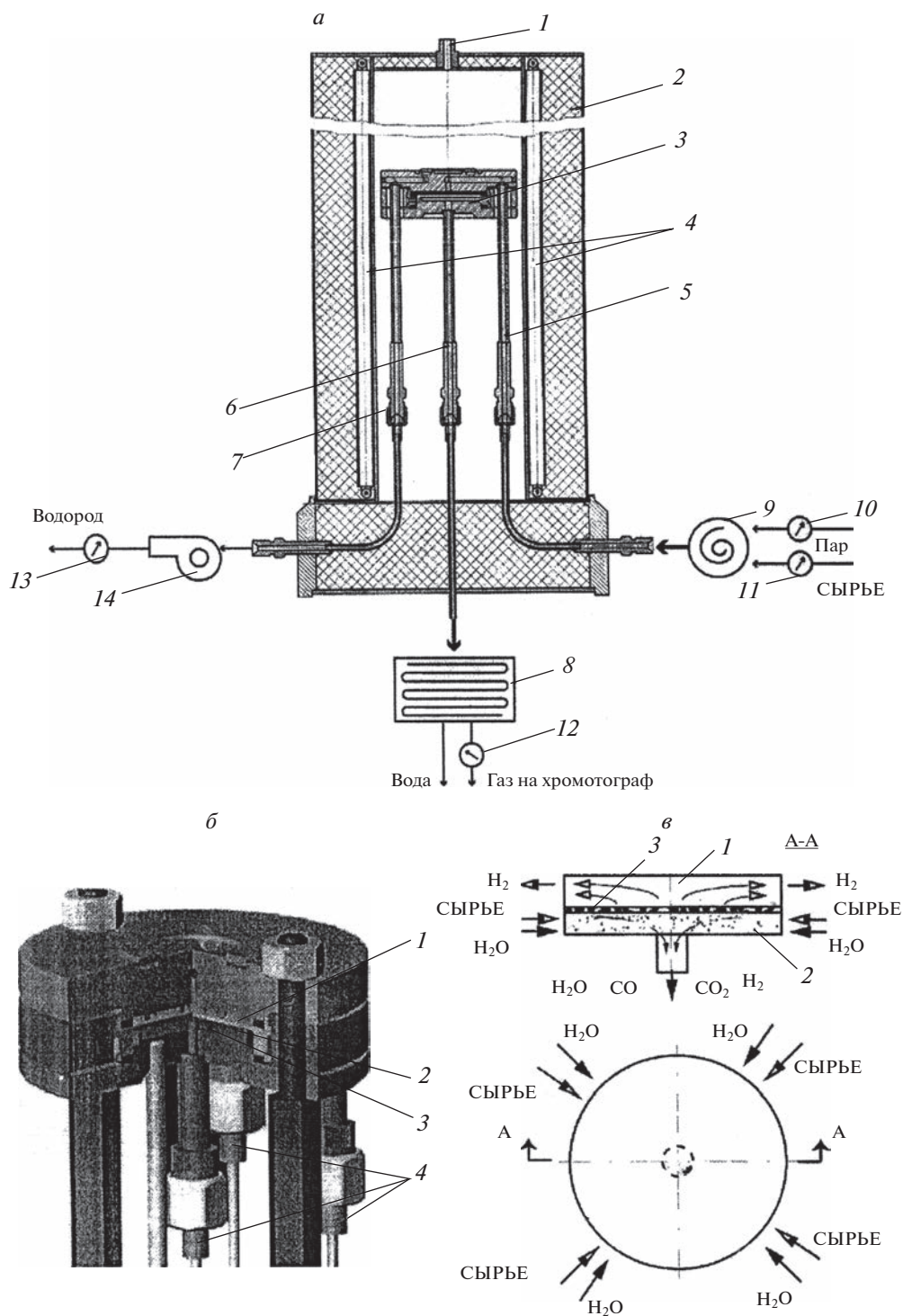


Рис. 1. Экспериментальная установка. (а) Вертикальное сечение: 1 – отверстие для трубки с термопарой, 2 – внешняя стенка, 3 – мембранный модуль, 4 – электронагреватель, (5–7) – стальные трубки для подачи сырья и выхода продуктов из отделений ретентата и пермеата, 8 – холодильник, 9 – смеситель, (10–13) – ротаметры, 14 – вакуумный насос. (б) Мембранный модуль: 1 – отделение пермеата, 2 – мембрана, 3 – отделение ретентата, 4 – трубки для подачи сырья и выхода продуктов реакции. (в) Схема реакционной ячейки: 1 – вакуумируемое отделение пермеата, 2 – отделение ретентата с катализатором, 3 – мембрана.

2.2. Исследование паровой конверсии [13]

В качестве сырья использовали как этан (99.95%), так и смеси метана (99.95%), содержащие 5, 10 и 15 об. % C_2H_6 . В отделение ретентата помещали 2 см^3 (3.35 г) промышленного никелевого катализатора паровой конверсии природного газа марки НИАП–03-01 (производитель ООО “НИАП-КАТАЛИЗАТОР”, г. Новомосковск), содержащего 11.2 мас. % Ni в пересчете на NiO. Сырье смешивали с водяным паром в требуемом соотношении и подавали с заданной скоростью на катализатор через отверстия, расположенные по периферии отделения ретентата, а образующиеся продукты отводили через центральное отверстие и пропускали через холодильник для конденсирования непрореагировавшей воды. Объемную скорость “сухих” газов, выходящих из реактора, измеряли, используя пенный расходомер, и подавали в хроматограф. Состав продуктов анализировали в режиме реального времени с использованием хроматографа “Кристалл-5000” с ПИД и детектором по теплопроводности. Содержание H_2 в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13X ($2\text{ мм} \times 2\text{ м}$, 50°C , газ-носитель – аргон). Углеводородный состав продуктов определяли на колонке HP-Al/KCl ($0.5\text{ мм} \times 30\text{ м}$, 80°C , газ-носитель – гелий). Содержание CO и CO_2 определяли на колонке с активированным углем ($2\text{ мм} \times 2\text{ м}$, 100°C , газ-носитель-гелий). Для расчета содержания продуктов использовали метод абсолютной калибровки.

Расходы газовых потоков контролировали регуляторами расхода газа РРГ-12 (“Элточприбор”, г. Зеленоград). Нагрев реактора осуществляли электрической печью. Для контроля за температурой в реакторе и в печи использовали хромель-алюмелевые термодпары.

Катализатор обрабатывали непосредственно в реакторе смесью (60% H_2 –40% Ar) – пар в течение 60 мин при температуре эксперимента (предварительные эксперименты показали, что изменение температуры предварительной обработки катализатора в интервале 773–973 К не влияет на его активность). Время реакции 90 мин.

Холостные эксперименты показали, что при выбранных условиях в отсутствие катализатора в мембранном реакторе паровая конверсия не протекает.

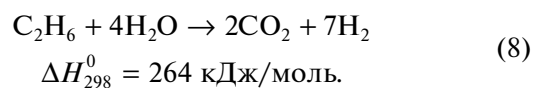
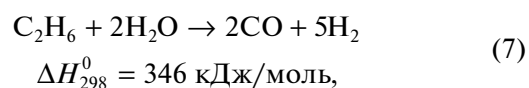
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Паровую конверсию этана исследовали при температурах 773–853 К (метан-этановые смеси – при 773 и 823 К), объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч^{-1} и соотношении пар/сырье 5. Объемная скорость 1800 ч^{-1} соответствует подаче в реактор этана (или метан-этановой смеси) со скоростью

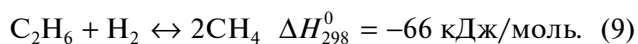
$10\text{ см}^3/\text{мин}$ и пара со скоростью $50\text{ см}^3/\text{мин}$. При объемной скорости 3600 ч^{-1} соответствующие скорости составляют 20 и $100\text{ см}^3/\text{мин}$. Выполненные ранее исследования показали, что при выбранных условиях наблюдается высокое превращение сырья по реакции паровой конверсии и низкая скорость образования УО, т.е. эти условия являются оптимальными для изучения в данном мембранном реакторе [13, 20]. Продуктами реакции являются H_2 , CO_2 , CO (менее 5%) и CH_4 . Согласно расчету материального баланса по углероду, реакция также сопровождается образованием УО.

3.1. Исследование паровой конверсии этана

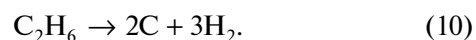
Паровая конверсия этана происходит по реакциям:



Кроме того, возможно протекание гидрокрекинга этана:



Высокие температуры реакции благоприятны для протекания крекинга этана:



При выбранных условиях конверсия этана в мембранном реакторе близка к 100%. Для сравнения проведены эксперименты в традиционном реакторе (без отвода H_2), в которых вместо мембраны устанавливали газонепроницаемую перегородку из нержавеющей стали. На рис. 2а, 2б показаны селективности образования CO_2 и CH_4 в мембранном и традиционном процессах. Селективность образования CO не представлена, она составляет 1–3%. Поскольку целевой продукт H_2 получается наряду с CO_2 по реакции (8), по изменению содержания CO_2 в реакционной смеси можно судить об образовании H_2 . Из представленных на рис. 2а, 2б зависимостей видно, что при всех условиях селективность образования CO_2 в мембранном реакторе выше, чем в традиционном. При вакуумировании пермеата она возрастает и приближается к 100%. В то же время побочная реакция гидрокрекинга этана с образованием CH_4 в мембранном реакторе ниже, чем в традиционном. Это может быть обусловлено более низким содержанием H_2 в мембранном реакторе вследствие его извлечения из реакционной смеси. Как показано на рис. 2а, селективность образования CH_4 в мембранном реакторе при

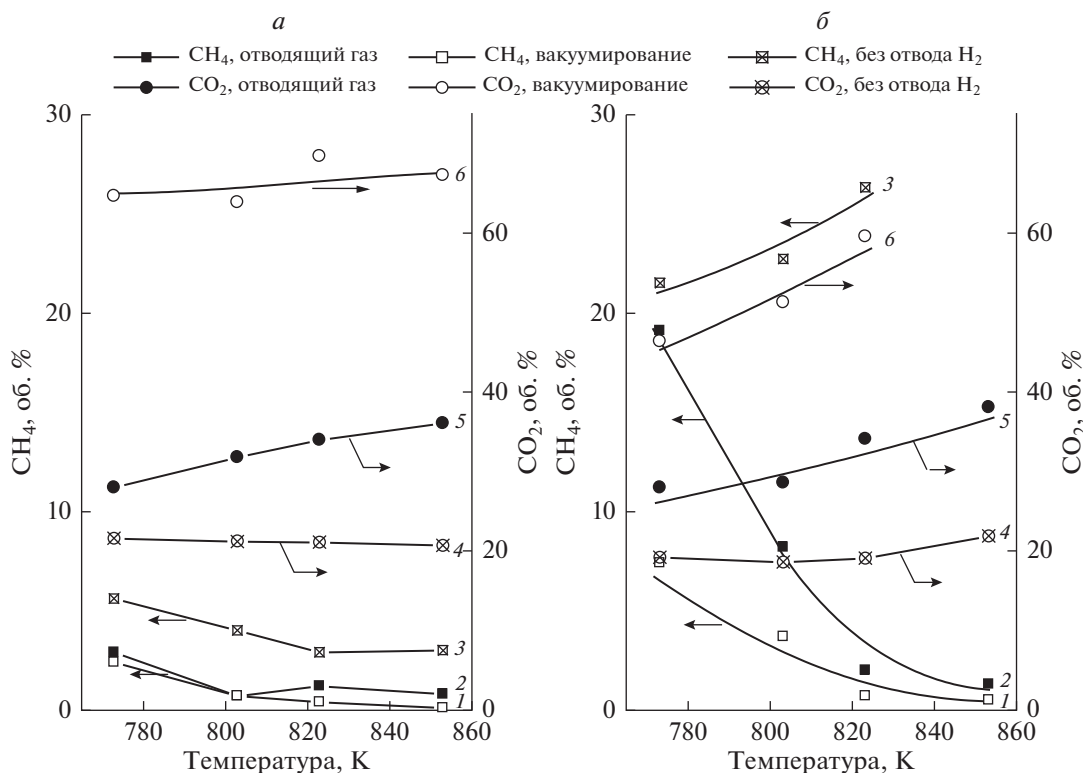


Рис. 2. Изменение селективности образования CH_4 и CO_2 при паровой конверсии этана в мембранном и традиционном реакторах. Объемная скорость сырья (ч^{-1}): 1800 (а) и 3600 (б). H_2 отводили как с использованием отводящего газа, так и вакуумированием пермеата.

1800 ч^{-1} составляет 6% и снижается с температурой до 2%. При этих условиях в традиционном реакторе селективность образования CH_4 составляет 9–11%, т.е. гидрокрекинг этана выше, чем в мембранном реакторе. При объемной скорости 3600 ч^{-1} в мембранном реакторе в начале исследуемого температурного интервала наблюдается высокая селективность образования CH_4 , составляющая около 35%, при вакуумировании пермеата она снижается до 12% (рис. 2б). Аналогичную закономерность мы установили ранее при исследовании паровой конверсии другого углеводородного сырья в данном мембранном реакторе [13, 20]. Предположено, что при указанных условиях CH_4 образуется не по реакции гидрокрекинга, а в результате смещения равновесия эндотермической реакции 11 влево, т.е. в сторону CH_4 и H_2O , происходящего при уменьшении времени контакта сырья с катализатором и снижении температуры. При вакуумировании пермеата увеличивается конверсия CO по реакции водяного газа, что приводит к смещению равновесия реакции 11 вправо, в результате чего содержание CH_4 в реакционной смеси снижается. В то же время в традиционном реакторе при указанных условиях селективность образования CH_4 составляет 37–

40%, что указывает на высокое превращение этана в побочной реакции гидрокрекинга (рис. 2б). В целом, полученные результаты показывают, что проведение паровой конверсии этана в мембранном реакторе имеет существенные преимущества по сравнению с традиционным реактором, поскольку приводит к увеличению превращения этана по реакции паровой конверсии и снижению его гидрокрекинга. При вакуумировании пермеата наблюдается почти 100%-ное превращение этана в CO_2 и, следовательно, в целевой продукт H_2 .

Помимо гидрокрекинга в исследуемой системе протекает побочная реакция крекинга этана с образованием УО и H_2 (реакция (10)). При объемной скорости 1800 ч^{-1} ее скорость невелика и во всем исследуемом температурном интервале составляет 0.01–0.02 ммоль/мин $\tau_{\text{кат}}$ (рис. 3а). При объемной скорости 3600 ч^{-1} скорость образования УО возрастает, к ее увеличению также приводит возрастание температуры (рис. 3а).

На рис. 3а для сравнения показаны зависимости, соответствующие скорости образования УО при паровой конверсии пропана в тех же условиях. Пропан может быть использован в качестве сырья в исследуемой реакции и поэтому представляет сравнить скорости образования УО из

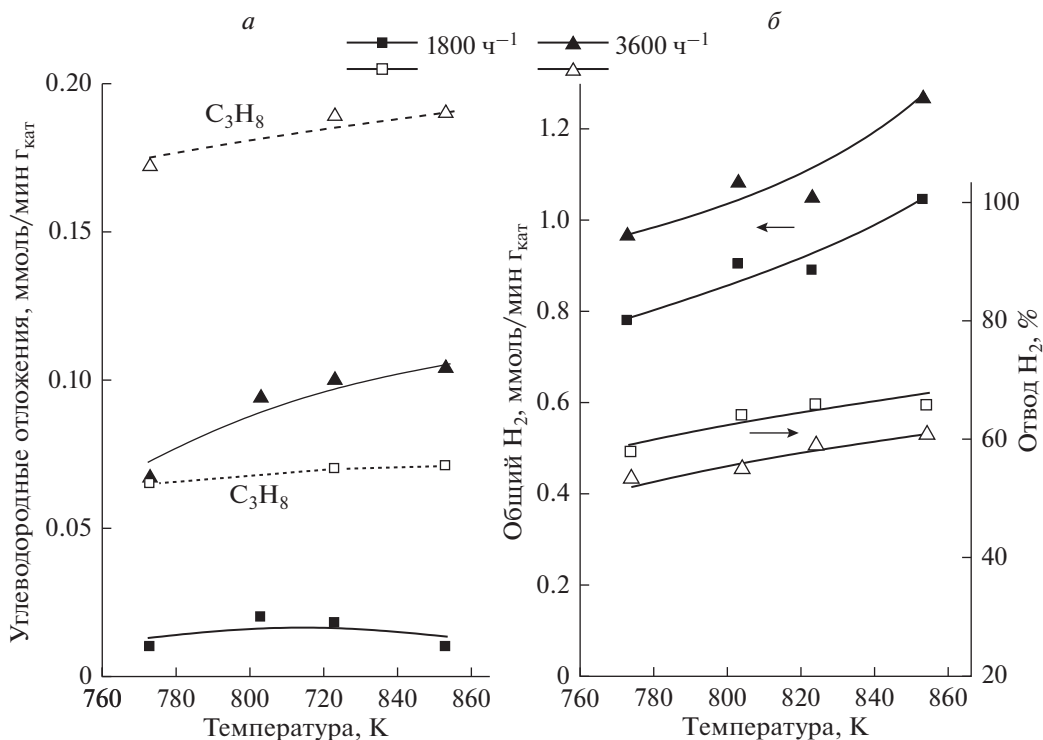


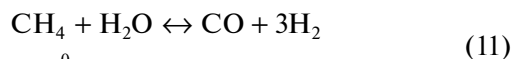
Рис. 3. Изменение скорости образования УО** (а), H₂ общ* (б) и отвода H₂ (б) с температурой и объемной скоростью сырья. Соотношение пар/этан 5. Для отвода H₂ использовали отводящий газ. * Общий H₂ представлен в виде общей скорости потока H₂, выходящего из отделений ретентата и пермеата. ** Скорость образования углеродных отложений рассчитана из материального баланса по углероду.

этана и пропана. Можно видеть, что из пропана образуется значительно больше УО, чем из этана.

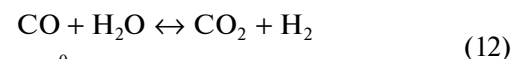
Целевой продукт реакции H₂ содержится в газовых потоках, выходящих из отделений ретентата и пермеата мембранного реактора. Его общее количество (H₂ общ) представлено в виде общей скорости потоков на рис. 4б. Видно, что H₂ общ возрастает как с температурой, так и с увеличением объемной скорости сырья. Поскольку указанные условия благоприятны для протекания крекинга этана (рис. 4а), увеличение H₂ общ может происходить за счет образующегося при крекинге H₂. С точки зрения стабилизации каталитической системы реакцию необходимо проводить при условиях минимального образования УО. Такими условиями являются температурный интервал 773–853 К, объемная скорость 1800 ч⁻¹ и соотношение пар/сырье 5. Помимо низкого образования УО, при указанных условиях наблюдается высокая селективность образования CO₂ (следовательно, и H₂) и низкое превращение этана в реакции гидрокрекинга (рис. 2а). Кроме того, при объемной скорости 1800 ч⁻¹ через мембрану отводится больше H₂, чем при 3600 ч⁻¹ (рис. 3б). Отвод H₂ через мембрану при 1800 ч⁻¹ и использовании отводящего газа составляет более 60%, а при вакуумировании пермеата он возрастает до 80%.

3.2. Паровая конверсия смесей метана, содержащих 5, 10 и 15% этана

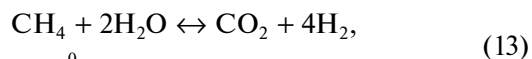
Паровая конверсия метана происходит по реакциям:



$$\Delta H_{298}^0 = 206 \text{ кДж/моль},$$



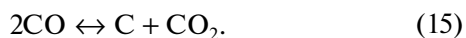
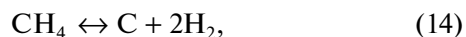
$$\Delta H_{298}^0 = -41 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta H_{298}^0 = 164.7 \text{ кДж/моль}.$$

Присутствующий в смеси C₂H₆ превращается по представленным выше реакциям (7)–(10). Гидрокрекинг этана (реакция (9)) является “нежелательной” реакцией, так как приводит к увеличению содержания метана в реакционной смеси, что снижает показатель его конверсии.

Кроме того, в исследуемой системе возможно образование УО по реакциям:



Из этана также может образовываться УО по представленной выше реакции (10).

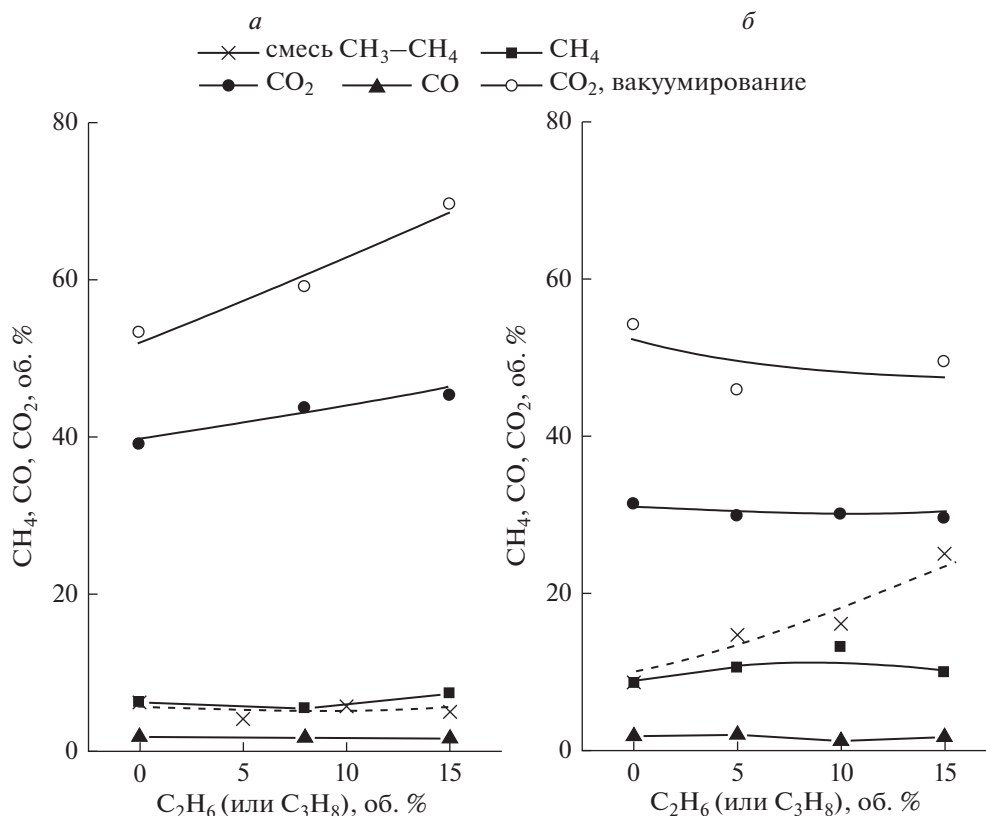
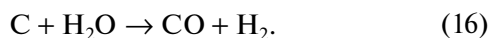


Рис. 4. Изменение содержания CO , CH_4 и CO_2 в реакционной смеси при различном содержании C_2H_6 в метане. $T = 773 \text{ K}$; пар/сырье 5. Объемная скорость сырья (ч^{-1}): 1800 (а) и 3600 (б). Пустые значки соответствуют экспериментам с вакуумированием пермеата.

В результате накопления УО катализатор может дезактивироваться. Для снижения этого процесса используют соотношение пар/сырье, превышающее стехиометрическое.

В этом случае избыток пара переводит углеродные отложения в газообразные продукты по реакции:



На рис. 4а, 4б показан состав реакционной смеси при 1800 и 3600 ч^{-1} и двух способах отвода H_2 через мембрану — с использованием отводящего газа и путем вакуумирования пермеата. Можно видеть, что при 1800 ч^{-1} содержание CO_2 выше, чем при 3600 ч^{-1} , что может быть обусловлено более высоким временем контакта сырья с катализатором. При вакуумировании пермеата содержание CO_2 увеличивается. Содержание CO в реакционной смеси мало и не превышает 0.5%. При объемной скорости 1800 ч^{-1} увеличение содержания C_2H_6 приводит к возрастанию CO_2 в реакционной смеси, а содержание CH_4 при этом не изменяется. Эти данные показывают, что в результате паровой конверсии присутствующего в

смеси этана образуется дополнительное количество CO_2 (следовательно, и H_2), а его гидрокрекинг не происходит. При 3600 ч^{-1} увеличение содержания этана в сырье не приводит к возрастанию содержания CO_2 в продуктах. При этом содержание CH_4 сохраняется постоянным, но возрастает по абсолютной величине. Отсюда следует, что при объемной скорости 3600 ч^{-1} по-прежнему гидрокрекинг содержащегося в смеси этана не происходит, содержание CH_4 соответствует количеству непрореагировавшего сырья, а его увеличение обусловлено снижением превращения из-за уменьшения времени контакта. Тот результат, что при возрастании содержания этана в сырье содержание CO_2 не увеличивается показывает, что этан превращается не по реакции паровой конверсии. Его превращение может происходить в результате крекинга с образованием УО и H_2 . Это находится в согласии с результатами, представленными в разделе 3.1, где показано, что при объемной скорости до 3600 ч^{-1} скорость образования УО из этана возрастает. Поскольку зависимости для CH_4 на рис. 4а, 4б соответствуют количеству непрореагировавшего метана, воз-

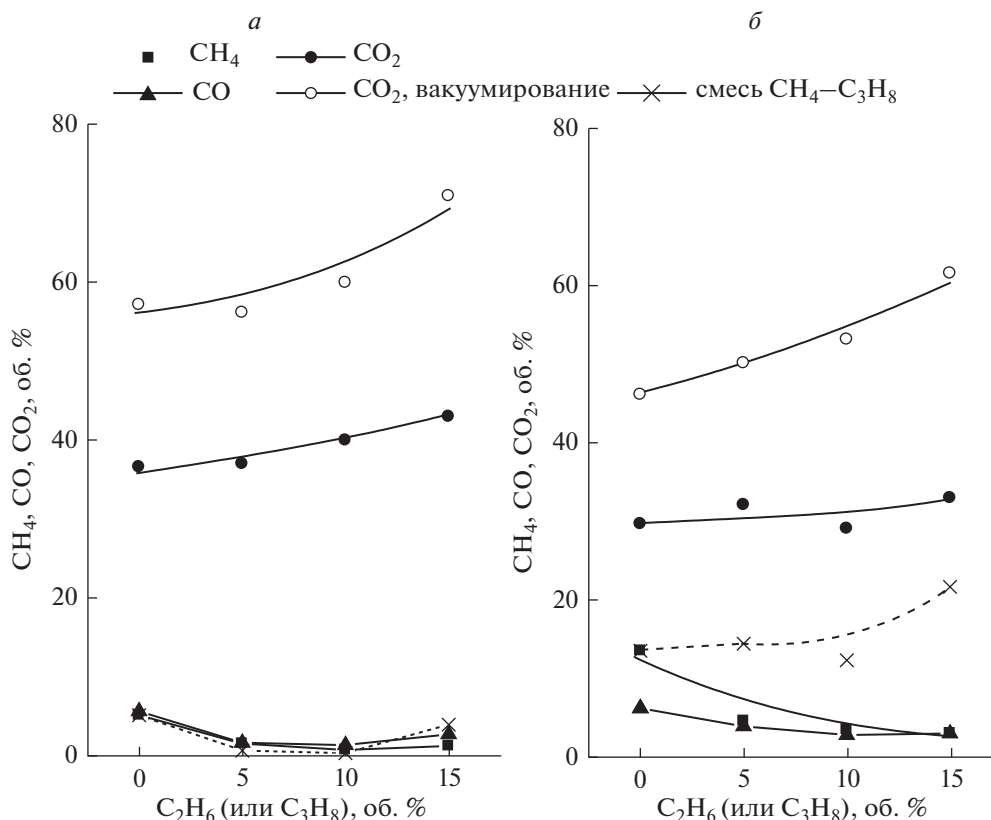


Рис. 5. Изменение содержания CO , CH_4 и CO_2 в реакционной смеси при различном содержании C_2H_6 в метане. $T = 823 \text{ K}$; пар/сырье 5. Объемная скорость сырья (ч^{-1}): 1800 (а) и 3600 (б). Пустые значки соответствуют экспериментам с вакуумированием пермеата.

можно рассчитать его конверсию по уравнению (1). При 1800 ч^{-1} она составляет 88% для 100%-ного CH_4 и 76% для смеси, содержащей 15% C_2H_6 . При 3600 ч^{-1} конверсия снижается до соответствующих значений 80 и 68%. Этан в продуктах отсутствует, то есть превращается полностью.

Для сравнения на рис. 4а, 4б показано содержание CH_4 в продуктах паровой конверсии смеси метана с пропаном. Пропан, наряду с этаном, содержится в природном и попутном нефтяном газе, которые могут являться сырьем для паровой конверсии с получением водорода. Поэтому представляет интерес исследовать его влияние на протекание побочных реакций гидрокрекинга и образования УО. Можно видеть, что при 1800 ч^{-1} содержание CH_4 не изменяется при увеличении содержания пропана в смеси и практически не отличается от метан-этановой смеси. То есть, при указанных условиях гидрокрекинг пропана не происходит. При 3600 ч^{-1} содержание CH_4 возрастает с увеличением содержания C_3H_8 , что указывает на протекание гидрокрекинга. Таким образом, в отличие от метан-этановой смеси, паро-

вая конверсия смеси метана с пропаном при объемной скорости 3600 ч^{-1} сопровождается протеканием нежелательной реакции гидрокрекинга пропана.

При температуре 823 К с увеличением содержания этана в смеси содержание CO_2 изменяется незначительно (рис. 5а, 5б). При вакуумировании пермеата оно возрастает, что указывает на увеличение превращения сырья по реакции паровой конверсии. Этан в продуктах отсутствует, т.е. превращается полностью. На содержание CH_4 увеличение содержания C_2H_6 практически не влияет. Таким образом, гидрокрекинг содержащегося в смеси этана при 823 К не происходит, а содержание метана в реакционной смеси соответствует его непрореагировавшему количеству. Это позволяет рассчитать конверсию CH_4 по уравнению (1), которая при объемной скорости 1800 ч^{-1} составляет 92% для 100%-ного CH_4 и 96% для смеси, содержащей 15% C_2H_6 . При объемной скорости 3600 ч^{-1} конверсия CH_4 снижается до соответствующих значений 73 и 89%.

Таблица 1. Влияние соотношения пар/сырье на показатели паровой конверсии метановой смеси, содержащей 15% этана. H_2 отводили с использованием отводящего газа

Объемная скорость сырья, ч ⁻¹	T, К	Углеродсодержащие продукты в смеси, об. %			*Н ₂ общ, ммоль/мин Г _{кат}	**УО, ммоль/мин Г _{кат}
		CH ₄	CO	CO ₂		
Пар/сырье 3						
1800	773/823	7.3/1.5	1.7/2.1	35.9/32.2	0.86/0.95	0.04/0.09
3600		30.5/5.4	3.2/3.9	28.6/28.0	0.96/1.14	0.06/0.12
Пар/сырье 5						
1800	773/823	7.3/1.3	2.3/3.1	45.1/43.8	0.59/0.62	0.02/0.04
3600		9.8/3.7	2.1/3.0	29.4/31.4	0.88/0.97	0.04/0.05

* $H_{2\text{ общ}}$ представлен в виде общей скорости потока H_2 , выходящего из отделений ретентата и пермеата мембранного реактора.

** УО — скорость образования углеродных отложений (получена из расчета материального баланса по углероду).

По-прежнему паровая конверсия смеси метана с пропаном при объемной скорости 3600 ч^{-1} приводит к увеличению содержания CH_4 , что указывает на протекание гидрокрекинга пропана. Например, при паровой конверсии метановой смеси, содержащей 15% пропана, в реакционной смеси содержится более 20% CH_4 (рис. 5б).

Соотношение пар/алкан, используемое обычно при паровой конверсии углеводородного сырья превышает стехиометрическое, что требуется как для увеличения конверсии сырья, так и для снижения образования УО. С практической точки зрения необходим оптимум по соотношению пар/сырье, поскольку большой избыток водяного пара увеличивает капиталоемкость и энергоемкость процесса. Кроме того, водяной пар негативно влияет на скорость отвода H_2 из реакционной смеси из-за его адсорбции на поверхности палладиевой мембраны. Представленные выше экспериментальные результаты получены при соотношении пар/сырье 5. Интересно исследовать влияние на реакцию более низкого соотношения, например, (3). Соответствующие данные для паровой конверсии метановой смеси, содержащей 15% этана, приведены в табл. 1. Там же для сравнения представлены данные для соотношения пар/сырье 5.

Можно видеть, что при пар/сырье 3, температуре 773 К и объемной скорости сырья 3600 ч^{-1} в реакционной смеси содержится более 30% CH_4 . Высокое содержание CH_4 при указанных условиях наблюдается также при паровой конверсии

другого углеводородного сырья (пропана, бутана, углеводородной смеси, моделирующей составпутного нефтяного газа) в данном мембранном реакторе [13, 20]. Оно обусловлено не протеканием гидрокрекинга, а уменьшением конверсии CO по реакции водяного газа (реакция (12)) и смещением, вследствие этого, равновесия эндотермической реакции (11) влево. Аналогичным образом, к увеличению содержания CH_4 приводит снижение температуры и возрастание объемной скорости до 3600 ч^{-1} при паровой конверсии этана (рис. 2б). Но основным эффектом от снижения избытка пара является увеличение скорости образования УО в результате крекинга сырья. Как видно из табл. 1, при соотношении пар/сырье 3 наблюдается более высокая скорость образования УО, чем при соотношении (5). Там же показано, что к увеличению образования УО приводит возрастание температуры и объемной скорости сырья. Образующийся при этом водород вносит вклад в скорость образования $H_{2\text{ общ}}$. Это демонстрирует рис. 6а, 6б, где показана скорость образования $H_{2\text{ общ}}$ из метан-этановых смесей при 1800 и 3600 ч^{-1} и соотношениях пар/сырье 3 и 5. Можно видеть, что $H_{2\text{ общ}}$ увеличивается как при снижении избытка пара, так и при возрастании объемной скорости сырья. Поскольку при указанных условиях увеличивается крекинг сырья с образованием УО и H_2 , увеличение $H_{2\text{ общ}}$ обусловлено дополнительным образованием H_2 при крекинге сырья. Поэтому, с точки зрения стабилизации каталитической системы паровую конверсию метан-этановых смесей сле-

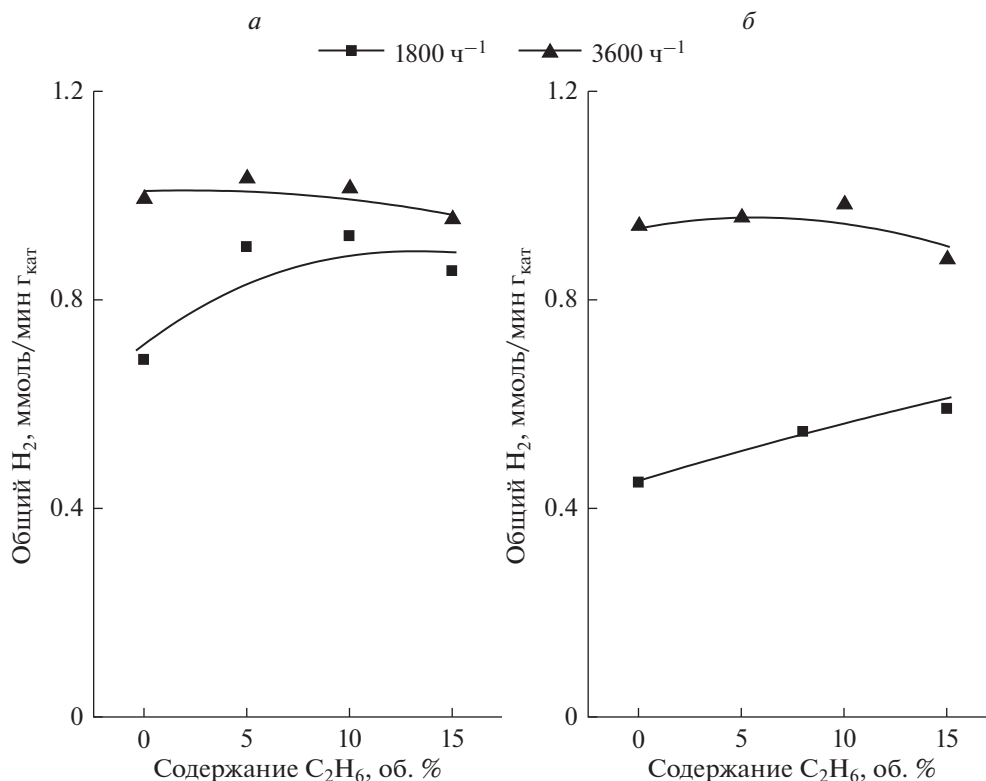


Рис. 6. Общая скорость потока H_2 , выходящего из отделений ретентата и пермеата мембранного реактора. $T = 773$ К; соотношение пар/сырье 3 (а) и 5 (б).

дует выполнять при условиях минимального образования УО: $T = 773$ К, 1800 ч⁻¹ и пар/сырье 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована паровая конверсия этана и метан-этановых смесей, содержащих 5, 10 и 15% этана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором при атмосферном давлении, температурах 773 и 823 К, объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч⁻¹ и соотношениях пар/сырье 3 и 5 (паровую конверсию этана исследовали в температурном интервале 773–853 К). В качестве мембраны использовали фольгу толщиной 30 мкм из Pd–Ru сплава. Сравнительные эксперименты в мембранном и традиционном реакторах показывают преимущество мембранного процесса – в результате отвода H_2 из реакционной смеси увеличивается превращение сырья по реакции паровой конверсии и снижается протекание побочной реакции гидрокрекинга этана. Увеличение скорости отвода H_2 через мембрану вакуумированием пермеата приводит к значительному увеличению селективности образования CO_2 , а,

следовательно, и целевого продукта H_2 . Конверсия сырья в углеродные отложения возрастает при увеличении объемной скорости сырья, температуры и снижении соотношения пар/сырье.

Результаты исследования показывают, что этан, как в смеси с метаном, так и в индивидуальном виде может быть использован как сырье для паровой конверсии. По сравнению с другими C_2 -алканами при выбранных условиях из этана образуется меньше углеродных отложений и CH_4 . Оптимальными условиями паровой конверсии этана в данном мембранном реакторе являются температурный интервал 773–853 К, объемная скорость сырья 1800 ч⁻¹ и соотношение пар/сырье 5. Для паровой конверсии метан-этановых смесей оптимальной является температура 773 К. При указанных условиях наблюдается близкая к 100% конверсия этана, а в метан-этановых смесях полное превращение этана и высокие показатели конверсии CH_4 . При этом наблюдается низкая конверсия сырья в углеродные отложения и незначительно превращение по реакции гидрокрекинга. При вакуумировании пермеата из реакционной смеси извлекается более 80% образую-

щегося водорода. Увеличение как температуры, так и объемной скорости сырья приводит к более высокому выходу целевого продукта. Однако при этом часть водорода получается в результате крекинга сырья с образованием углеродных отложений, которые могут дезактивировать катализатор. Установленные закономерности сходны с полученными ранее для другого углеводородного сырья (смесей метана с пропаном, пропана, н-бутана, модельной смеси с усредненным составом попутного нефтяного газа). Таким образом, в данном реакторе возможно получать водород высокой чистоты из различных видов углеводородного сырья.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (номер госрегистрации АААА-А19-119022690098-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Диденко Людмила Павловна, к. х. н., <https://orcid.org/0000-0001-8870-1829>.

Бабак Владислав Николаевич, д. ф.-м. н., <https://orcid.org/0000-0003-4126-4574>.

Семенцова Лариса Анатольевна, <https://orcid.org/0000-0002-5477-5149>.

Чижов Петр Евгеньевич, <https://orcid.org/0000-0003-1967-0787>.

Дорофеева Татьяна Викторовна, <https://orcid.org/0000-0003-4554-0919>.

Горбунов Семен Викторович, <https://orcid.org/0000-0002-1785-7057>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627. (Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. // Russian Chemical Reviews. 2021. V. 90. № 6. P. 627).
2. Dincer I., Acar C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 11094.
3. Грязнов В.М. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. С. 794.
4. Gryaznov V.M. // Platinum Met. Rev. 1986. V. 30. P. 68.
5. Грязнов В.М., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Скакунова Е.В. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1988. № 4. С. 750. (Gryaznov V.M., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Skakunova E.V. // Russ.Chem. Bull., International Edition. 1988. V. 37. P. 637).
6. Gryaznov V.M. // Sep. Purif. Rev. 2000. V. 29. P. 171.
7. Habib M.A., Harale A., Paglieri S., Alrashed F.S., Alsayoud A., Rao M.V., Nemitallah M.A., Hossain S., Hus-sien M., Ali A., Haque M.A., Abuelyamen A., Shakeel M.R., Mokheimer E.M.A., Ben-Mansour R. // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 7. P. 5558.
8. Jokar S.M., Farokhnia A., Tavakolian M., Pejman M., Parvasi P., Javanmardi J., Zare F., Clara Gonçalves M., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. <https://doi.org/10.1016/>
9. Anzelmo B., Wilcox J., Liguori S. // J. Membr. Sci. 2018. V. 565. P. 25.
10. Anzelmo B., Wilcox J., Liguori S. // J. Membr. Sci. 2018. V. 568. P. 113–120.
11. Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H., Kobayashi K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 4482.
12. Kim C.-H., Han J.-Y., Kim S., Lee B., Lim H., Lee K.-Y., Ryi S.-K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 15. P. 7684.
13. Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Дорофеева Т.В., Чижов П.Е., Горбунов С.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 336. (Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Dorofeeva T.V., Chizhov P.E., and Gorbunov S.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 5. P. 302).
14. Angeli S.D., Pilitsis F.G., Lemonidou A.A. // Catalysis Today. 2015. V. 242. P. 119.
15. Veranitisagul C., Koonsaeng N., Laosiripojana N., Lao-buthee A. // J. Ind. Eng. Chem. 2012. V. 18. P. 898.
16. Li S., Gong J. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7245.
17. Jeong S., Kim S., Lee B., Ryi S.-K., Lim H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 7693.
18. Бурханов Г.С., Рошан Н.Р., Горбунов С.В., Касьянов В.С., Кутербекоев К.А., Бекмырза К.Ж., Мерзединова Г.Т. // Металлы. 2021. № 2. С. 71.
19. Бабак В.Н., Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Квурт Ю.П. // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т.56. № 3. С. 282. (Babak V.N., Didenko L.P., Sementsova L.A., Kvurt J.P. // Theoretical foundations of chemical engineering. 2022. V. 56. № 3. P. 279).
20. Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Бабак В.Н., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В., Квурт Ю.П. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 2. С. 99. (Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V., Kvurt J.P. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 2. P. 85.)

Steam Conversion of Ethane and Methane–Ethane Mixtures in Membrane Reactor with a Foil from Pd–Ru Alloy

L. P. Didenko^{1, *}, V. N. Babak¹, L. A. Sementsova¹, T. V. Dorofeeva¹,
P. E. Chizhov¹, and S. V. Gorbunov²

¹*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

²*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

**e-mail: ludi@icp.ac.ru*

The features of steam conversion of ethane and methane-ethane mixtures containing 5, 10 and 15% ethane in a membrane reactor with a 30 μm thick Pd–Ru foil at temperatures of 1800 and 3600 h^{-1} and steam/feed ratios of 3 and 5 have been investigated. Comparative experiments with “non-membrane” reaction have shown that in the membrane reactor the feedstock conversion to form H_2 and CO_2 increases and ethane hydrocracking decreases. Increasing the rate of H_2 recovery through the membrane by permeate evacuation leads to an increase in the yield of H_2 and CO_2 . With a decrease in the steam/feed ratio from 5 to 3, the ethane hydrocracking and the rate of carbon deposits formation increases. Optimal conditions for steam conversion of ethane and methane-ethane mixtures are $T = 773 \text{ K}$, feed space velocity of 1800 h^{-1} and steam/feed ratio of 5. The established regularities are similar to those obtained earlier for other types of raw materials (mixtures of methane with propane, propane, *n*-butane, a mixture simulating the average composition of associated petroleum gas) in this membrane reactor.

УДК 663.635:628.165

ГИБРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОПРЕСНЕНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ ОБРАТНОГО ОСМОСА И МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2023 г. Д. А. Ахмедова*

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, 1000 Азербайджан

**e-mail: ahmedova_cahan1975@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.10.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

В статье приведены результаты расчетно-аналитического исследования гибридных ОО–МД (Обратный осмос–Мембранная дистилляция) технологий опреснения воды Каспийского моря, предусматривающих получение дополнительного количества опресненной воды методом МД из концентратов ОО, нагретых до 50–80°C за счет бросового тепла продуктов сгорания топлива в паровых котлах. Изучены два варианта решения проблемы образования осадков CaCO_3 и CaSO_4 на мембранах: с предварительной нанофильтрацией (НФ) или Na-катионированием (Na) морской воды, как альтернативы использованию антискалантов (АС) и кислоты. Учтен негативный экологический эффект большинства АС (эвтрофикация водоемов) и их низкая эффективность при высоких степенях концентрирования опресняемой воды. В качестве критериев выпадения отложений на мембранах использованы индекс Ланжелле (CaCO_3) и степень насыщения концентрата (CaSO_4). Процессы НФ и ОО исследованы с использованием компьютерной программы ROSA, а МД и Na – путем компьютерной симуляции соответствующих расчетных моделей. Установлено, что при 70%-ом выходе пермеата на стадиях НФ и ОО возможность образования кальциевых осадков на мембранах ОО и МД предотвращается, но прогнозируется их выпадение на мембранах НФ, что делает вынужденным использование АС. При этом, дополнительная выработка пермеата на стадии МД из концентратов ОО достигает 40% от количества пермеата стадии ОО, а расход электроэнергии в целом по схеме составляет – 1.88 кВт час/м³. Снижение кальциевой жесткости морской воды до 50 мкг-экв/дм³ методом Na-катионирования позволяет отказаться как от применения АС, так и подкисления серной кислотой с дополнительной выработкой пермеата МД – 27% относительно пермеата ОО. Расход электроэнергии повышается до 2.5 кВт ч/м³. Для использования известных достоинств НФ без применения АС предложена гибридная схема Na–НФ–ОО–МД. Установлено, что при 80%-ых выходах пермеатов НФ и ОО, для предотвращения образования осадков CaSO_4 на всех стадиях обработки достаточно снизить жесткость морской воды с 16 до 5.5 мг-экв/дм³, а подкислением умягченной воды исключить образование осадков CaCO_3 .

Ключевые слова: опреснение, нанофильтрация, Na-катионирование, обратный осмос, мембранная дистилляция, гибридные схемы, кальциевые осадки

DOI: 10.31857/S2218117223020025, **EDN:** HYTHNEF

1. ВВЕДЕНИЕ

Опреснение морской воды является одним из путей снижения дефицита пресной воды, ставшего для многих стран актуальной проблемой, обусловленной целым рядом причин: ограниченность доступных пресноводных источников (всего 0.5% в водном балансе Земли), быстрый темп увеличения численности населения (к 2030 г. ожидается 9 млрд), развитие промышленности и сельского хозяйства, климатические изменения и др. [1].

К настоящему времени разработано много методов опреснения солоноватых и соленых вод (снижение солесодержания с 3–45 до 1 г/дм³ и менее),

но, в силу простоты и экономической целесообразности, наиболее широкое применение получил метод обратного осмоса (ОО) – 69.2%. Доли остальных методов составляют: термические – 24%, электродиализ – 2%, нанофильтрация (НФ) – 1.9% [2].

Практика использования отдельных методов опреснения показала, что для каждого из них характерны свои достоинства и недостатки. В связи с этим в технике опреснения возник новый тренд, основанный на гибридизации (комбинировании) двух и более методов, при которой используются достоинства каждого из методов и нивелируются

их недостатки [3]. Одним из недостатков метода ОО является высокая доля концентрата (ретента) — до 50–60% при опреснении стандартной морской воды с содержанием (СС) — 35 г/дм³ и 30–40% — при опреснении каспийской и черноморской вод с СС равными 13 и 18 г/дм³ соответственно. Поэтому актуальным является извлечение дополнительного количества опресненной воды из остаточного концентрата путем гибридизации ОО с каким-либо другим методом опреснения, что позволяет также уменьшить объем сбросного концентрата и упростить его утилизацию. Одним из ключевых факторов, ограничивающих выход пермеата является выпадение осадков различного характера на мембранах: главным образом — солей жесткости: CaCO₃ и CaSO₄, поскольку они заполняют поры мембран, а это приводит к преждевременным отмычкам, замене мембран, повышению расхода электроэнергии [2].

В литературе приводятся результаты многочисленных исследований по комбинированию метода ОО практически со всеми другими методами опреснения, включая многообещающий метод мембранной дистилляции (МД), разработанный сравнительно недавно и сочетающий в себе основные достоинства мембранных методов (простота, модульность, легкость автоматизации и т.д.) с возможностью опреснения соленой воды с высокой концентрацией солей (100–200 г/дм³) и получения при этом пермеата с очень низким содержанием солей (5–10 мг/дм³); организации процесса при низких температурах (40–90°C) с использованием солнечной и геотермальной энергии, а также бросового тепла различного технологических процессов [4, 5].

Следует отметить, что метод МД основан на мембранно-термических процессах и предусматривает контакт предварительно нагретой соленой воды или ее концентрата с горячей поверхностью микропористой гидрофобной мембраны, в результате чего молекулы водяного пара переносятся через мембрану на ее холодную поверхность, где конденсируются и отводятся в качестве целевого продукта. Движущей силой процесса является разность парциальных давлений паров воды на этих поверхностях, обусловленный перепадом температур. Конденсация паров воды и отвод пермеата организуется различными способами, но наиболее изученными являются модули МД с прямым контактом, когда конденсация осуществляется в потоке охлажденного пермеата [6].

Анализ перспектив использования гибридной технологии опреснения на основе методов ОО–МД показывает на необходимость решения двух важных задач. Первая из них связана с вопросами предотвращения образования осадков малорастворимых кальциевых соединений на мембранах МД, вторая — с выбором источника

бросового тепла, чтобы нивелировать основной недостаток метода МД, связанный с высокими тепловыми затратами при использовании традиционных источников тепловой энергии [7].

Известно, что для предотвращения образования осадков CaCO₃ на мембранах ОО обычно исходная вода подкисляется серной кислотой, а предотвращение наиболее проблемных осадков CaSO₄ достигается путем применения специальных ингибиторов (антискалантов — АС). Механизм действия последних основан на увеличении индукционного периода образования этой соли. В процессе опреснения ингибитор в составе концентрата, сбрасывается в море с соответствующим негативным экологическим эффектом, особенно болезненным в случае воды Каспийского моря — уникального водоема, в том числе, для производства осетровых.

Следует отметить, что АС — группа химических соединений, представляющих собой органические полимеры синтетического происхождения и среди них доминируют ингибиторы на основе фосфора (органофосфонаты). Практика применения этих ингибиторов показывает, на очень низкую степень биоразлагаемости — они сохраняются в водоеме в течении многих лет и приводят к проблемам эвтрофикации [8]. Поэтому растущие экологические проблемы и вводимые ограничения на выбросы фосфорсодержащих ингибиторов инициировали возникновение нового направления исследований, связанного с разработкой так называемых “зеленых антискалантов”, характеризующихся высокой степенью биоразлагаемости [9].

Кроме того, практика применения ОО показала, что использование АС может быть эффективным лишь при степени насыщения концентрата по сульфату кальция ≤230% [10]. Следует ожидать, что в результате более глубокого концентрирования на стадии МД указанный показатель может значительно превысить предельно допустимое значение степени насыщения сульфата кальция. Поэтому актуально применение и альтернативных способов решения сульфатной проблемы. В этой связи, на наш взгляд, представляются интерес два способа предварительной подготовки опресняемой воды: а) нанофильтрационной обработкой; б) ионообменным умягчением (Na-катионированием).

В литературе приводятся много примеров успешного применения метода НФ перед другими методами опреснения, включая ОО, в качестве элемента предварительной подготовки соленых. Так, согласно результатам исследований [11], проведенных с использованием модельного раствора морской воды с СС = 35 г/дм³, НФ позволяет достигнуть высокой селективности задержания ионов Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ и HCO₃⁻: соответ-

ственно 89.4; 94.0; 97.8 и 96.6%. Столь глубоким предварительным удалением ионов морской воды исключается выпадение кальциевых осадков на мембранах ОО, снижается осмотическое давление питательной воды. По совокупности это на 20% уменьшает затраты сравнительно с ОО без НФ. О положительных примерах применения НФ для предварительной подготовки морской воды в гибридных системах опреснения приводятся сведения в обзоре [12]. В частности, отмечается возможность почти двукратного повышения выхода опресненной воды в системе НФ–ОО.

Другой подход к снижению образования кальциевых осадков в установках ОО заключается в удалении катионов жесткости исходной воды методом ионного обмена. Первые работы в этом направлении были проведены еще в 70–80-ых гг. прошлого столетия для решения проблемы образования накипи в термических опреснительных установках. Наиболее глубокие исследования выполнены на воде Каспийского моря с использованием катионита КУ-2. Г.К. Фейзиевым в работе [13] показано, что жесткость каспийской воды может быть снижена с 76 мг-экв/дм³ (Са²⁺-16; Mg²⁺-60) до 20–30 мкг-экв/дм³ с кальциевой составляющей около 5 мкг-экв/дм³. Важным условием столь глубокого умягчения является использование метода противоточной или двухпоточно-противоточной регенерации. Использование более простого прямоточного способа регенерации приводит к росту остаточной жесткости умягченной воды, в частности, к повышению кальциевой жесткости до 1–2 мг-экв/дм³. Даже такая высокая остаточная жесткость оказывается достаточной для предотвращения выпадения сульфата кальция на мембранах установки обратноосмотического опреснения воды Каспийского моря при выходе пермеата до 70% [14].

Важным выводом данного направления исследований является обоснование возможности организации самоподдерживающегося процесса путем глубокой регенерации катионита натриевыми солями (NaCl + Na₂SO₄) морской воды из концентратов стадий термического или обратноосмотического опреснения, без дополнительного использования поваренной соли со стороны. Рекомендуемая концентрация натриевых солей, используемых для регенерации катионита составляет 6–12%.

В последние годы вновь возрастает интерес к этой технологии, что, видимо, связано с синтезом более эффективных ионитов, освоением систем автоматизации и другими причинами. В частности, в одной из последних публикаций обосновывается целесообразность повышения выхода пермеата до 85% в установках ОО опреснения солоноватых вод путем предварительной ионообменной очистки, вместо использования АС [15]. При этом реге-

нерация ионита производится остаточным концентратом ОО с добавкой небольшого количества NaCl. Авторы приводят ссылки и на другие работы с ионообменной предварительной подготовкой, подчеркивают важность учета состава исходной воды.

Целью настоящих исследований является сравнительный анализ гибридных ОО–МД технологий опреснения воды Каспийского моря с изучением возможностей двух альтернативных методов предварительной подготовки морской воды — нанофильтрацией и Na-катионированием. В данной работе выясняются также возможности условий отказа от антискалантов, приводится оценка максимального выхода опресненной воды.

2. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ГИБРИДНЫХ ПРОЦЕССОВ ОПРЕСНЕНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Принципиальная схема исследуемых систем гибридного опреснения морской воды представлена на рис. 1. Она может быть исследована в двух вариантах: НФ–ОО–МД и Na–ОО–МД. Вполне очевидно, что в подобных системах необходимо предусмотреть стадию нагрева концентрата ОО до 50–80°C, что характерно для питательной воды модуля МД. Как показано в ряде исследований, в условиях тепловых электрических станций (ТЭС) для нагрева воды до указанных температур может быть использовано бросовое тепло продуктов сгорания котлов с учетом ограничений, накладываемых на достижение “точки росы” [16].

Согласно предлагаемой схеме в варианте НФ–ОО–МД осветленная морская вода (МВ) насосом (1) подается в НФ-модуль, где делится на два потока: прошедший через мембрану пермеат (2), характеризующийся относительно низким содержанием ионов, по сравнению с исходной морской водой, а также концентрат. Часть концентрата (3) сбрасывается в море, а остальная часть (4) — возвращается в питательную линию НФ. Пермеат поступает в насос высокого давления (5) и далее в ОО-модуль, где опресняется с получением целевого продукта — опресненной воды (пермеата) (6) и концентрата, часть которого (7) возвращается в питательную линию ОО, а остальная часть (8) — подается в теплообменник (ТО). В последнем концентрат нагревается до 50–80°C за счет бросового тепла продуктов сгорания топлива (9) и используется для подпитки горячего контура модуля МД с насосом (10). Необходимое солесодержание концентрата в этом контуре обеспечивается величиной продувки (11). Продуваемый концентрат отводится в море по линии (14). На холодной стороне мембраны, включающей охладитель (ОХ) и насос (12) циркулирует пермеат. Пары воды, поступающие через мембрану, конденсиру-

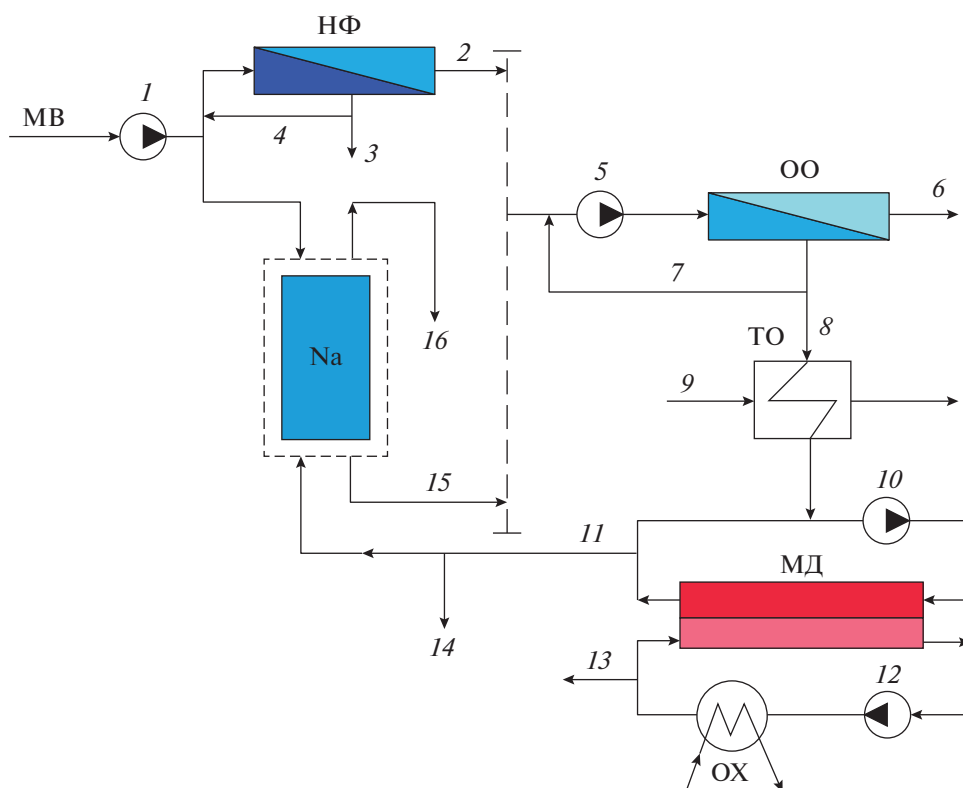


Рис. 1. Принципиальная схема опреснения морской воды с применением методов ОО и МД с двумя вариантами предварительной подготовки морской воды. МВ — морская вода; НФ — нанофильтрация; Na — натрий-катионирование; ОО — обратный осмос; ТО — теплообменник; МД — мембранная дистилляция; ОХ — охладитель пермеата; 1, 5, 10, 12 — насосы; 2 — пермеат НФ; 3 — сбросной концентрат НФ; 4 — концентрат в питательную линию НФ; 6 — пермеат ОО; 7 — концентрат в питательную линию ОО; 8 — концентрат ОО на подпитку МД; 9 — продукты сгорания топлива; 11 — продувка МД; 13 — пермеат МД; 14 — отвод продувки в море.

ются в охлажденном пермеате. Часть охлажденного пермеата (13) отводится из контура, далее смешивается с пермеатом ОО (6) и, при необходимости, после глубокого дообессоливания, используется в качестве добавочной воды котлов ТЭС.

Согласно другому варианту (Na—ОО—МД) предварительная подготовка (умягчение) осветленной морской воды осуществляется Na-катионированием. Опреснение умягченной морской воды (15) проводится по вышеописанной схеме. Принципиальное отличие заключается в том, что в рассматриваемом случае концентрат, продуваемый из горячего контура МД по линии (11) — смесь солей NaCl и Na_2SO_4 — используется для регенерации Na-катионитного фильтра с получением сбросного отработанного раствора (16), который представляет собой, практически, концентрат морской воды. Следует отметить, что на рис. 1 приведена упрощенная схема Na-катионирования. Согласно технологии, предложенной в [13] — рис. 2, исходя из особенностей каспийской воды, регенерацию катионита необходимо проводить в две стадии, используя насос (17): сначала

отработанным раствором предыдущей регенерации — из бака отработанного раствора (ОР), затем свежим регенерационным раствором — из бака продувочного раствора (ПР). При этом фильтрат свежего регенерационного раствора и процесса отмывки катионита, проводимой частью умягченной воды (УВ) собирается в бак ОР по линии (18) для использования в последующем цикле. Это позволяет восстановить 60–65% обменной емкости катионита на первой стадии регенерации, повысить удельный расход натриевых солей на регенерацию катионита до 2.5–2.7 г-экв/г-экв ионов жесткости и исключить возможность “гипсования” катионита. Для предотвращения выпадения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 на зернах катионита предусматривается подкисление (К) свежего регенерационного раствора (обычно, серной кислотой). В результате подкисления устраняется гидратная щелочность (OH^-) свежего регенерационного раствора, а карбонатная щелочность (CO_3^{2-}) переводится в бикарбонатную (HCO_3^-).

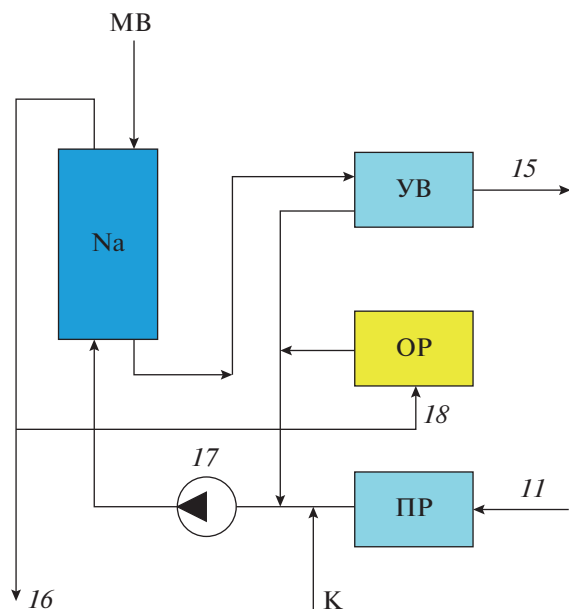


Рис. 2. Схема регенерации Na-катионитного фильтра [13]. УВ – умягченная вода; ОР – отработанный раствор; ПР – продувочный раствор; К – кислота; 11 – продувка МД; 15 – умягченная морская вода; 16 – сбросной отработанный раствор; 17 – насос; 18 – часть отработанного раствора для повторного использования.

Исследование стадий НФ и ОО были проведены с применением компьютерной программы ROSA (Reverse Osmosis System Analysis) [17]. При этом на стадии НФ предусматривалось использование мембраны марки NF-90, отличающейся от прочих достаточно высокой селективностью и по одновалентным ионам, а на стадии ОО – мембраны марки BW-300, широко применяемой для опреснения солоноватых вод, близких по составу к воде Каспийского моря.

Расчет стадии Na-катионирования выполнялся по методике [13], а модуля МД – по модели, основанной на критериальном уравнении Нуссельта и соответствующей методике, описанной в [18, 19]. Предусматривалось применение плоской-рамного модуля МД прямого контакта с мембраной фирмы Gelman, обладающей достаточно высокими техническими показателями: толщина – $\delta = 60$ мкм; радиус пор – $r = 0.225$ мкм; пористость – $\varepsilon = 80\%$.

Как было показано выше, основная цель исследований заключалась в выявлении условий предотвращения образования осадков CaSO_4 и CaCO_3 на стадии мембранной дистилляции при максимальном выходе опресненной воды и возможности отказа от АС. Для соблюдения принципа идентичности, оценка накипеобразующих свойств концентратов указанных солей в горячем контуре МД осуществлялась по степени насыщения сульфатом кальция (K_{CaSO_4}) и значении ин-

декса Ланжелье (ИЛ), так, как это принято в программе ROSA. Расчет этих показателей проводился по методикам, приведенным в [2] и [14].

Основные элементы расчетной модели приводятся ниже. Исследования были выполнены на примере воды Каспийского моря, которая в настоящее время опресняется методом ОО и используется на двух парогазовых установках мощностью по 400 МВт (Баку, Апшеронский полуостров). Ионный состав (мг/дм³): $\text{Ca}^{2+} = 320.9$; $\text{Mg}^{2+} = 729.9$; $\text{Na}^+ = 3174.9$; $\text{Cl}^- = 5034.3$; $\text{SO}_4^{2-} = 3264.0$; $\text{HCO}_3^- = 244.0$; $\text{CC} = 12768$. Показатель концентрации ионов водорода: pH 8.0. В соответствии с потребностью каждого энергоблока в воде расход пермеата стадии обратного осмоса принимался постоянным – 20 м³/ч.

3. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ

С учетом того, что из морской воды, умягченной методом НФ или Na-катионирования, на стадии ОО вырабатывается пермеат с выходом – $\beta_{\text{ОО}}$, а из концентрата ОО – пермеат стадии МД с выходом – $\beta_{\text{МД}}$, для сравниваемых вариантов гибридной системы опреснения общий выход опресненной воды (β_0 , НФ и β_0 , Na) может быть выражен формулами:

$$\beta_{0, \text{НФ}} = \beta_{\text{НФ}}(\beta_{\text{ОО}} + b_{\text{МД}}(1 - \beta_{\text{ОО}})), \quad (1)$$

$$\beta_{0, \text{Na}} = \beta_{\text{Na}}(\beta_{\text{ОО}} + \beta_{\text{МД}}(1 - \beta_{\text{ОО}})), \quad (2)$$

где $\beta_{\text{НФ}}$ и β_{Na} – выход умягченной воды по стадиям НФ и Na, соответственно.

Это выражение позволяет выбрать условия организации процесса, обеспечивающие максимальный выход опресненной воды с учетом ограничений, главным образом, на образование кальциевых осадков на мембранах.

Предполагается опреснение предварительно осветленной морской воды с расходом G_0 , м³/ч. Тогда выход пермеата на стадии НФ составит:

$$\beta_{\text{НФ}} = G_{\text{п, НФ}}/G_0, \quad (3)$$

где $G_{\text{п, НФ}}$ – расход пермеата стадии НФ (м³/ч), который в смеси с частью концентрата стадии ОО используется в качестве питательной воды последней.

Для оценки расходов основных потоков могут быть использованы формулы:

Расход пермеата НФ – $G_{\text{п, НФ}}$, м³/ч:

$$G_{\text{п, НФ}} = G_{\text{п, ОО}}/\beta_{\text{ОО}}, \quad (4)$$

где $G_{\text{п, ОО}}$ – расход пермеата ОО; $G_{\text{п, ОО}} = 20$ м³/ч.

Тогда расход подпиточной воды стадии МД (концентраата стадии ОО) – $G_{\text{под, МД}}$, составит:

$$G_{\text{под, МД}} = G_{\text{п, НФ}} - G_{\text{п, ОО}}. \quad (5)$$

На основании величины $G_{\text{п, НФ}}$ по формуле (3) определяется расход морской воды, подаваемой в систему. При этом величины $\beta_{\text{НФ}}$ и $\beta_{\text{ОО}}$ принимаются в пределах наиболее характерных значений этих показателей – 0.7 [2]. Расчеты стадий НФ и ОО выполняются в среде программы ROSA и, наряду с расходами потоков, включают определение концентраций всех ионов в каждом потоке, осмотических давлений этих концентратов, удельного расхода электроэнергии, площади поверхности мембран и ряда других показателей. Результаты отдельной группы расчетов, а именно – степени насыщения концентрата по сульфату кальция и значения ИЛ – позволяют оценить потенциал образования кальциевых осадков на поверхности мембран.

Указанные критерии могут быть использованы и для стадии мембранной дистилляции. Однако, необходимо учесть, что данный процесс протекает при более высоких температурах и СС. Величина K_{CaSO_4} для стадии МД может быть вычислена как частное от деления произведения активных концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} на произведение растворимости этой соли, %:

$$K_{\text{CaSO}_4} = S_{\text{Ca, МД}} S_{\text{SO}_4, \text{МД}} f_2^2 \times 100 / \text{PP}_{\text{CaSO}_4}, \quad (6)$$

где $S_{\text{Ca, МД}}$ и $S_{\text{SO}_4, \text{МД}}$ – концентрации соответствующих ионов в циркуляционном растворе горячего контура МД, моль/дм³; $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ – произведение растворимости сульфата кальция (моль/дм³)²; f_2 – коэффициент активности двухвалентных ионов, рассчитываемый по формуле Дебая–Хюккеля.

Концентрации каждого из ионов в горячем контуре ($S_{i, \text{МД}}$) могут быть выражены через их соответствующие значения в концентрате стадии ОО (подпиточной воде МД) – $S_{i, \text{к, ОО}}$ – известных из расчетов по программе ROSA:

$$S_{i, \text{МД}} = S_{i, \text{к, МД}} \text{КФ}, \text{ моль/дм}^3, \quad (7)$$

где КФ – концентрационный фактор, характеризующий степень упаривания подпиточной воды в горячем контуре МД:

$$\text{КФ} = 1/(1 - \beta_{\text{МД}}) = S_{\text{к, МД}}/S_{\text{к, ОО}}, \quad (8)$$

где $S_{\text{к, МД}}$ и $S_{\text{к, ОО}}$ – СС концентрата, продуваемого из горячего контура МД и концентрата ОО, соответственно, г/дм³. Исходя из условия использования продувочной воды горячего контура МД для регенерации Na-катионитного фильтра величина $S_{\text{к, МД}}$ варьировалась в диапазоне 60–120 г/дм³.

На основании табличных данных, приводимых в литературе, зависимость $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ от темпе-

ратуры (T), в области 50–90°C, может быть описана выражением:

$$\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = (0.0013T^2 - 0.2562T + 13.42) \times 10^{-5} \quad (\text{моль/дм}^3)^2. \quad (9)$$

На основании приведенных выражений, для принятых $\beta_{\text{НФ}}$ и $\beta_{\text{ОО}}$ могут быть рассчитаны предельно допустимые значения $\beta_{\text{МД}}$ (или $S_{\text{к, МД}}$), отвечающие максимальному значению $K_{\text{CaSO}_4} = 100\%$ и соответствующие максимальной выработке опресненной воды по гибридной схеме в целом.

По вопросу отложения CaCO_3 следует отметить, что программа ROSA позволяет для стадий НФ и ОО подобрать дозу кислоты, обеспечивающую значение ИЛ близкое к нулю, при котором эта соль не образуется. Для стадии МД данная задача может быть решена путем более глубокой декарбонизации морской воды (увеличением дозы кислоты) перед НФ или подкислением подпиточной воды МД. При этом величина ИЛ в концентрате горячего контура МД может быть рассчитана по методике, применяемой в [2, 14]:

$$\text{ИЛ} = \text{pH}_{\text{ф}} - \text{pH}_{\text{р}}, \quad (10)$$

где $\text{pH}_{\text{р}}$ и $\text{pH}_{\text{ф}}$ – равновесное и фактическое значения pH концентрата МД:

$$\text{pH}_{\text{р}} = \text{p}K_2 - \text{PP}_{\text{CaCO}_3} - \lg S_{\text{Ca}^{2+}} - \lg S_{\text{HCO}_3^-} + 2\sqrt{\mu_{\text{к, МД}}} / (1 + 1.5\sqrt{\mu_{\text{к, МД}}}), \quad (11)$$

$$\text{pH}_{\text{ф}} = \text{pH}_{\text{к, ОО}} + 0.5 \left(\left(\sqrt{\mu_{\text{к, ОО}}} / (1 + 1.5\sqrt{\mu_{\text{к, ОО}}}) \right) - \sqrt{\mu_{\text{к, МД}}} / (1 + 1.5\sqrt{\mu_{\text{к, МД}}}) \right) - 0.99(1 - \beta_{\text{МД}}), \quad (12)$$

где K_2 – константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени; $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ – произведение растворимости карбоната кальция (моль/дм³)²; $S_{\text{Ca}^{2+}}$ и $S_{\text{HCO}_3^-}$ – концентрации соответствующих ионов в концентрате МД, моль/дм³; $\text{pH}_{\text{к, ОО}}$ – pH концентрата ОО; $\mu_{\text{к, ОО}}$ и $\mu_{\text{к, МД}}$ – ионные силы концентратов ОО и МД, моль/дм³, рассчитываемые по формуле:

$$\mu = 0.5 \sum S_i z_i^2, \text{ моль/дм}^3, \quad (13)$$

где z_i – валентность иона; S_i – концентрации ионов в соответствующих концентратах, моль/дм³.

Величины $\text{p}K_2$ и $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ зависят только от температуры и для области 50–90°C могут быть аппроксимированы выражениями:

$$\text{p}K_2 = 6 \times 10^{-5} T^2 - 0.0098T + 10.53, \quad (14)$$

$$\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = (0.0006T^2 - 0.1T + 7) \times 10^{-9}. \quad (15)$$

Капитальные затраты стадий НФ, ОО и МД коррелируют с требуемой расчетной поверхно-

стью мембран — $F_{НФ}$, $F_{ОО}$ и $F_{МД}$, соответственно. Для стадий НФ и ОО этот показатель рассчитывается по программе ROSA согласно принятому дизайну: числу параллельно включенных модулей и элементов в каждом модуле. Для стадии МД этот показатель может быть рассчитан по формуле:

$$F_{МД} = G_{МД}/(3.6J), \text{ м}^2, \quad (16)$$

где $G_{МД}$ — производительность МД по пермеату, $\text{м}^3/\text{ч}$; J — удельный расход пермеата, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$:

$$J = B_m (P_1(t_{мг}) X_{вa_b} - P_2(t_{мх})) = B_m \Delta P_d, \quad (17)$$

где B_m — коэффициент проницаемости мембраны, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с Па})$; $P_1(t_{мг})$ и $P_2(t_{мх})$ — давление водяного пара над чистой водой при температуре горячей и холодной поверхности мембраны, Па; ΔP_d — движущая сила процесса МД, Па; $X_{в}$ — молярная доля воды в питающем концентрате; a_b — коэффициент активности воды.

$$B_m = \left[\frac{3\tau\delta \left(\frac{\pi RT}{8M} \right)^{1/2}}{2\epsilon r} + \frac{\tau\delta \text{ Па}}{\epsilon} \frac{RT}{PD M} \right]^{-1}, \quad (18)$$

где ϵ , r , δ — технологические показатели мембраны, приведенные выше; τ — извилистость пор мембраны, в долях; M — молярная масса воды, $\text{г}/\text{моль}$; R — универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль К})$; T — средняя температура мембраны, К; Па — давление воздуха в порах, равное атмосферному давлению, Па; PD — произведение общего давления в порах мембраны на коэффициент диффузии, $\text{Па м}^2/\text{с}$.

Расчет стадии умягчения морской воды по гибридной схеме Na—ОО—МД сводится к оценке выхода умягченной воды (β_{Na}), концентраций ионов в ней и объема катионита, который также входит в капитальные затраты. Согласно данным [13] собственные нужды Na-катионитного фильтра определяется расходом части умягченной воды на отмывку катионита от продуктов регенерации в количестве 8–10%-ов, т.е. $\beta_{Na} = 0.9$.

При умягчении воды изменяются только концентрации катионов: уменьшаются концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} , эквивалентно увеличивается концентрация ионов Na^+ :

$$S_{Na, \text{ум}} = S_{Na, \text{м}} + (Ж_{\text{м}} - Ж_{\text{ум}}), \text{ мг-экв}/\text{дм}^3, \quad (19)$$

где $S_{Na, \text{м}}$ и $S_{Na, \text{ум}}$ — концентрации ионов натрия в морской и умягченной воде, $\text{мг-экв}/\text{дм}^3$; $Ж_{\text{м}}$ и $Ж_{\text{ум}}$ — жесткость морской и умягченной воды, соответственно, $\text{мг-экв}/\text{дм}^3$.

Объем катионита (V_k) рассчитывается по формуле:

$$V_k = 24G_{Na} (Ж_{\text{м}} - Ж_{\text{ум}})/(E_k a n), \text{ м}^3, \quad (20)$$

где G_{Na} — производительность блока Na-катионирования, $\text{м}^3/\text{ч}$; E_k — рабочая обменная емкость

катионита КУ-2; a — число рабочих фильтров; n — число регенераций одного фильтра в сутки.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В табл. 1 и 2 представлены основные результаты расчетов стадий НФ и ОО по программе ROSA с дизайном: 5 модулей с 7-мью элементами NF-90 в каждом для стадии НФ и 3 модуля с 7-ю элементами BW-300 в каждом — для стадии ОО, а также результаты компьютерной симуляции стадии Na-катионирования. Для приведения в соответствие расхода потоков с техническими характеристиками мембранных элементов предусмотрена рециркуляция части концентрата в исходную воду. В варианте НФ—ОО предусмотрено подкисление морской воды с дозой серной кислоты $129 \text{ мг}/\text{дм}^3$ и снижение pH питательной воды до 5.9 перед НФ. Этим обеспечивается практически нулевое значение ИЛ, свидетельствующее о предотвращении образования отсадков CaCO_3 на мембранах НФ.

При расчете гибридной схемы Na—ОО—МД была учтена возможность более глубокого декаркальцинирования морской воды Na-катионированием и, в этой связи — отказа как от АС, так и кислоты, при решении проблемы образования обоих видов кальциевых отложений на мембранах ОО. Методом подбора остаточной жесткости умягченной морской воды было установлено, что нулевые значения ИЛ концентрата ОО достигаются при содержании кальция в умягченной воде — $5 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Это соответствует общей остаточной жесткости умягченной воды — $0.75 \text{ мг-экв}/\text{дм}^3$, что значительно превышает предельно возможную глубину умягчения — $0.02\text{--}0.03 \text{ мг-экв}/\text{дм}^3$. Объем катионита определялся из условия: $E_k = 1200 \text{ г-экв}/\text{м}^3$, $a = 2$, $n = 3$.

По данным табл. 1 можно судить о расходах всех потоков, о содержании солей в них и других показателях. Обращает внимание на себя тот факт, что предварительная подготовка морской воды методом НФ перед ОО позволяет снизить СС питательной воды до $1.6 \text{ г}/\text{дм}^3$, против $12.8 \text{ г}/\text{дм}^3$ в морской воде. При Na-катионировании СС умягченной воды повышается до $13.5 \text{ г}/\text{дм}^3$, то есть на $0.7 \text{ г}/\text{дм}^3$ (5.5%). Объясняется это повышение тем, что эквивалентная масса ионов натрия превышает тот же показатель ионов жесткости. Столь существенная разница в СС питательной воды ОО приводит к увеличению осмотического давления концентрата ОО и, соответственно, к увеличению удельного расхода электроэнергии при Na-катионировании: 2.13 против $0.75 \text{ кВт ч}/\text{м}^3$ при НФ. Однако, более высокий выход умягченной воды и относительно низкий расход электроэнергии, характерные для стадии Na-катионирования, в значительной степени компенсируют эту разницу.

Таблица 1. Основные результаты расчетов стадий НФ–ОО и Na–ОО гибридной схемы

№	Показатели	НФ–ОО		Na–ОО	
		НФ	ОО	Na	ОО
1	β , %	70	70	90	70
2	Расход питательной воды, м ³ /час	46.9	32.9	27.5	33.6
3	Расход морской воды, м ³ /час	40.8	—	27.5	—
4	Расход рециркуляции, м ³ /час	6.1	4.3	—	5
5	Расход пермеата, м ³ /час	28.6	20	25 ¹	20
6	Расход концентрата, м ³ /час	12.2	8.6	2.5	8.6
7	Площадь поверхности мембран, м ²	1301	781	6.9 ²	781
8	СС питательной воды, мг/дм ³	12768	1573	12768	13453
9	СС пермеата, мг/дм ³	1573	55.7	13453 ³	218
10	СС концентрата, мг/дм ³	38861	5116	—	44327
12	Уд, расход эл-энергии, кВт ч/м ³	1.2	0.75	0.4	2.13
13	ИЛ	0.01	–3.32	—	0.02
14	K_{CaSO_4} , %	169	0.95	—	2.73
15	pH питательной воды	5.9	5.1	8	8
17	pH концентрата	6.2	5.5	—	7.7

Примечания. 1 и 3 — умягченной воды; 2 — объем катионита КУ-2, м³.

Таблица 2. Концентрации ионов в пермеате НФ, умягченной воде (Na) и в концентратах ОО, мг/дм³

Варианты	Потоки	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
НФ–ОО	Пермеат НФ	10	23	561	874	96	9
	Концентрат ОО	33	76	1822	2842	316	28
Na–ОО	Ум. вода Na-кат.	5	6	4902	5031	3259	253
	Концентрат ОО	17	20	16 147	16 555	10 771	817

Что касается проблемы кальциевых отложений, то подкисление морской воды перед НФ с доведением pH до 5.9 обеспечивает значение ИЛ концентрата равное 0.01. Этим исключается возможность выпадения осадка CaCO₃ на мембранах НФ. Использование пермеата на стадии ОО приводит к отрицательному значению ИЛ в концентрате с достаточно высокой абсолютной величиной (3.32), что свидетельствует о надежной защите от выпадения осадка CaCO₃ также и мембран ОО.

В случае предварительного Na-катионирования морской воды задача по предотвращению образования осадка CaCO₃ на мембранах ОО решается без подкисления. Как видно из табл. 1, только за счет снижения концентрации ионов кальция до 5 мг/дм³ значение ИЛ концентрата снижается до 0.02.

Результаты расчетов позволяют прогнозировать выпадение осадка CaSO₄ на мембранах НФ, так как степень насыщения этой соли в концентрате достигает 170%. На стадии ОО данный по-

казатель составляет незначительную величину — около 1%. Таким образом, возникает необходимость в защите мембран НФ от выпадения осадка CaSO₄. Как было отмечено выше, в пределах степени насыщения концентрата по этой соли от 100 до 230%, для повышения индукционного периода кристаллизации этой соли, целесообразно использовать антискаланты. Это и рекомендуется расчетной программой ROSA. Для схемы с Na-катионированием характерно низкое значение K_{CaSO_4} — менее 3%, ввиду низкой концентрации ионов кальция в умягченной воде.

Дальнейшие исследования были посвящены изучению вопросов образования осадков в горячем контуре МД при использовании в качестве подпиточной воды концентратов стадии ОО с ионным составом, приведенным в табл. 2. Результаты расчетов K_{CaSO_4} и ИЛ в зависимости от температуры и СС концентрата в горячем контуре МД представлены на рис. 3. Их анализ показыва-

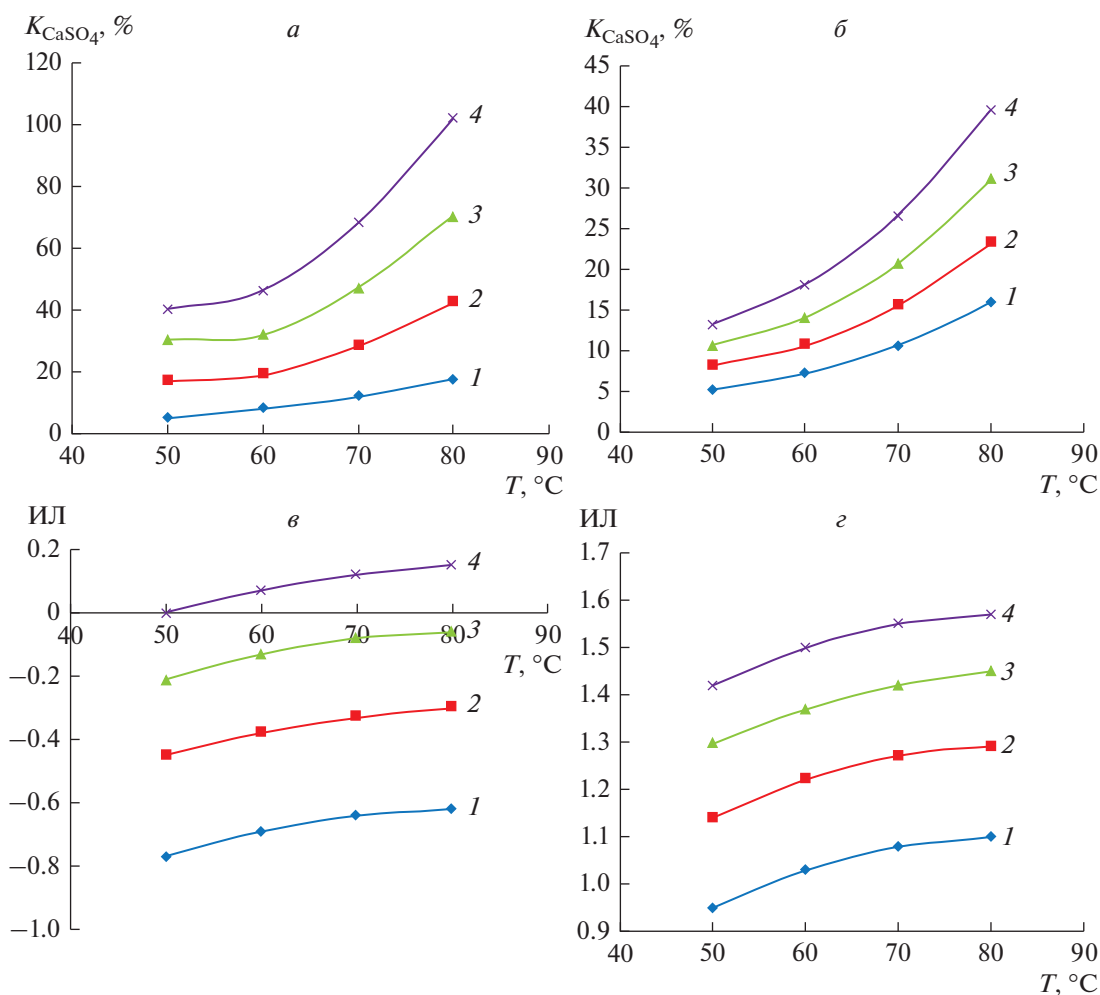


Рис. 3. Графики зависимости K_{CaSO_4} и ИЛ концентрата МД от температуры и СС в горячем контуре. (а) и (в) НФ–ОО–МД; (б) и (г) Na–ОО–МД; а) и б) K_{CaSO_4} ; в) и г) ИЛ; 1 – СС = 60 г/дм³; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 120.

ет, что независимо от способа предварительной подготовки выпадение осадка сульфата кальция исключается поскольку K_{CaSO_4} не превышает 100%, но для варианта с НФ, при температуре 80°C и СС – 120 г/дм³, этот показатель достигает предельного значения (рис. 3а, 3б). Обычно, для надежности, рекомендуется ограничивать $K_{CaSO_4} \leq 90\%$ [10]. С этим условием при НФ варианте, в режиме работы модуля МД с СС – 120 г/дм³ необходимо ограничить температуру в горячем контуре ($\leq 75^\circ\text{C}$) или СС (≤ 110 г/дм³). В варианте предварительного Na-катионирования (рис. 3б) выпадение осадка этой соли надежно исключается, поскольку $K_{CaSO_4} \leq 40\%$.

Анализ данных рис. 3в, 3г показывает, что при НФ варианте предварительной подготовки отсутствует опасность выпадения $CaCO_3$ на стадии МД, поскольку ИЛ концентрата имеет преимущественно отрицательные значения и изменяет-

ся от -0.83 до 0.15 . В основном это объясняется низким значением pH концентрата ОО, используемой для подпитки МД – pH 5.5. Напротив, высокое значение pH концентрата ОО при Na-катионировании морской воды (7.7) обуславливает высокие значения ИЛ концентрата: до 1.52 с прогнозом выпадения осадка $CaCO_3$ на стадии МД. Поэтому требуется более глубокое умягчение морской воды. Последующими расчетами было установлено, что лишь в режиме снижения кальциевой жесткости умягченной воды до 50 мкг-экв/дм³ ИЛ концентрата МД принимает значения близкие к нулю даже при СС = 100–120 г/дм³.

Результаты расчетов расхода пермеата в стадии МД и связанных с ним других показателей приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4а, независимо от температуры, повышение СС концентрата МД до 120 г/дм³ способствует росту концентрационного фактора почти до 23.5 при НФ и 2.7-ми при

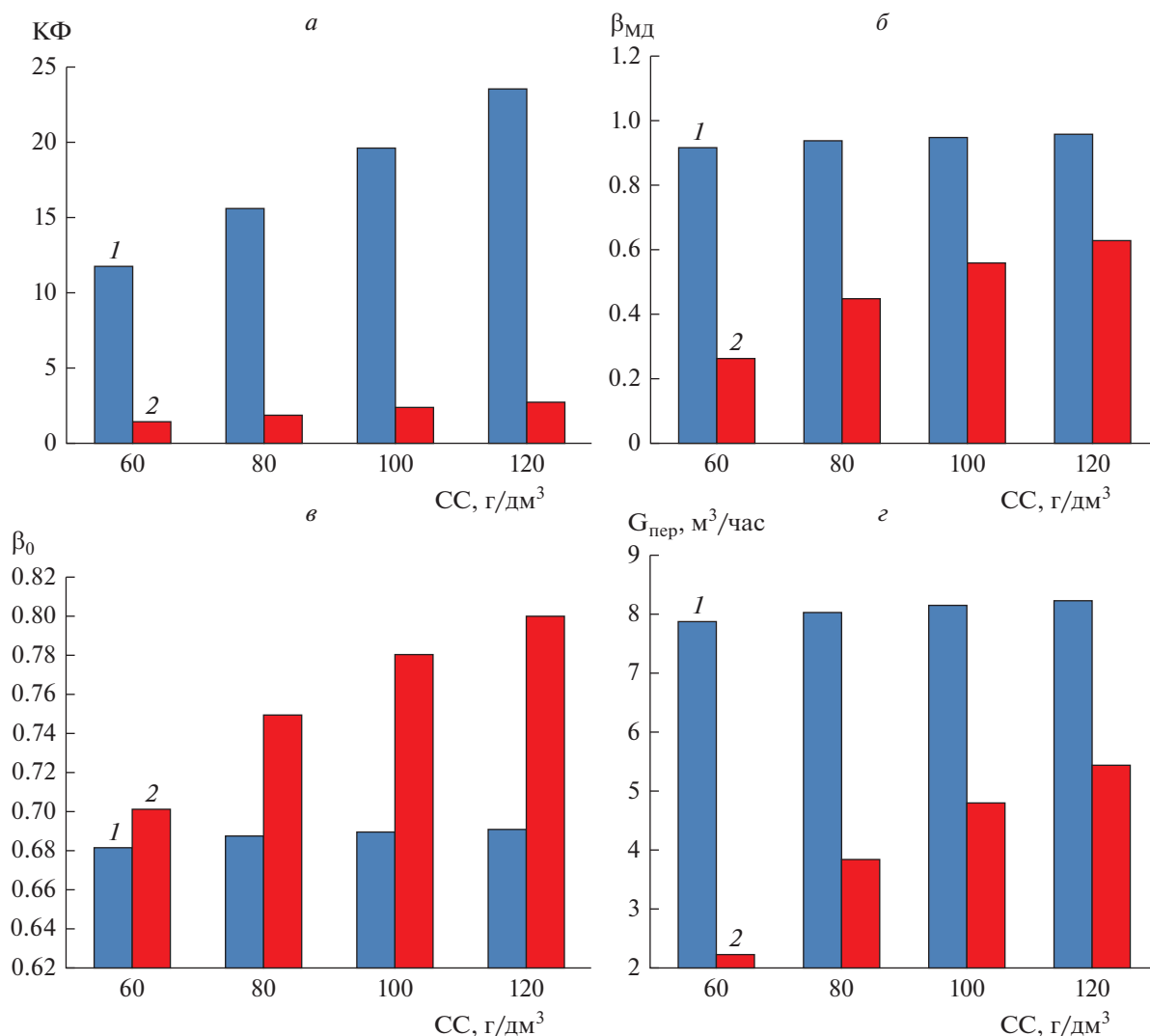


Рис. 4. Зависимость концентрационного фактора (а), расхода пермеата МД (б), его выхода (в) и общего выхода пермеата по гибридной схеме (г) от СС концентрата в горячем контуре МД. 1 – НФ–ОО–МД; 2 – Na–ОО–МД.

На предварительной подготовке. Столь существенная разница объясняется более высоким значением СС концентрата стадии ОО характерного для Na-катионирования (табл. 2). Это же является причиной более высокого расхода и выхода пермеата МД (рис. 4б, 4в): дополнительная максимальная выработка пермеата достигается при СС = 120 г/дм³, составляя 8.2 и 5.4 м³/ч, соответственно, или 40 и 27% от расхода пермеата стадии ОО. Вместе с тем, по показателю выхода пермеата по гибридной схеме в целом, вариант с Na предварительной подготовки имеет определенное преимущество (рис. 4г): 80% против 69% по схеме с НФ предподготовкой при максимальном СС. Это объясняется более высоким выходом умягченной воды – $\beta_{\text{Na}} = 90\%$.

Как показали расчеты, коэффициент проницаемости мембраны МД – B_m зависит только от темпе-

ратуры концентрата и с ростом температуры от 50°C до 80°C этот показатель увеличивается в узком диапазоне: от 1.61×10^{-6} до 1.66×10^{-6} кг/(м² с Па). Остальные показатели – движущая сила процесса (ΔP_d), удельный расход пермеата (J) и площадь поверхности мембраны (F_m) – зависят как от температуры, так и СС концентрата. При этом сравниваемые варианты гибридных схем оказывают влияние только на величину площади поверхности мембраны, поскольку они отличаются расходами пермеатов. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 3 и рис. 5.

Как следует из табл. 3, с повышением температуры концентрата в горячем контуре МД удельный расход пермеата, независимо от СС, увеличивается в 2.2 раза: в среднем, от 1.45 до 3.12 кг/(м² с). Это объясняется тем, что при фиксированном значении температуры пермеата в холодном контуре,

Таблица 3. Зависимость удельного расхода пермеата и движущей силы процесса МД от СС и температуры концентрата

СС, г/дм ³	Показатели	Единица измерения	T, °C			
			50	60	70	80
60	$J \times 10^3$	кг/(м ² с)	1.69	2.23	2.86	3.59
	ΔP_d	Па	1049	1370	1741	2158
80	$J \times 10^3$	кг/(м ² с)	1.52	2.01	2.58	3.36
	ΔP_d	Па	947	1288	1570	2020
100	$J \times 10^{-3}$	кг/(м ² с)	1.38	1.78	2.28	2.97
	ΔP_d	Па	855	1095	1386	1789
120	$J \times 10^3$	кг/(м ² с)	1.19	1.53	1.96	2.56
	ΔP_d	Па	738	943	1190	1538

увеличение температуры концентрата приводит к увеличению температурного напора, и, соответственно, разности парциальных давлений паров воды на горячей и холодной сторонах мембраны. Последняя увеличивается, в среднем, от 900 до 1900 Па. С увеличением СС концентрата величина ΔP_d уменьшается примерно на 30%, что обусловлено снижением молярной доли воды в концентрате. Слабая зависимость коэффициента проницаемости мембраны от температуры концентрата и его СС приводит к тому, что изменение удельного расхода пермеата подчиняется той же закономерности, что и ΔP_d .

Обратная зависимость площади поверхности мембраны от удельного расхода пермеата обуславливает снижение площади мембраны с увеличением температуры и уменьшением СС. Причем, более заметное влияние оказывает температура. Как видно из рис. 5 с увеличением температуры

концентрата площадь мембран уменьшается в 2–2.2 раза, а с увеличением СС — увеличивается в 1.2–5 раз.

Считаем, что данные по площадям мембран всех трех стадий обработки и необходимому объему катионита могут быть использованы для решения оптимизационных задач в последующем.

При сравнении рассматриваемых гибридных схем по СС смеси пермеатов ОО и МД, используемых для подготовки добавочной воды котлов высокого давления, согласно литературным данным, СС пермеата МД был принят равным 10 мг/дм³. Установлено, что в варианте предварительной подготовки морской воды методом НФ смесь пермеатов характеризуется СС равным 42 против 174 мг/дм³ в варианте предварительной подготовки Na-катионированием. Поэтому дополнительная очистка смеси этих пермеатов, которая, как правило, проводится на модулях электродеионизации или фильтрах смешанного действия, потребует меньших затрат [10].

Исходя из анализа полученных результатов, в заключительной части исследований, была изучена также возможность решения сульфатной проблемы в гибридной схеме НФ–ОО–МД путем использования частично декальцинированной Na-катионированием морской воды для питания стадии НФ. Установлено, что даже при высоких значениях выходов пермеатов ($\beta_{НФ} = \beta_{ОО} = 0.8$) максимально допустимая кальциевая жесткость питательной воды НФ, обеспечивающая степень насыщения сульфата кальция в горячем контуре МД не более 90%-ов, составляет 5.5 мг-экв/дм³ (рис. 6, кривая 1). При этом расход кислоты, обеспечивающей практически нулевое значение ИЛ (0.1–2 мг/дм³) составляет 125 мг/дм³ против 162 мг/дм³ при использовании не умягченной воды. Максимальный выход опресненной воды стадии МД составляет 63%, а в целом по схеме достигает 66.7% от исходной воды.

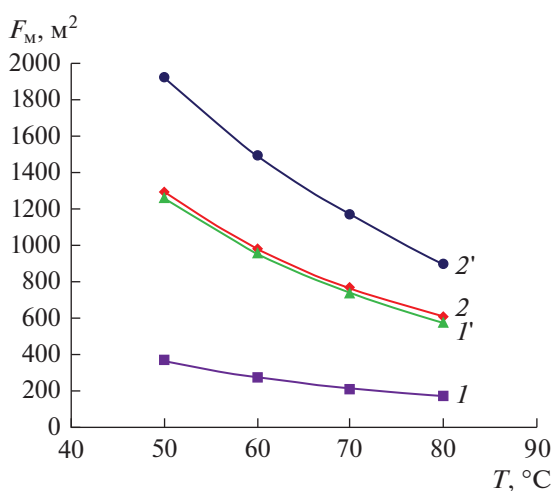


Рис. 5. Зависимость площади поверхности мембран МД от температуры и СС концентрата. 1–1' — Na-ОО–МД; 2–2' — НФ–ОО–МД; 1, 2 — СС = 60 г/дм³; 1', 2' — 120 г/дм³.

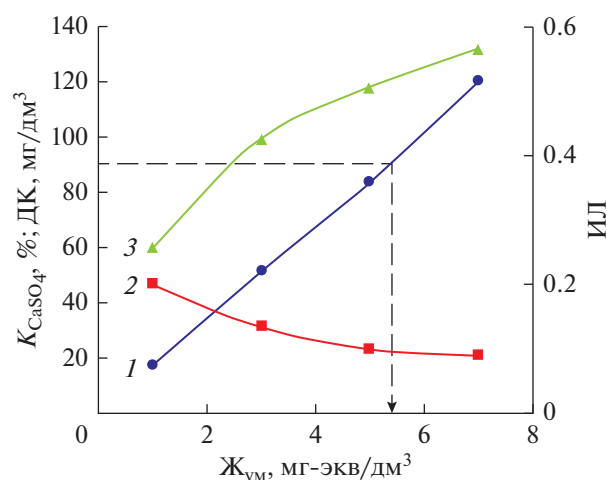


Рис. 6. Зависимость K_{CaSO_4} (1), ИЛ (2) концентрата МД и дозы кислоты в питательной воде НФ – D_k (3) от жесткости умягченной воды при СС концентрата – 120 г/дм³, температуре – 80°C.

Столь высокая допустимая кальциевая жесткость питательной воды НФ позволяет использовать более простую проточную схему регенерации катионитного фильтра и повысить количество умягченной воды, получаемой за каждый фильтроцикл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ гибридных схем ОО–МД технологий опреснения воды Каспийского моря с двумя вариантами решения проблемы образования осадков кальциевых солей жесткости на мембранах: 1) с предварительной нанофильтрацией, 2) с предварительным Na-катионированием в режиме регенерации катионита только продувочным раствором стадии МД с концентрацией 6–12%.

Анализ полученных результатов показывает, что основной недостаток гибридной схемы с НФ предварительной подготовкой связан с необходимостью применения антискантов, что нежелательно по экологическим соображениям, особенно для таких чувствительных водоемов как Каспийское море. Недостатком можно считать также отмеченные выше ограничения максимальных значений температуры и солесодержания концентрата МД: $\leq 75^\circ\text{C}$, $CC \leq 110 \text{ г/дм}^3$. Достоинства данного варианта гибридной схемы, в первую очередь, связаны с применением только мембранных технологий, которые обеспечивают простоту и компактность. Сюда же надо отнести относительно низкий удельный расход электроэнергии – 1.88 кВт ч/м³ в целом по схеме и низкое солесодержание полученного пермеата – 42 мг/дм³, по сравнению с вариантом

предварительной подготовки морской воды Na-катионированием: 2.5 кВт ч/м³ и 174 мг/дм³, соответственно.

К достоинствам гибридной схемы с предварительной подготовкой морской Na-катионированием можно отнести экологическую чистоту, из-за возможности отказа от использования как антискантов, так и серной кислоты. Кроме того, данный вариант позволяет снять ограничения на солесодержание и температуру концентрата в горячем контуре МД, надежно решить проблему образования кальциевых осадков на мембранах. А недостаток связан с громоздкостью ионообменного оборудования и высоким удельным расходом электроэнергии на стадии ОО, так как СС умягченной воды значительно превышает СС пермеата НФ.

Гибридная схема Na–НФ–ОО–МД, предусматривающая подпитку НФ частично декальцированной и подкисленной водой позволяет решить проблему образования осадка сульфата кальция на всех стадиях. Для этого, при 80%-х выходах пермеатов НФ и ОО, а также максимальном СС концентрата МД, достаточно методом Na-катионирования снизить кальциевую жесткость морской воды с 16 до 5.5 мг-экв/дм³. Таким образом, предварительное Na-катионирование может рассматриваться важным условием экологического совершенствования гибридной ОО–МД технологии опреснения воды Каспийского моря.

В дальнейшем планируется проведение исследований по вопросам экспериментальной проверки полученных результатов, оптимизации и технико-экономического анализа рассматриваемых гибридных систем, которые представляют интерес в плане подготовки добавочной воды прикаспийских ТЭС из морской воды.

5. ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ТЭС	тепловая электрическая станция
НФ	нанофильтрация
Na	натрий катионирование
ОО	обратный осмос
МД	мембранная дистилляция
ИЛ	индекс Ланжелье
СС	солесодержание, мг/дм³ (г/дм³)
K_{CaSO_4}	степень насыщения концентрата сульфатом кальция, %
$\beta_{НФ}$	выход пермеата НФ
$\beta_{ОО}$	выход пермеата ОО
β_{Na}	выход умягченной воды
β_0	общий выход пермеата

PR_{CaSO_4}	произведение растворимости сульфата кальция, $(\text{моль/дм}^3)^2$
PR_{CaCO_3}	произведение растворимости карбоната кальция, $(\text{моль/дм}^3)^2$
pH_p	равновесное значение pH концентрата МД
pH_ϕ	фактическое значение pH концентрата МД
δ	толщина мембраны, мкм
r	радиус пор мембраны, мкм
ε	пористость мембраны, %
B_m	коэффициент проницаемости мембраны, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с Па})$
J	удельный расход пермеата МД, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$
ΔP_d	движущая сила процесса МД, Па
F	площадь поверхности мембраны, м^2
V_k	объем катионита, м^3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curto D., Franzita V., Guercio A. // A Review of the Water Desalination Technologies. Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 670.
2. Salinas-Rodriguez S.G. et al. // Seawater Reverse Osmosis Desalination. Assessment and Pre-treatment of Fouling and Scaling. IWA PUBLISHING. London. 2021. P. 301.
3. Elmesmary M.M. et al. // Hybridization of desalination processes. Int. J. Eng. Res. and Appl. 2017. V. 7. Issue 4. P. 41–44.
4. Parisa Biniiaz et al. // Water and Wastewater Treatment Systems by Novel Integrated Membrane Distillation. ChemEngineering. 2019. V. 3. P. 8. 10.3390
5. Daniel Gonzalez et al. // Membrane Distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 80. P. 237–259.
6. Anton A. Kiss, Olga M. Kattan Readl // An industrial perspective on membrane distillation processes. J. Chem Technol Biotechnol. 2018. V. 93. P. 2047–2055.
7. Jantaporn Waritha et al // Specific energy requirement of direct contact membrane distillation. Chemical Engineering Research and Design. 2017. V. 128. P. 15–26.
8. Feiner M. et al. Increased RO concentrate toxicity following application of antiscalants—acute toxicity tests with the amphipods *Gammarus pulex* and *Gammarus roeseli*. Environmental Pollution. 2015. V. 197. P. 309–312.
9. Konstantin Popov et al. A Comparative Performance Evaluation of Some Novel (Green) and Traditional Antiscalants in Calcium Sulfate Scaling. Advances in Materials Science and Engineering, 2016. P. 1–10.
10. Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Хоружий О.В. // Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2012. С. 429.
11. Dong Zou et al. // Development of lower cost seawater desalination process using NF technologies — A review. J. Desalination. 2015. V. 376. P. 109–116.
12. Bassel A. et al. // Nanofiltration as Preatreatment Step in Seawater Desalination: A Review. Arabian J. For Science and Engineering. 2000. V. 43(9). P. 4413–4432.
13. Фейзиев Г.К. // Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. Изд. 2-е. Баку: “Тахсил” ТПП, 2009. С. 442.
14. Карелин Ф.Н. // Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988. С. 208.
15. Martin Futterlieb et al. // Limits of High Recovery Inland Desalination: Closed-Circuit Reverse Osmosis—a Viable Option? Chem. Ing. Tech. 2021. V. 9. P. 1–11.
16. Hussam Jouhare et al. // Waste heat recovery technologies and applications. Thermal Science and Engineering Progress. 2018. V. 6. P. 268–289.
17. www.rosa9.software.informer.com.
18. Рудобаума С.П., Махмуд С.Ю. // Математическое моделирование процесса мембранной дистилляции. Химия и химическая промышленность. 2012. Т. 55. С. 100–103.
19. Khalifa A. et al. // Experimental and theoretical investigation on water desalination using direct contact membrane distillation. Desalination. 2017. V. 404. P. 22–34.

Hybrid Technology Seawater Desalination Based on Reverse Osmosis and Membrane Distillation Methods

J. A. Ahmedova*

Azerbaijan State Oil and Industry University, Baky, 1000 Azerbaijan

*e-mail: ahmedova_cahan1975@mail.ru

The article presents the results of a computational and analytical study of hybrid RO—MD (Reverse Osmosis—Membrane Distillation) technologies for desalination of the Caspian Sea, providing for the production of an additional amount of desalinated water by the MD method from RO concentrates heated to 50–80°C due to waste heat of fuel combustion products in steam boilers. Two options for solving the problem of the formation of CaCO_3 and CaSO_4 precipitates on membranes were studied: with preliminary nanofiltration (NF) or Na-cationation (Na) of sea water, as an alternative to the use of antiscalants (AS) and acid. The negative environmental effect of most plants (eutrophication of water bodies) and their low efficiency at high concentrations of desalinated water are taken into account. The Langelier index (CaCO_3) and the degree of concentrate saturation (CaSO_4) were used as criteria for precipitation of deposits on the membranes. The NF

and RO processes were studied using the ROSA computer program, and the MD and Na processes were studied by computer simulation of the corresponding calculation models. It was found that at a 70% permeate yield at the NF and RO stages, the possibility of calcium precipitation on the RO and MD membranes is prevented, but their precipitation on the NF membranes is predicted, which makes the use of AS forced. At the same time, additional permeate production at the MD stage from RO concentrates reaches 40% of the amount of permeate from RO stadium, and the electricity consumption in general according to the scheme is 1.88 kWh/m³. Reducing the calcium hardness of sea water to 50 µg-eq/dm³ by the Na-cationization method makes it possible to refuse both the use of AS and acidification with sulfuric acid with additional production of MD permeate – 27% relative to RO permeate. Electricity consumption rises to 2.5 kWh/m³. To use the known advantages of NF without the use of AS, a hybrid Na–NF–RO–MD scheme is proposed. It has been established that at 80% yields of NF and RO permeates, to prevent the formation of CaSO₄ precipitates at all stages of treatment, it is sufficient to reduce the hardness of sea water from 16 to 5.5 m-eq/dm³, and by acidifying the softened water to exclude the formation of CaCO₃ precipitates.

Keywords: desalination, nanofiltration, Na-cationization, reverse osmosis, membrane distillation, hybrid schemes, calcium deposits

УДК 54-128.4:544.6.018.462.42

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН 4-ВП-ГЭМА-SiO₂ И ИХ ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

© 2023 г. О. В. Лебедева^а, *, Т. В. Раскулова^б, **, С. А. Безносюк^с, А. В. Рябых^с,
Л. В. Фомина^б, Е. И. Сипкина^а

^аИркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

^бАнгарский государственный технический университет, ул. Чайковского, 60, Ангарск, 665835 Россия

^сАлтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 Россия

*e-mail: oks18021972@gmail.com

**e-mail: raskulova@list.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 20.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Методом золь–гель синтеза сформированы гибридные органо-неорганические мембраны на основе тетраэтоксисилана и допированных ортофосфорной кислотой сополимеров 4-винилпиридина (4-ВП) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Мембраны отличаются высокими значениями обменной емкости и протонной проводимости. Увеличение протонной проводимости гибридных органо-неорганических мембран по сравнению с исходным сополимером можно связать с генерацией кристаллизационной воды при формировании фрагмента диоксида кремния, что следует из квантово-химического моделирования локальной структуры мембраны, включающей органическую часть из продукта сополимеризации 4-ВП с ГЭМА (44 атома) и неорганическую часть из 27 атомов, повторяющую структуру блока диоксида кремния.

Ключевые слова: гибридные органо-неорганические мембраны, протонная проводимость, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S2218117223020049, EDN: HYVVXZ

ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные материалы и мембраны нашли широкое применение в химической технологии, биотехнологических процессах, в механических и микроэлектронных устройствах, медицине, экологии и т.д. Особое распространение ионообменные мембраны различных типов, в том числе органо-неорганические (гибридные), находят в энергетике, так как используются в составе мембранно-электродного блока твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ), что связано, в первую очередь, с широчайшей возможностью модификации их проводящих, механических и химических свойств путем изменения типа входящих в их структуру компонентов.

Такие мембраны обладают высокой термостойкостью и механической прочностью [1], а также обеспечивают значительную протонную проводимость [2]. При этом по ряду показателей, например, механической прочности, возможности регулирования гидрофильной составляющей, такие мембраны превосходят традиционные коммерческие мембраны типа Nafion [3, 4]. Кроме того, они

могут отличаться более низкой стоимостью. В настоящее время ионпроводящие полимерные мембраны получают на основе полиимидов [3], полиэфир-эфиркетонов [5], полиариленэфиркетонов [6], полипирролов [7], эпоксисодержащих полимеров [8], триазолсодержащих полимеров [9] и т.д.

Для улучшения механических свойств, повышения термостабильности, водостойкости, протонной проводимости полимерных мембран вводят неорганические наполнители, такие как оксиды кремния и циркония [10], оксиды церия и титана [11], углеродные материалы, такие как нанотрубки, фуллерены или производные графена [12], гетерополикислоты (полисурьмяная [13], поливольфрамовые [14]).

Среди неорганических компонентов, доступных для применения в промышленном масштабе, наиболее предпочтительным представляется диоксид кремния из-за его более низкой стоимости. Допирование мембран диоксидом кремния повышает их термическую, химическую и механическую стабильность, а также ионную проводимость [15].

Показано, что основная часть неорганических прекурсоров, главным образом, влияет на строение мембран, и не содержит в своем составе химически-активных групп, способных к генерации протонов, либо к интеркаляции кислот-допантов в состав мембраны [20].

Ранее нами был получен и исследован широкий ряд гибридных мембран на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и бинарных сополимеров различной природы допированных ортофосфорой или сульфированных серной кислотами: 4-винилпиридин–2-гидроксиэтилметакрилат, 2-метил-5-винилпиридин–винилхлорид, 2-метил-винилпиридин–винилацетат, винилпиразол–винилхлорид, винилпиразол–метилметакрилат, винилпиразол–винилацетат, стирол–аллилглицидиловый эфир. При этом показано [16–19], что протонная проводимость ряда мембран, сформированных из гибридного композита, более чем на порядок превышает проводимость мембран, полученных на основе сополимеров при отсутствии в них дополнительных протонпроводящих группировок. Увеличение протонной проводимости гибридных мембран происходит за счет повышения пористости и, следовательно, увеличения суммарного объема каналов, обеспечивающих протонный перенос [20].

Цель работы заключается в объяснении экспериментальных значений протонной проводимости гибридных органо-неорганических мембран на основе сополимеров 4-ВП-ГЭМА и продукта гидролитической поликонденсации ТЭОС в сравнении с органическими сополимерами 4-ВП-ГЭМА с помощью квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химическая оценка термодинамической устойчивости локальной структуры композита. С помощью пакета программ ORCA 4.2.0. [21] методом функционала плотности Becke-PerdewBP86, состоящего из обменного функционала B88 и корреляционного функционала PW86 [22, 23], с использованием базисного набора def2-SVP [24] оценили термодинамическую устойчивость молекулярных систем, моделирующих различную конформацию составных частей сополимера. Использовали подход, реализованный в работе [25], где для сходной атомно-молекулярной системы был обоснован выбор метода и базиса при компьютерном моделировании. Для расчета одноэлектронной энергии путем процедуры самосоглашения использовали алгоритм сходимости DIIS с критерием сходимости по энергии 10^{-8} Хартри с параметром сетки интегрирования Grid5. Расчеты проводились с применением метода аппроксимации вычисления интегралов Split-R1-J. В результате компьютерного моделирования получены значения внутренней энергии U_0^0 при $T = 0$ К

для всех рассматриваемых структур. Далее был рассчитан гессиян энергии аналитическим способом, из которого получены гармонические частоты колебания. На основании значений частот колебаний получили значения функции Гиббса G при $p = 1$ атм и $T = 298.15$ К с помощью алгоритмов программного пакета ORCA, основанных на методах статистической термодинамики. Полученные значения термодинамических функций U_0^0 и G_{298}^0 использовали для оценки термодинамической устойчивости атомно-молекулярных структур звена сополимера. Данную оценку проводили путем расчета изменения термодинамической функции образования данной структуры как разность соответствующего значения энергии модельной структуры и суммы энергий неорганического и органического компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеры 4-винилпиридина (4-ВП) с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) были получены в условиях свободно-радикального инициирования под действием динитрила азобисизомасляной кислоты при температуре 60°C в растворе ДМФА [17].

Синтез гибридных мембран проводили по разработанному нами ранее методикам [26, 27]. Методом золь–гель синтеза с участием тетраэтоксисилана (ТЭОС) [28, 29] получены гибридные мембраны, состоящие из полимерной матрицы, в которой равномерно распределены частицы гидратированного диоксида кремния (схема 1). Для придания ионпроводящих свойств, мембраны были допированы раствором 9 М H₃PO₄.

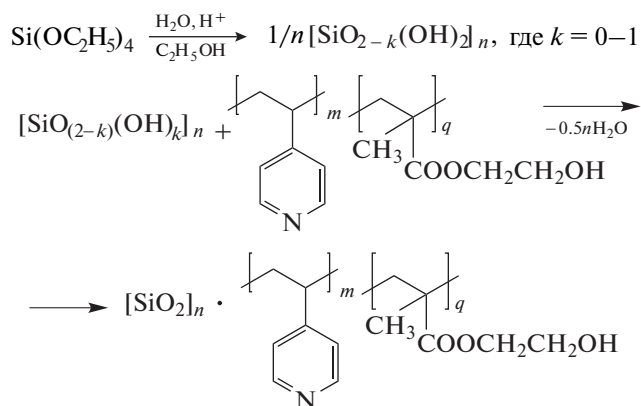


Схема 1.

Гибридные мембраны 4-ВП-ГЭМА-SiO₂ изучены физико-химическими методами (элементный анализ, ИК спектроскопия, ТГА и ДСК, ионообменная емкость, протонная проводимость, механические свойства) [17]. Синтезированные гибридные мембраны имеют следующие характеристики: ионообменную емкость 2.1 мг-экв/г, протонную

Таблица 1. Протонная проводимость (σ) мембран на основе сополимеров 4-ВП-ГЭМА и их композитов с SiO_2

Основа мембраны	T , К	σ , См/см
Сополимер 4-ВП-ГЭМА	298	6.4×10^{-4}
SiO_2 : сополимер 4-ВП-ГЭМА	298	8.7×10^{-3}
SiO_2 : сополимер 4-ВП-ГЭМА	303	9.1×10^{-3}
SiO_2 : сополимер 4-ВП-ГЭМА	313	1.2×10^{-2}
SiO_2 : сополимер 4-ВП-ГЭМА	333	1.6×10^{-2}

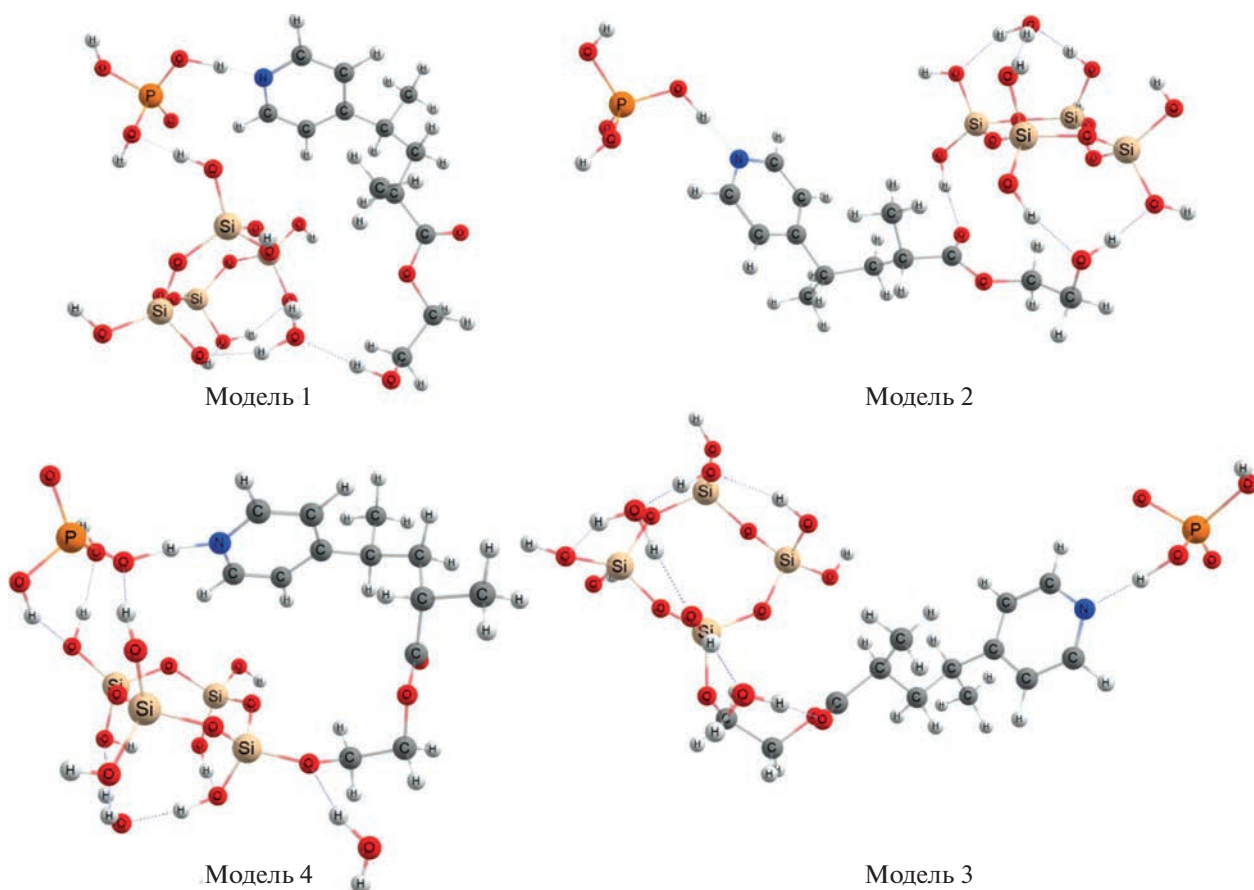
проводимость $(0.9\text{--}1.9) \times 10^{-2}$ См/см (табл. 1), энергию активации 12 ± 2 кДж/моль в интервале 298–363 К, термостойкость до 412°C, прочность при разрыве 55.5 МПа [17].

Анализ данных табл. 1 показывает, что протонная проводимость гибридных мембран более чем на порядок превышает протонную проводимость полимерных мембран. Для объяснения данного факта была проведена квантово-химическая оценка термодинамической устойчивости модельной структуры композита.

Термодинамические характеристики модельных структур. Структура силоксанового фрагмента, используемого в данном моделировании, показана в [25]. На рис. 1 представлены различные модельные структуры, симулирующие одно звено сополимера 4-ВП-ГЭМА с присоединенной к пиридиновому кольцу молекулой фосфорной кислоты.

Проведена оптимизация геометрии для двух молекулярных структур (Модель 1 и Модель 2) и двух ковалентных структур (Модель 3 и Модель 4), отличающихся относительным положением силоксанового фрагмента. В Модели 1 и Модели 2 связь между силоксановой и органической частью композита обусловлена межмолекулярными водородными связями. В Модели 3 и Модели 4 учтена возможность образования ковалентной связи Si–O–C при взаимодействии гидроксильных групп силоксана и органической компонентой сополимера.

В Модели 1 молекула воды, выделявшаяся за счет замыкания цикла силоксана и имеющая с ним три водородные связи, образует дополнительную межмолекулярную связь с гидроксильной группой сополимера. Таким образом, она имеет координационное число 4. Молекула фос-

**Рис. 1.** Модельные структуры звена сополимера 4-ВП-ГЭМА.

форной кислоты, связанная с пиридиновым циклом, образует водородную связь с гидроксильной группой неорганического фрагмента силоксана с противоположной стороны относительно первой межмолекулярной связи. В Модели 2 силоксановый фрагмент развернут по отношению к органическому блоку композита противоположной стороной кольца. Вода, возникшая из неорганической части композита, и фосфорная кислота не образуют связующих межмолекулярных звеньев между органической и неорганической частями композита. Здесь два гидроксила силоксана образуют водородные связи с гидроксильной группой сополимера. Третья гидроксильная группа силоксанового фрагмента взаимодействует с атомом кислорода карбонильной группы сополимера.

В Модели 3 вторая молекула воды, образовавшаяся при взаимодействии двух гидроксильных групп, вступает в кулоновское взаимодействие с гидроксильной группой силоксанового фрагмента и карбонильным кислородом сополимера. Вода, ранее вошедшая в неорганическую часть композита, и фосфорная кислота не образуют внутримолекулярных связующих звеньев между фрагментами композита. Конформация Модели 3 напоминает конформацию Модели 2. В Модели 4 молекула фосфорной кислоты, связанная с пиридиновым циклом, образовала дополнительно три водородные связи с гидроксилами неорганического фрагмента. Молекула воды, выделившаяся при образовании ковалентной связи между органической и неорганической составляющими композита,

образовала одну межмолекулярную связь с кислородом группировки Si—O—C. Ориентация между органическим и неорганическим блоками в композите четвертой модели подобна ориентации в Модели 2 и в Модели 3, когда первая молекула воды стабилизирована неорганическим фрагментом и не принимает участия в образовании межмолекулярных связей.

В табл. 2 проведено сравнение по энергии метастабильных состояний органо-неорганического композита 4-ВП-ГЭМА-SiO_(2-k)(OH)_{2k} в различных моделях сопряжения.

Из расчетов (табл. 2) видно, что разность энергий всех четырех структур невелика. Наиболее устойчивы структуры Моделей 2 и 4. С позиций статистической термодинамики можно предположить, что в реальной структуре сополимера могут присутствовать все виды конформаций звеньев соответствующих моделей, что подтверждается малой интенсивностью колебаний группировки Si—O—C в ИК спектре. Но Модель 3 имеет самую высокую энергию по сравнению с Моделью 4. Поэтому по величине относительной энергии можно выделить следующий ряд по частоте встречающихся конформаций звеньев в сополимере: 3 < 1 < 2 < 4.

Все модели можно сгруппировать по конформационному признаку. На Схеме 2 показан принцип расчета полной энергии (E) и изменение функции Гиббса (ΔG) реакции образования структур композита по уравнению $E_{\text{обр}}(\text{композит}) = E(\text{композит}) - E(\text{орг.}) - E(\text{неорг.})$.

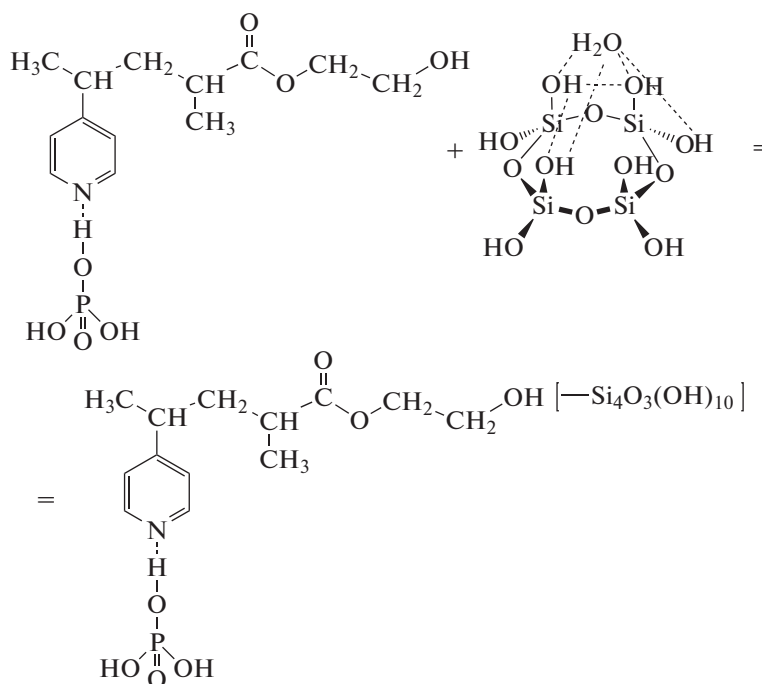


Схема 2.

Таблица 2. Сравнение параметров энергии метастабильных состояний органо-неорганического композита 4-ВП-ГЭМА–SiO_(2-k)(ОН)_{2k} в различных моделях сопряжения по отношению к Модели 4

Номер модели	Полная энергия структуры, эВ/(кДж/моль)	Функция Гиббса G_{298}^0 структуры, эВ/(кДж/моль)	Число водородных связей (n)
1	0.286/(27.56)	0.182/(17.57)	8
2	0.138/(13.25)	0.106/(10.19)	8
3	0.366/(35.27)	0.259/(24.96)	7
4	0	0	9

На рис. 2 представлены изменения термодинамических функций (внутренней энергии при $T = 0$ К ΔE и функции Гиббса при $T = 298.15$ К ΔG), вычисленные с использованием закона Гесса и Схемы 2. Все значения приведены относительно значений для Модели 4.

Из рис. 2 видно, что разность энергий структур невелика. Два минимума соответствуют наиболее устойчивым структурным Моделям 2 и 4. При этом Модель 4 характеризуется максимальным числом водородных связей (9), силоксановый фрагмент удерживается ковалентной связью Si–O–C и тремя водородными связями, образованными с участием молекулы фосфорной кислоты.

В Моделях 1 и 2 одинаковое количество водородных связей (8), при этом первая выше по энергии, чем вторая. Это можно объяснить усилением межэлектронного отталкивания ввиду плотной конформации, а также тем, что неорганическая часть удерживается только за счет одной водородной связи, образованной между молекулой воды и ОН-группой сополимера, а также одной водородной связью от фосфорной кислоты. Модель 2 ниже по энергии. Неорганическая часть удержи-

вается 2-мя водородными связями от Si–ОН к HO–C и одной от Si–ОН к O=C.

Вычисление изменения функций Гиббса образования модельных структур позволяет уточнить ряд по вероятности по Больцману встречи определенных структур звеньев сополимера: $3 < 1 < 2 < 4$. Он повторяет ряд, полученный на основе анализа полной одноточечной энергии структур при $T = 0$ К, но показывает более дифференцированное распределение, показывая относительно небольшую вероятность встречи супрамолекулярной структуры 1 и ковалентной структуры 3.

Дополнительно произведена оценка прочности межмолекулярного взаимодействия молекулы фосфорной кислоты с атомом азота пиридиновой группировки путем вычитания из полной энергии структуры органического компонента, связанного с фосфорной кислотой, суммы свободных молекул кислоты и органического компонента. Получено значение 70 кДж/моль, что свидетельствует о наличии сильной водородной связи фосфорной кислоты и пиридиновой группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что при формировании композита 4-ВП-ГЭМА–SiO₂ молекула фосфорной кислоты связана с атомом азота достаточно крепкой водородной связью (70 кДж/моль). В наиболее устойчивой Модели 4 молекула H₃PO₄ имеет один свободный от взаимодействий атом водорода. Он может легко отщепиться ввиду сдвига электронной плотности и участвовать в переносе протона по механизму Гроттуса. Увеличение протонной проводимости гибридных мембран в сравнении с мембранами, сформированными только из органического сополимера, можно связать с участием в транспорте ионов водорода не только молекул фосфорной кислоты, но и молекул воды, выделяющейся при формировании дендритной структуры силоксанового фрагмента структуры композита.

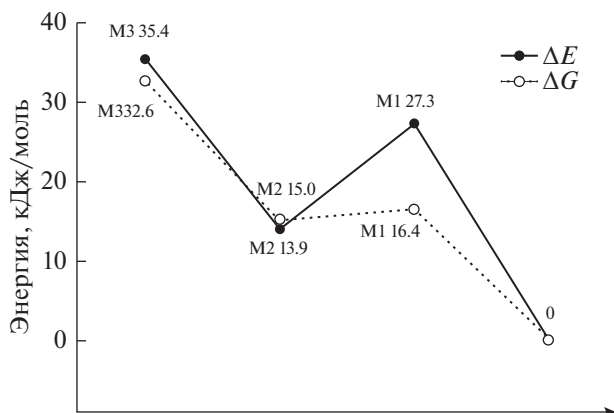


Рис. 2. Изменения термодинамических функций образования модельных структур, отнесенные к уровню Модели 4.

Найденные численным методом особенности строения гибридных мембран, содержащих диоксид кремния, объясняют рост их удельной электропроводности по сравнению с мембранами на основе сополимеров 4-ВП-ГЭМА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Honma J., Nakayama H., Nishikawa O., Sugimoto T., Nomura S. Organic/inorganic nano-composites for high temperature proton conducting polymer electrolytes // *Solid State Ionics*. 2003. V. 162–163. P. 237.
2. Ярославцев А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1277.
3. Ivanov V.S., Yegorov A.S., Allakhverdov G.R., Men'shikov V.V. Synthesis and investigation of polyimide-based proton-exchange membranes containing polysiloxane and crown ether moiety // *Oriental J. Chemistry*. 2018. V. 34. № 1. P. 255–264.
4. Guizhen Guo, Sun Youyi, Fu Qiang, MaYibing, Zhou Yaya, Xiong Zhiyuan, Liu Yaqing. Sol-gel synthesis of ternary conducting polymer hydrogel for application in all-solid-state flexible supercapacitor // *International J. hydrogen energy*. 2019. V. 44. P. 6103–6115.
5. Zhang Xiaoyu, Shiyuan Yu, Qian Zhu, Lianhua Zhao. Enhanced anhydrous proton conductivity of SPEEK/IL composite membrane embedded with amorphous functionalized mesoporous silica // *International J. hydrogen energy*. 2019. V. 44. P. 6148–6159.
6. Wang Yuanyuan, Xu Jingmei, Zang Huan, Wang Zhe. Synthesis and properties of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) containing amino groups/functional titania inorganic particles hybrid membranes for fuel cells // *International J. hydrogen energy*. 2019. V. 44. P. 6136–6147.
7. Brijesh K., Bindu K., Shanbhag Dhanush, Nagaraja H.S. Chemically prepared Polypyrrole/ZnWO₄ nanocomposite electrodes for electrocatalytic water splitting // *International J. hydrogen energy*. 2019. V. 44. № 2. P. 757–767.
8. Маркова М.В., Могнонов Д.М., Морозова Л.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А. Композиционные протонпроводящие мембраны на основе поливинилглицидилового эфира этиленгликоля // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2014. Т. 56. № 2. С. 216–225.
9. Roy S., Saha S., Kumar A.G., Ghorai A., Banerjee S. Synthesis and characterization of new sulfonated copolytriazoles and their proton exchange membrane properties // *J. applied polymer science*. 2020. V. 137. P. 48514.
10. Сафронова Е.Ю., Паршина А.В., Янкина К.Ю., Рыжкова Е.А., Лысова А.А., Бобришова О.В., Ярославцев А.Б. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и гидратированных оксидов кремния и циркония с функционализированной поверхностью, содержащей сульфогруппы: транспортные свойства и характеристика ПД-сенсоров в растворах аминокислот при различных pH // *Мембраны и мембранные технологии*. 2017. Т. 7. № 11. С. 110116.
11. Караванова Ю.А., Пономарев И.И., Стенина И.А., Волкова Ю.А. Исследование ионной проводимости ионообменных мембран на основе сульфированного полинафтилимиды, допированных оксидом церия // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 2. С. 102–106.
12. Prikhno I.A., Safronova E.Y., Ilyin A.B. Hybrid membranes synthesized from a Nafion powder and carbon nanotubes by hot pressing // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. № 13. P. 1228–1232.
13. Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А. Синтез и исследование протонной проводимости гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных полисурьмяной кислотой // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 4. С. 249–253.
14. Brijesh K., Bindu K., Dhanush Shanbhag, Nagaraja H.S. Chemically prepared Polypyrrole/ZnWO₄ nanocomposite electrodes for electrocatalytic water splitting // *International J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. Issue 2. P. 757–767.
15. Pan H., Zhang Ya., Pu H., Chang Z. Organic-inorganic hybrid proton exchange membrane based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes and sulfonated polyimides containing benzimidazole // *J. Sources of energy*. 2014. V. 263. P. 195–202.
16. Lebedeva O.V., Pozhidaev Y.N., Sipkina E.I., Chesnokova A.N., Ivanov N.A. Copolymers and proton conducting films based on N-vinylpyrrolone // *Advanced Materials Research*. 2013. V. 749. P. 71–76.
17. Лебедева О.В., Сипкина Е.И., Пожидяев Ю.Н. Гибридные мембраны на основе диоксида кремния и сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с 4-винилпиридином // *Мембраны и мембранные технологии*. 2016. Т. 6. № 2. С. 138–143.
18. Emelyanov A.I., Lebedeva O.V., Malakhova E.A., Raskulova T.V., Pozhidaev Y.N., Verkhozina Y.A., Larina L.I., Korzhova S.A., Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S. Acid-base membranes for solid polymer fuel cells // *Membranes and membrane technologies*. 2021. V. 3. № 3. P. 147–154.
19. Chesnokova A., Lebedeva O.V., Pozhidaev Y.N., Malakhova E.A., Raskulova T.V., Kulshrestha V., Kuzmin A.V., Pozdnyakov A.S. New non-fluorinated hybrid proton exchange membranes based on commercial precursors // *International J. hydrogen energy*. 2020. V. 45. № 37. P. 18716–18730.
20. Осипов А.К., Прихно И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в гибридных мембранах на основе перфторсульфополимеров // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 6. С. 406–410.
21. Neese F. The ORCA program system // *Wiley interdisciplinary Reviews—Computational Molecular Science*. 2012. V. 2. P. 73–78.
22. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. P. 3098.
23. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. P. 8822.
24. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for

- H to Rn: Design and assessment of accuracy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
25. Фомина Л.В., Малахова Е.А., Лебедева О.В., Позжидяев Ю.Н., Безносюк С.А., Фомин А.С., Раскулова Т.В. Механизм протонной проводимости ионпроводящих мембран на основе полисилсесквиоксанов // Вестник Ангарского Государственного Технического Университета. 2019. № 13. С. 81–89.
 26. Лебедева О.В., Позжидяев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Поздняков А.С., Бочкарева С.С. Полимерные электролиты на основе азотистых оснований // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 1. С. 20–25.
 27. Chesnokova A.N., Lebedeva O.V., Pozhidaev Y.N., Ivanov N.A., Rzhetshtskii A.E. Synthesis and properties of composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells // Advanced Materials Research. 2014. V. 884–885. С. 251–256.
 28. Добрянская Г.И., Зуб Ю.Л., Барчак М., Дабровский А. Синтез и структурно-адсорбционные характеристики бифункциональных ксерогелей, содержащих метильные и 3-меркаптопропильные группы // Коллоидный журн. 2006. Т. 68. № 5. С. 601–611.
 29. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955. 385 с.

Structural Features of 4-VP-HEMA-SiO₂ Hybrid Membranes and Their Proton Conductivity

O. V. Lebedeva^{1, *}, T. V. Raskulova^{2, **}, S. A. Beznosyuk³, A. V. Ryabykh³,
L. V. Fomina², and E. I. Sipkina¹

¹Irkutsk National Research Technical University, Lermontov St., 83, Irkutsk, 664074 Russia

²Angarsk State Technical University, Tchaikovsky St., 60, Angarsk, 665835 Russia

³Altai State University, Lenin Ave., 61, Barnaul, 656049 Russia

*e-mail: oks18021972@gmail.com

**e-mail: raskulova@list.ru

Hybrid organic-inorganic membranes based on tetraethoxysilane and orthophosphoric acid-doped copolymers of 4-vinylpyridine (4-VP) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were formed by the sol-gel synthesis method. The membranes are characterized by high values of exchange capacity and proton conductivity. An increase in the proton conductivity of hybrid organo-inorganic membranes compared to the initial copolymer can be associated with the generation of water of crystallization during the formation of a silicon dioxide fragment, which follows from quantum-chemical modeling of the local structure of the membrane, which includes an organic part from the copolymerization product of 4-VP with HEMA (44 atoms) and an inorganic part of 27 atoms, repeating the structure of the silicon dioxide block.

Keywords: hybrid organic-inorganic membranes, proton conductivity, quantum-chemical calculation

УДК 66.071.6

ВОЗДЕЙСТВИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

© 2023 г. Д. А. Сырцова^{а, *}, А. В. Зиновьев^б, М. С. Пискарев^б, Е. А. Скрылева^с, А. К. Гатин^д,
А. Б. Гильман^б, А. И. Гайдар^е, А. А. Кузнецов^б, В. В. Тепляков^а

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

^бИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
Москва, Россия

^сНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

^дФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

^еНаучно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 20.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Представлены новые результаты исследований по односторонней поверхностной модификации полимерных пленок и плоских композиционных мембран из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с использованием низкотемпературной плазмы. Обработку проводили в разряде постоянного тока на катоде и аноде, в качестве рабочей среды использовали воздух, время воздействия составляло от 10 до 60 с, рабочее давление в камере — 15–20 Па. Анализ структуры поверхностных слоев осуществляли методами РФЭС, АСМ и СЭМ, исследовали также контактные свойства поверхности. Экспериментально получены эффективные коэффициенты проницаемости для O₂, N₂, CH₄, CO₂, He и H₂, а также диффузии газов, рассчитаны эффективные коэффициенты растворимости газов для пленок ПВТМС, обработанных на катоде. Определены коэффициенты проницаемости исследуемых газов для композиционных мембран с селективным слоем из ПВТМС, модифицированных на катоде и аноде. Установлено, что выбор электрода существенным образом влияет не только на химическую структуру поверхностного и приповерхностного слоев ПВТМС, но и на газотранспортные параметры модифицированных образцов. Найдено, что в случае гомогенных пленок, модифицированных на катоде, значения коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости газов оказываются выше, а селективности — ниже, чем при обработке на аноде. При этом, при обработке пленок ПВТМС на катоде в течение 30 с удалось достичь повышения селективности по паре O₂/N₂ более, чем в два раза относительно исходных значений. Установлено, что при модификации композиционных мембран результаты отличаются от показателей, полученных для гомогенных пленок, причем, для композиционной мембраны, обработанной на катоде, удалось достичь селективности по паре O₂/N₂ в 2.5 раза выше исходного значения. Показан потенциал применения поверхностной модификации полимерных пленок и мембран в низкотемпературной плазме для улучшения их газоразделительных свойств.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, полимерные мембраны, низкотемпературная плазма, поверхностная модификация мембран

DOI: 10.31857/S2218117223020062, EDN: HZUCKI

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие мембранной науки и технологии, расширение областей применения мембран, наряду с синтезом новых полимерных структур, стимулирует развитие различных методов физико-химической модификации уже существующих газоразделительных мембран [1–11].

Одним из наиболее значимых направлений улучшения параметров мембран, например, повышение их селективности, является использование различных методов модификации поверхности, например, с использованием низкотемпературной плазмы [12–18], позволяющим изменить структуру поверхностного слоя, и, как результат,

его физико-химические свойства, в том числе, путем влияния на граничные условия трансмембранного газопереноса, при сохранении объемных свойств исходной полимерной матрицы. Еще одним преимуществом такого способа обработки является экологичность подхода, основанного на безрастворных технологиях. Проведенные ранее исследования [11–17] показали, что достигнутые результаты как по газопроницаемости, так и по селективности для полимерных пленок, обработанных в плазме, принципиально зависят от условий модификации. Основное внимание уделяется влиянию таких параметров, как время обработки в плазме, среда, в которой проводится обработка образца, сила тока и давление в камере. Однако, помимо этих условий важное значение имеет выбор электрода при использовании разряда постоянного тока и было установлено, что использование катода или анода оказывает существенное влияние как на химическую структуру поверхности модифицируемых пленок [18]. Отметим, что исследование влияния этих изменений на газопроницаемость полимерных пленок и мембран ранее не проводилось. В данной работе проведено изучение влияния типа электрода на структурные, газотранспортные и разделительные свойства полимерных пленок и композиционных мембран на основе поливинилтриметилсилана (ПВТМС) в случае их обработки в разряде постоянного тока пониженного давления в воздушной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В работе исследованы (1) гомогенные полимерные пленки из ПВТМС (толщина 60–80 мкм), полученные из 5 мас. % раствора полимера в толуоле методом полива раствора на целлофан, (2) пленки ПВТМС, подвергшиеся односторонней поверхностной модификации в разряде постоянного тока, а также (3) композиционные мембраны с непористым селективным слоем из ПВТМС, на ультрафильтрационной подложке из полиакрилонитрила (ПАН) (GKSS, Германия) полученные методом контактного погружения в 5% раствор ПВТМС в толуоле. Модификацию проводили в разряде постоянного тока пониженного давления на установке и по методике [19] на катоде и аноде при температуре 25°C, давлении рабочего газа (воздуха) в реакционной камере ~15 Па, токе разряда 50 мА и времени обработки от 10 до 60 с. Композиционные мембраны с селективным слоем из ПВТМС.

Методы исследования влияния модификации на структуру поверхностных слоев ПВТМС

Контактные свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания (θ), измеренных с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 по двум рабочим жидкостям — деионизованной воде (θ_w) и глицерину (θ_{gl}) (погрешность $\pm 1^\circ$). Измерения проводили как непосредственно после модифицирования пленок, так и после их хранения до 40 сут на воздухе при комнатных условиях. Величину работы адгезии (W_a), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов рассчитывали по методике [20] на основании экспериментально полученных величин θ .

Исследование химического состава поверхности исходного и модифицированного в плазме образцов ПВТМС проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС регистрировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500Versa-ProbeII с монохроматическим излучением $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 50 Вт, нейтрализация зарядов — двойная (с помощью электронной и ионной пушки), диаметр области анализа — 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи спектров $C1s$, $Si2p$ и $O1s$ — по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ/23.5 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/0.2 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца, калибровку шкалы энергии связи (E), проводили по $Au4f$ — 83.96 эВ и $Cu2p3$ — 932.63 эВ. Шкалу энергий связи корректировали по Е пика спектра $C1s$. Погрешность определения энергий связи составляла ± 0.2 эВ.

Исследование морфологии поверхности исходного и модифицированного в плазме образцов изучали с использованием атомно-силового микроскопа “Solver HV” (НТ-МДТ, Россия) в атмосфере воздуха при нормальных условиях с применением стандартных кантилеверов марки HA-NC (НТ-МДТ, Россия) с радиусом закругления острия иглы 10 нм. Измерения проводили в полу-контактном режиме с построением топографии и фазового контраста поверхности. Величины средней (Ra) и среднеквадратичной шероховатости (Rms) определяли с использованием программного обеспечения NOVA версии 1.1.0.1851 (НТ-МДТ, Россия).

Для изучения морфологии поверхности пленок и мембран ПВТМС использовали также метод сканирующей электронной микроскопии

(СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40, оснащенного дрейфовым детектором XFlash 1106. Для обеспечения схода заряда на поверхность образца напыляли тонкую проводящую пленку золота. Камеру микроскопа вакуумировали до рабочего давления 6×10^{-4} Па и измерения производили в режиме высокого разрешения при ускоряющем напряжении 20 кВ, минимальном токе зонда 15–50 пА и минимальном рабочем расстоянии 5–15 мм. Поперечные срезы мембран ПВТМС были получены с помощью ручного ротационного микротомы НМТ-2260.

Методика измерения параметров газопроницаемости

Определение проницаемости CO_2 , CH_4 , N_2 и He (с чистотой 99.9 об. %), а также смесей O_2/N_2 (20/80 об. %) и CO_2/CH_4 (90/10 об. %) проводили дифференциальным методом определения проницаемости с газохроматографическим окончанием при перепаде парциального давления исследуемого газа на мембране около 1 атм., температуре 22–23°C. В качестве газа-носителя использовали Ag и He . Подробное описание установка и методики измерений представлено в работе [21].

Коэффициент проницаемости газа P через мембрану рассчитывали по уравнению:

$$P_i = \frac{V c_i'}{A p (c_i - c_i')}, \quad (1)$$

где V – поток газа-носителя с пермеатом, выходящий из ячейки, $\text{см}^3(\text{н.у.})/\text{с}$; A – площадь мембраны, см^2 ; p – атмосферное давление, см рт. ст. ; c_i – концентрация компонента в потоке питания, об. %; c_i' – концентрация компонента в потоке газа-носителя, об. %.

Идеальная селективность проницаемости газов определяется как:

$$\alpha_{ij}^{\text{ид}} = \frac{P_i}{P_j}, \quad (2)$$

где P_i и P_j – коэффициенты проницаемости компонентов i и j , соответственно.

Фактор разделения f определяли как:

$$f = \frac{Y_i/Y_j}{X_i/X_j}, \quad (3)$$

где Y_i/Y_j – отношение концентраций газов c_x в пермеате, X_i/X_j – отношение их концентраций в ретентате.

Определение коэффициентов диффузии D через исходные и поверхностно-модифицированные модифицированные (неоднородные) пленки

проводили с использованием дифференциального метода проницаемости и последующей обработки полной формы экспериментальных кинетических кривых методом функционального масштабирования [22]. Ранее было показано [23, 24], что для неоднородных полимерных пленок в случае экспериментальных кинетических кривых, описываемых классическим уравнением зависимости потока газа от времени эксперимента, газоселективные характеристики трансмембранного переноса могут быть представлены в рамках эффективных величин $P_{\text{эф}}$, $D_{\text{эф}}$, $S_{\text{эф}}$, сохраняя известное соотношение:

$$P = DS, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии газа, $\text{см}^2/\text{с}$, S – коэффициент растворимости газа в полимере, $\text{см}^3_{\text{газа}}/(\text{см}^3_{\text{полимера}} \text{ см рт. ст.})$.

Коэффициент растворимости S рассчитывали из уравнения (6) как отношение P к D .

Селективность диффузии α_D определяли как

$$\alpha_{D_{ij}} = \frac{D_i}{D_j}, \quad (5)$$

а селективность растворимости α_S как

$$\alpha_{S_{ij}} = \frac{S_i}{S_j}. \quad (6)$$

Экспериментальная относительная погрешность составляла 5–7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние модификации на структуру и свойства приповерхностных слоев пленок и мембран ПВТМС

Эксперименты по определению контактного угла смачивания показали, что исходная пленка ПВТМС имеет гидрофобную поверхность и характеризуется значениями краевых углов смачивания по воде $\theta_{\text{в}} = 100^\circ$ и по глицерину $\theta_{\text{гл}} = 84^\circ$ (табл. 1). Установлено, что обработка в плазме приводит к существенной гидрофилизации поверхности, в частности, к увеличению полной поверхностной энергии пленок (γ) в 4–5 раз и многократному возрастанию ее полярного компонента ($\gamma^{\text{п}}$). Изучение стабильности достигнутых параметров в течение 40 дней показало, что при хранении модифицированных образцов на воздухе значения контактного угла увеличивается со временем, однако остается существенно ниже показателей для исходных пленок ПВТМС, поверхностная энергия при этом несколько уменьшается за счет уменьшения полярного компонента, но сохраняется на уровне, в несколько раз превышающем исходный для образцов, модифицированных как на катоде, так и на аноде (табл. 1). Отметим, что увеличение гидрофильности модифици-

Таблица 1. Поверхностные свойства пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде ($I = 50$ мА, $p = 20$ Па, $t = 30$ с)

Образец	Хранение на возд, сут.	θ , град		Поверхностная энергия γ , мДж/м ²		
		θ_v	θ_{gl}	γ	γ^p	γ^d
Исходный	—	100	84	25.2	1.0	24.2
Обработка на аноде	—	8	7	72.6	56.2	16.4
	7	22	20	67.9	51.6	16.3
	40	32	28	62.2	45.0	17.2
Обработка на катоде	—	8	8	72.6	56.4	16.2
	7	28	25	64.6	48.0	16.6
	40	43	37	54.3	36.3	18.3

Таблица 2. Атомные концентрации элементов на поверхности пленок ПВТМС до и после обработки в плазме на аноде и катоде ($I = 50$ мА, $p = 20$ Па, $t = 30$ с)

Образец	Концентрации, ат. %			C/Si	O/Si	O/C
	C	O	Si			
Исходный	83.0	1.7	15.3	5.4	0.1	0.02
Обработка на аноде	30.4	49.3	19.9	1.5	2.5	1.6
Обработка на катоде	42.8	40.5	16.4	2.6	2.5	1.0

рованной поверхности пленок ПВТМС может оказывать существенное влияние на граничные условия переноса потока газа через мембрану.

Детальное исследование химической структуры поверхности пленок ПВТМС, модифицированных в низкотемпературной плазме на аноде в атмосфере воздуха, представлено в работе [23]. Проведенный анализ данных позволяет заключить, что в результате воздействия плазмы поверхностный слой ПВТМС представляет собой композиционный материал, содержащий дисперсные частицы SiO₂, распределенные в модифицированной полимерной фазе, в составе которой представлено значительное количество кислородсодержащих групп CH₂–OH, C=O и C(O)OH. Отметим, что образование частиц SiO_x на поверхности является характерным для обработки и других кремнийорганических полимеров [24]. При этом наблюдаются существенные различия между образцами, обработанными на аноде и катоде, заключающиеся, в частности, в величине отношения O/C, которое составляет 1.6 на аноде и 1.0 на катоде (табл. 2), а также в количестве полностью окисленного кремния. Полученные данные свидетельствуют, что эффективность окисления при модифицировании полимера в разряде постоянного тока при обработке на аноде существенно выше, чем при обработке на катоде.

Воздействие плазмы в случае использования воздуха в качестве рабочей среды вызывает помимо увеличения концентрации кислородсодержа-

щих групп на поверхности полимерной пленки также заметные изменения морфологии поверхностного слоя, в частности, увеличение шероховатости поверхности (табл. 3).

Следует отметить, что увеличение параметров R_a и R_{ms} в большей степени наблюдалось при обработке пленок на катоде. Такие отличия в химической структуре поверхностных слоев и морфологии могут быть связаны с различной природой и эффективностью действия активных частиц — электронов и ионов, воздействующих на поверхность полимерной пленки на аноде и катоде [18]. Сравнительное исследование поверхности пленок и мембран ПВТМС методом АСМ выявило отличие параметров шероховатости как для исходных, так и для модифицированных образцов. Разница показателей шероховатости для исходных образцов связана, по-видимому, с разной скоростью испарителя при формировании гомогенной пленки толщиной 60–80 мкм и тонкого селективного слоя композиционной мембраны толщиной около 3 мкм. При этом, последующее относительное изменение шероховатости в результате обработки в плазме на поверхности селективного слоя происходит в меньшей степени, что может быть объяснено отводом тепла в пористую подложку мембраны.

Результаты исследования поверхности пленок ПВТМС методом СЭМ до и после обработки в разряде постоянного тока низкотемпературной плазмой обработки на аноде представлены на рис. 1. Дан-

Таблица 3. Величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) пленок и мембран ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде

Образец	R_a , нм	R_{ms} , нм	Ссылка
Исходная пленка ПВТМС	0.18	0.23	[18]
Пленка ПВТМС, обработка на аноде	0.8	1.44	[18]
Пленка ПВТМС, обработка на катоде	2.1	2.7	[18]
Исходная мембрана ПВТМС	0.34	0.44	Данная работа
Мембрана ПВТМС, обработка на аноде	0.66	0.85	Данная работа
Мембрана ПВТМС, обработка на катоде	0.37	0.56	Данная работа

ные СЭМ подтверждают результаты АСМ анализа, показывающие изменение морфологии пленки.

На рис. 2, представляющем результаты СЭМ для композиционной мембраны до и после обработки, видно, что поверхность исходной мембраны является однородной (рис. 2а). При этом отмечены частицы, вероятно, глобулы, мелкие и близкие по размерам. Обработка в плазме приводит к укрупнению частиц, однако поверхность выглядит гладкой и однородной (рис. 2б). Фотографии среза мембраны показывают, что после обработки селективный слой сохраняет свою структуру (рис. 2в, 2г). По фотографиям среза мембраны до обработки проведена оценка толщина селективного слоя ПВТМС, которая составила 3–5 мкм.

Влияние модификации на газотранспортные свойства пленок и композиционных мембран ПВТМС

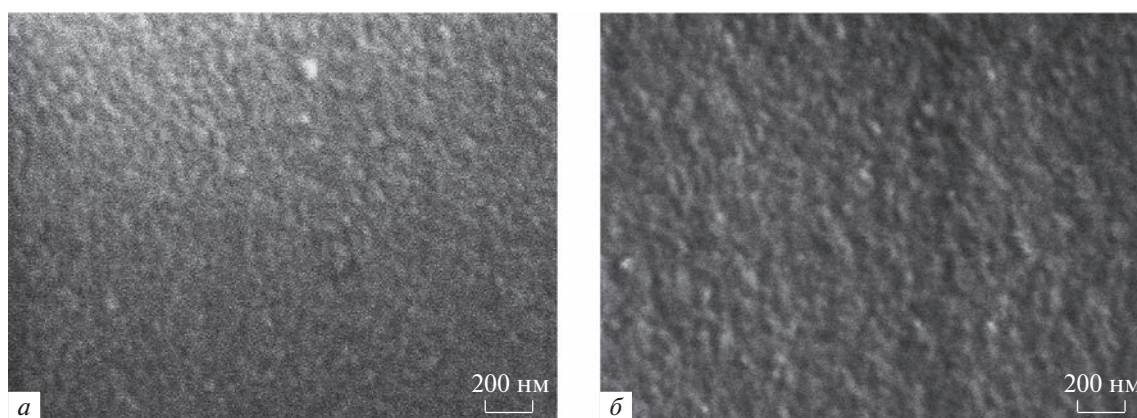
Влияние односторонней поверхностной модификации методом низкотемпературной плазмы в атмосфере воздуха на аноде на газотранспортные свойства пленок ПВТМС представлены в работе [23]. Данные для образцов, модифицированных на катоде, после 7 дней хранения образ-

цов на воздухе при различных временах обработки представлены в табл. 4 и 5.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют, что поверхностное модифицирование в плазме в атмосфере воздуха на катоде оказывает наибольшее влияние на проницаемость азота и метана при модификации в течение 40–50 с, а наименьшее — на проницаемость водорода во всем диапазоне значений времени обработки. Сравнение полученных данных со значениями для величин $P_{эф}$ для пленок ПВТМС, модифицированных ранее на аноде на примере проницаемости кислорода и азота (рис. 3 и 4) показывает, что в случае обработки на катоде показатели оказываются ближе к уровню газопроницаемости исходной пленки. Идеальная селективность так же в меньшей степени зависит от времени обработки, при этом возрастающая почти в 2 раза после обработки в течение 40 с.

Для оценки факторов, оказывающих влияние на изменение транспортных и разделительных параметров газов модифицированных пленок ПВТМС в работе определены эффективные коэффициенты диффузии газов (табл. 6).

Как видно из табл. 6, при обработке поверхности пленки на катоде эффективные коэффициен-

**Рис. 1.** Микрофотографии СЭМ исходной пленки ПВТМС (а) и пленки ПВТМС, обработанной методом низкотемпературной плазмы в атмосфере воздуха в течение 30 с на аноде (б).

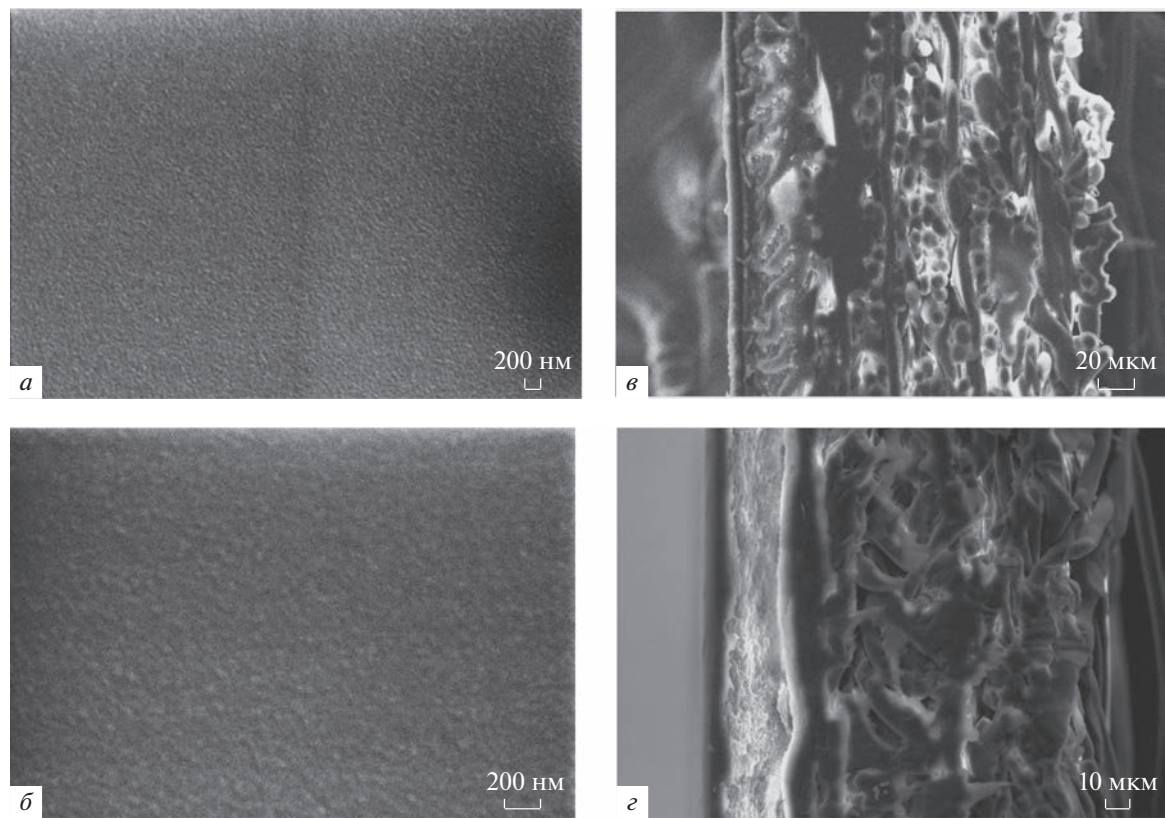


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ исходной композиционной мембраны с селективным слоем из ПВТМС и мембраны, обработанной методом низкотемпературной плазмы в атмосфере воздуха в течение 30 с на аноде (*а, б* — поверхность селективного слоя; *в, з* — срез).

ты диффузии всех исследуемых газов снижаются, однако, селективность диффузии оказывается ниже не только показателей, полученных для образцов, обработанных на аноде, но и исходных пленок. Это может свидетельствовать об иной организации межмакромолекулярного пространства в модифицированном слое полимера, в частности, об образовании фрагментов с большим свободным объемом вследствие отрыва триметилсилильных групп, приводящего к снижению общей селективности диффузии газов через мо-

дифицированный слой. В работе были рассчитаны значения $S_{эф}$ исследуемых газов. Полученные значения представлены в табл. 7.

Найдено, что модификация на катоде приводит к возрастанию показателей $S_{эф}$ для всех исследуемых газов относительно как исходных пленок ПВТМС, так и образцов, модифицированных на аноде. При этом селективность растворимости для мПВТМС_к оказывается выше исходных, но уступает значениям, полученным для пленок мПВТМС_а. Как и в случае изменения селективности диффузии в результате модификации на катоде, это может свидетельствовать об образова-

Таблица 4. Эффективные коэффициенты газов проницаемости пленок ПВТМС, модифицированных на катоде

Время обработки, с	$P_{эф}$, Баррер					
	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	He	H ₂
0	200	23	42	11	230	320
30	170	15	46	10	200	320
40	170	13	43	6.1	190	320
50	160	13	37	6.6	160	240

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

Таблица 5. Идеальная селективность проницаемости газов для пленок ПВТМС, модифицированных на катоде

Время обработки, с	Идеальная селективность α			
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
0	3.8	8.7	18.2	13.9
30	4.6	11.3	17.0	21.3
40	7.0	13.1	27.9	24.6
50	5.6	12.3	24.2	18.5

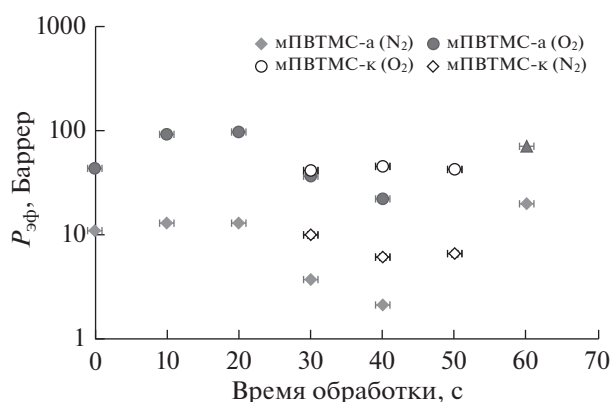


Рис. 3. Зависимость эффективных коэффициентов проницаемости кислорода и азота для пленок ПВТМС, обработанных методом низкотемпературной плазмы в атмосфере воздуха на аноде (мПВТМС-а) и катоде (м-ПВТМС-к).

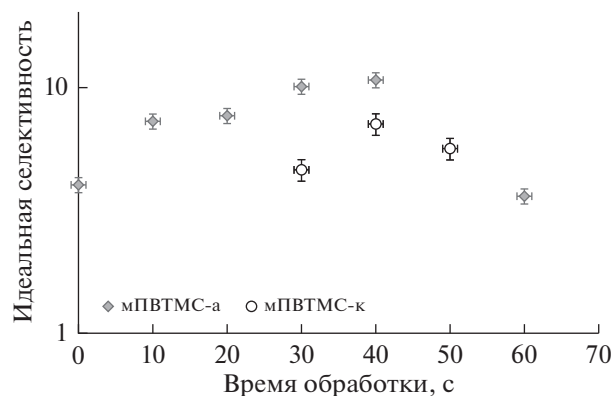


Рис. 4. Зависимость идеальной селективности кислорода и азота для пленок ПВТМС, обработанных методом низкотемпературной плазмы в атмосфере воздуха на аноде (мПВТМС-а) и катоде (м-ПВТМС-к).

нии областей с локальным увеличенным свободным объемом.

Таким образом, сравнительный анализ данных, представленных в табл. 6–7, показывает, что селективность разделения пар O₂/N₂ и CO₂/CH₄ для модифицированных образцов определяется как кинетическим, так термодинамическим параметрами. При этом, показатели, достигнутые при обработке на катоде, существенно отличаются от ранее полученных значений для пленок ПВТМС, модифицированных на аноде. Как по-

казывает общий анализ всех полученных данных, отличия связаны не только с разницей рельефа входной поверхности и разным количеством кислородсодержащих групп на поверхности, влияющих на ее гидрофильность и на показатели растворимости газов, но и с формированием разной межмакромолекулярной структуры модифицированного слоя. В частности, сравнительные данные по селективности диффузии и растворимости газов пленок, обработанных на разных электродах, показывают, что в случае катода, судя по

Таблица 6. Эффективные коэффициенты диффузии газов для пленок ПВТМС, модифицированных на аноде и катоде ($t_{\text{обр}} = 30$ с)

Образец	$D_{\text{эф}} \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$				Селективность диффузии α_D	
	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
ПВТМС	3.2	1.2	6.0	1.8	3.3	2.7
мПВТМС_а	1.7	0.5	3.5	0.7	5.0	3.4
мПВТМС_к	2.1	0.9	3.2	1.2	2.7	2.2

Таблица 7. Эффективные коэффициенты растворимости газов для пленок ПВТМС, модифицированных на аноде и катоде ($t_{\text{обр}} = 30$ с)

Образец	$S_{\text{эф}} \times 10^3, \text{см}^3/(\text{см}^2 \text{ см рт. ст.})$				Селективность растворимости α_S	
	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂
ПВТМС	53	15	8.8	6	3.5	1.5
мПВТМС_а	65	8.3	11	5.3	6.3	2.0
мПВТМС_к	81	18	14	8.3	4.5	1.7

Таблица 8. Эффективная проницаемость газов через композиционные мембраны ПВТМС, модифицированные на аноде и катоде

Образец	Условия модификации	$Q_{эф} \times 10^6$, см ³ (н.у.) /с см см рт.ст.				
		CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	He
M0	0	32	3.3	11	2.7	33
M10_a	Анод, 10 с	21	2.7	9.5	1.9	30
M20_a	Анод, 20 с	29	9.0	17	7.4	34
M10_к	Катод, 10 с	28	3.1	9.0	2.1	30
M20_к	Катод, 20 с	16	0.9	5.5	0.9	20
M30_к	Катод, 30 с	10	0.3	3.9	0.4	17
M40_к	Катод, 40 с	9.1	0.7	4.0	0.6	17

данным РФЭС, происходит более “мягкое” воздействие на полимер, приводящее к отрыву триметилсилильных групп при сохранении общей исходной упаковки и, как результат, к образованию областей с элементами большего свободного объема. В случае анода возможно формируется слой

с элементами существенно меньшего свободного объема вследствие нарушения структуры основной цепи полимера вплоть до ее разрыва с последующей сшивкой образовавшихся фрагментов. Важно отметить, что, наряду со значениями для контактного угла и поверхностной энергии, эффект влияния модификации на газотранспортные и газоразделительные свойства ПВТМС сохраняется в течение длительного времени, при этом, экспериментальные исследования, проведенные в течение 9 месяцев, позволили установить, что условия модификации существенным образом влияют не только на изменение начальных показателей относительно немодифицированных образцов, но и на зависимость проницаемости газов от времени [23], сохраняя при этом повышенные газоселективные характеристики [23]. В [23] показано, что оптимальным является кратковременное воздействие низкотемпературной плазмой (20–30 с).

Влияние модификации на газопроницаемость композиционных мембран на основе ПВТМС

Результаты сравнительного исследования влияния условий поверхностной обработки в низкотемпературной плазме в среде воздуха на газопроницаемость и селективность композиционных мембран с селективным слоем из ПВТМС, модифицированных на аноде и катоде, представлены в табл. 8–9.

Обнаружено, что в случае обработки поверхности селективного слоя мембран на аноде в отличие от гомогенных пленок уже при малых временах (10 с) наблюдается снижение проницаемости при незначительном росте селективности по

Таблица 9. Идеальная селективность газов через композиционные мембраны ПВТМС, модифицированные на аноде и катоде

Образец	Условия модификации	$\alpha_{ид}$			
		CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	He/CH ₄	CO ₂ /N ₂
M0	0	9.7	4.1	10	12
M10_a	Анод, 10 с	7.8	5.0	11	11
M20_a	Анод, 20 с	3.2	2.3	3.8	3.9
M10_к	Катод, 10 с	9.0	4.3	9.7	13
M20_к	Катод, 20 с	17	6.1	22	19
M30_к	Катод, 30 с	30	8.9	52	23
M40_к	Катод, 40 с	13	6.6	24	22

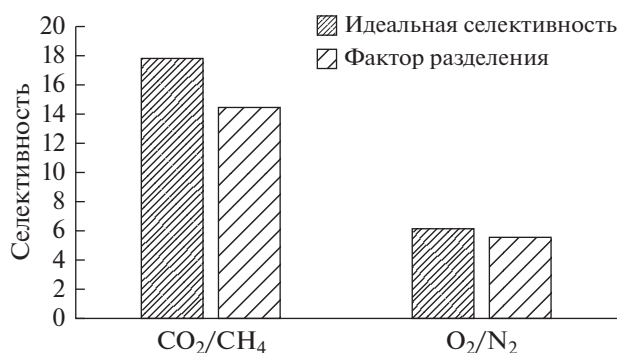


Рис. 5. Сравнение идеальной селективности и фактора разделения смеси газов для композиционной мембраны ПВТМС, модифицированной на катоде в течение 20 с.

O₂/N₂. Дальнейшее увеличение времени обработки до 20 с приводит к возрастанию проницаемости газов, в том числе, относительно исходных значений при снижении селективности. Это может свидетельствовать об образовании локальных микродефектов вследствие возникающего поверхностного напряжения. При этом, по результатам СЭМ (рис. 2) на макроуровне и поверхность, и сам селективный слой по всей толщине сохраняют свою структуру. Еще одной возможной причиной возникновения локальных дефектов может являться образование разрывов основной цепи полимера в тонком слое полимера в результате взаимодействия с потоком электронов, которое компенсируется в случае однородных пленок толщиной более 50 мкм. Отметим, что по результатам РФЭС толщина модифицированного слоя ПВТМС при обработке на аноде составляет не менее 30 нм, однако не стоит исключать возможность прохождения электронов на большую глубину, причем модифицированный слой имеет иной элементный состав и физически может представлять собой дисперсию SiO₂ в среде окисленных углеводородных фрагментов полимерных цепей [23]. Оценка проницаемости газов через такой модифицированный слой, проведенная на основе подхода, рассмотренного в работах [23, 24], показала, что уровень потока большинства исследуемых газов может снижаться на величину до двух порядков относительно исходных значений, при этом проницаемость He изменяется незначительно [23]. В случае обработки мембран на катоде отмечено уменьшение газопроницаемости со временем обработки во всем диапазоне, причем, после 40 с показатели выходят на плато. Установлено, что максимальные значения селективности достигаются при 30 с, причем, селективность O₂/N₂ возрастает более, чем в 2 раза,

а CO₂/CH₄ — более, чем в 3 относительно исходной мембраны, превышая показатели гомогенных пленок, обработанных в тех же условиях. Это связано, вероятно, с увеличением вклада модифицированного слоя в общий поток газа при уменьшении общей толщины селективного слоя на порядок.

Известно, что в случае разделения смеси газов на мембране возможны отличия фактора разделения от идеальной селективности [25–29]. В связи с этим, в работе исследована проницаемость смесей O₂/N₂ и CO₂/CH₄. Найдено, что в случае разделения смеси O₂/N₂ как эффективная проницаемость, так и селективность индивидуальных компонентов (рис. 5) совпадает с данными для компонентов смеси в пределах экспериментальных погрешностей. Для смеси CO₂/CH₄ установлено, что проницаемость метана остается той же, а проницаемость CO₂ оказывается несколько ниже значений, полученных для чистого CO₂, что приводит к снижению фактора разделения на 20% относительно идеальной селективности модифицированной мембраны, при этом показатели в полтора раза превышают значения для исходного ПВТМС. Этот эффект может быть связан с конкурентной сорбцией метана и CO₂ на модифицированной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования показали, что при односторонней поверхностной модификации пленок и мембран из ПВТМС в разряде постоянного тока пониженного давления в атмосфере воздуха выбор электрода и времени обработки оказывает существенное влияние как на структуру поверхностного и приповерхностного слоев, так и их на газотранспортные и газоразделительные свойства. Сравнение полученных ранее результатов для пленок ПВТМС, обработанных в низкотемпературной плазме, с данными настоящей работы показало, что в случае гомогенных пленок, модифицированных на катоде, значения эффективных коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости оказываются выше, а селективности — ниже, чем в случае обработки на аноде. При этом, при обработке гомогенной пленки ПВТМС в течение 30 с на катоде удалось достичь повышения селективности по паре O₂/N₂ более, чем в два раза относительно исходных значений. Сравнительное исследование влияния модификации на газотранспортные свойства композиционных мембран с селективным слоем из ПВТМС и гомогенных пленок позволило установить, в случае модификации композиционных мембран результаты отличаются от

показателей, полученных для гомогенных пленок при тех же условиях. Это может быть связано как с различной структурой поверхности пленок и мембран как до, так и после обработки, а также с разным вкладом изменений поверхностного и приповерхностного слоев в общий перенос газа при уменьшении толщины селективного слоя полимерной матрицы. Отметим, что для композиционной мембраны, обработанной на катоде, удалось достичь селективности по паре O_2/N_2 в 2.5 раза выше исходного значения при сохранении высокого уровня проницаемости по кислороду. Полученные результаты демонстрируют потенциал безрастворных методов обработки в плазме существующих промышленных газоразделительных мембран для улучшения их газоселективных свойств.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-58-45003. Авторы выражают благодарность А.А. Козловой и Д.В. Мирошниченко за помощь в получении исходных образцов. Исследования методом РФЭС выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696). Исследования свойств поверхности образцов проведены при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ тема № FFSM-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borisov S., Khotimsky V.S., Rebrov A.I., Ryko, S.V., Slovetsky D.I., Pashunin Yu.M. // J. Membr. Sci. 1997. V. 125(2). P. 319.
2. Volkov A.V., Tsarkov S.E., Gilman A.B., Khotimsky V.S., Roldughin V.I., Volkov V.V. // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. V. 222. P. 716.
3. Kharitonov A.P., Taeye, R., Ferrier, G., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Koops G.-H. // J. of Fluorine Chem. 2005. V. 126(2). P. 251.
4. Demina T.S., Drozdov M.G., Yablokov M.Y., Gaida A.I., Gilman A.B. // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12(8). P. 710.
5. Cha C.M., Ko T.M., Hiraoka H. // Surf. Sci. Rep. 1996. V. 24(1–2). P. 1.
6. Zarshenas K., Raisi A., Aroujalian A. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 19760.
7. Lin X., Chen J., Xu J. // J. Memb. Sci. 1994. V. 90(1–2). P. 81.
8. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M. // European Polymer J. 1999. V. 35. P. 1419.
9. Kumazawa H., Yoshida M. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78(10). P. 1845.
10. Yuan H., Yu B., Cong H., Peng Q., Yang R., Yang Sh., Yang Zh., Luo Y., Xu T., Zhang H. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2016. V. 3. № 44. P. 207.
11. Wang J., Chen X., Reis R., Chen Zh., Milne N., Winther-Jensen B., Kong L., Dumée L.F. // Membranes. 2018. V. 8(3). P. 56–94.
12. Shao L., Samseth J., Hagg M.-B. // Membranes Plasma Process. Polym. 2007. V. 4. P. 823.
13. Nakata M., Kumazawa H. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. P. 383.
14. Teramae T., Kumazawa H. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 104(5). P. 3236.
15. Kramer P.W., Yeh Y.-S., Yasuda H. // J. Memb. Sci. 1989. V. 46. P. 1.
16. Matsuyama H., Teramoto M., Hirai K. // J. Memb. Sci. 1995. V. 99(2). P. 139.
17. Fatyeyeva K., Dahi A., Chappey C., Langevin D., Valleton J.-M., Poncin-Epaillard F., Marais S. // RSC Adv. 2014. V. 4(59). P. 31036.
18. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сена-тулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 410.
19. Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B. // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710.
20. Wu S. Polymer Interfaces and Adhesion // N.Y.: Marcel Dekker, 1982. P. 152.
21. Efimova E.A., Syrtsova D.A., Teplyakov V.V. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 179. № 31. P. 467.
22. Beckman I.N., Syrtsova D.A., Shalygin M.G., Kandasamy P., Teplyakov V.V. // J. Membr. Sci. 2020. V. 601. P. 117737.
23. Syrtsova D.A., Piskarev M.S., Zinoviev A.V., Kuznetsov A.A., Skryleva E.A., Gilman A.B., Teplyakov V.V. // J. Applied Polymer Sci. 2022. V. 139(41). P. 1.
24. Beckman I.N., Teplyakov V.V. // Adv. in Colloid and Interface Sci. 2015. V. 222. P. 70.
25. Wang Z., Luo Y., Zheng F., Zhang N., Yin C., Li J., He C., Peng X., Huang Z., Fang P. // Surf. Interf. Anal. 2018. V. 50. № 8. P. 819.
26. Sridhar S., Veerapur R.S., Patil M.B., Gudasi K.B., Aminabhavi T.M. // J. Appl. Polymer Sci. 2007. V. 106. № 3. P. 1585.
27. Donohue M.D., Minhas B.S., Lee S.Y. // J. Membrane Sci. 1989. V. 42. № 3. P. 197.
28. Yeom C.K., Lee S.H., Lee J.M. // J. Appl. Polymer Science. 2000. V. 78. № 1. P. 179.
29. Falbo F., Tasselli F., Brunetti A., Drioli E., Barbieri G. // J. Chemical Engineering. 2014. V. 31. P. 4.

The Influence of Low-Temperature Plasma on the Structure of Surface Layers and Gas-Separating Properties of Polyvinyltrimethylsilane Membranes

D. A. Syrtsova^{1, *}, A. V. Zinoviev², M. S. Piskarev², E. A. Skryleva³, A. K. Gatin⁴, A. B. Gilman², A. I. Gaidar², A. A. Kuznetsov², and V. V. Teplyakov¹

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

²*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS, Moscow, Russia*

³*National Research Technological University MISiS, Moscow, Russia*

⁴*Semenov Institution of Science Federal Research Center for Chemical Physics of RAS, Moscow, Russia*

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

New results of one-sided surface modification of polymeric films and composite membranes of polyvinyltrimethylsilane (PVTMS) using low-temperature plasma are presented. The treatment was carried out by direct current discharge at the cathode and anode, air was used as the working gas, the exposure time was from 10 to 60 s, and the working pressure in the chamber was 15–20 Pa. The structure of the surface layers was analyzed by XPS, AFM and SEM, and the contact properties of the surface were also studied. The effective permeability coefficients for O₂, N₂, CH₄, CO₂, He, and H₂, as well as for gas diffusion, for cathode-treated PVTMS films are experimentally obtained, and the effective gas solubility coefficients are calculated. The permeability coefficients of the studied gases for composite membranes with a selective PVTMS layer modified at the cathode and anode were determined. It has been noted that the choice of electrode significantly affects not only the chemical structure of the surface and near-surface layers of PVTMS, but also the gas transport parameters of the modified samples. At the same time, during the treatment of PVTMS films at the cathode for 30 s, it was possible to achieve an increase in the O₂/N₂ selectivity by more than two times relative to the initial value. It has been established that the results of modification of composite membranes differ from those obtained for homogeneous films and it was possible to achieve O₂/N₂ selectivity in 2.5 times higher than the initial value. The potential of using surface modification of polymer films and membranes by low-temperature plasma to improve their gas separation properties is shown.

Keywords: membrane gas separation, polymeric membranes, low-temperature plasma, surface modification of membranes

УДК 66.081.6, 66.021.3, 66.066

ПЕРСПЕКТИВА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РЕКУПЕРАЦИИ КСЕНОНА ИЗ СБРОСНЫХ МЕДИЦИНСКИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

© 2023 г. В. В. Жмакин^а, С. Ю. Маркова^а, В. В. Тепляков^а, М. Г. Шалыгин^а, *

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

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

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 23.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Настоящая работа посвящена оценке коэффициентов проницаемости ксенона для широкого круга полимерных мембранных материалов, а также первичной экспериментальной проверке результатов расчета для материалов, используемых при производстве газоразделительных мембран. Акцент сделан на решении задачи разделения смеси O_2/He , как базы ксенон-содержащих сбросных медицинских газовых смесей, из которых возможно проводить рекуперацию ксенона для его повторного использования. Оценка коэффициентов проницаемости ксенона проведена с использованием корреляционного подхода, связывающего молекулярные свойства газа с газопроницаемостью, и доступных литературных данных по проницаемости различных газов. Полученные результаты позволяют выделить на диаграмме Робсона для пары газов O_2/He две основные группы мембранных полимеров: ксенон-селективные (каучуки на основе полисилоксанов и высокопроницаемые функциональные полиацетилены) и кислород-селективные (полиимиды, полимеры с внутренней микропористостью, перфторированные полимеры). Экспериментально исследованы: промышленная композиционная мембрана МДК с селективным слоем из силоксанового сополимера, лабораторные композиционные мембраны на основе ПСФ и ПВТМС. Полученные данные демонстрируют удовлетворительную сходимость экспериментальных величин с оценочными. На основании полученных результатов для рекуперации ксенона может быть рекомендована мембрана МДК как ксенон-селективная.

Ключевые слова: полимерные мембраны, мембранное разделение газов, ксенон

DOI: 10.31857/S2218117223020086, **EDN:** HZXUGL

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие потребности мирового рынка ксенона растут со значительным опережением темпов роста его получения [1], что стимулирует развитие технологий безопасного рецикла этого ценного компонента. Основным источником ксенона является фракция жидкого кислорода, получаемая при разделении воздуха криогенным методом. Активно развиваются исследования, направленные на разработку процессов разделения ксенон-криптоновых смесей с использованием различных сорбентов [2–4]. Для получения ксенона из таких источников как природный газ и попутный нефтяной газ предлагается использование различных способов сжигания ксенона (понижение температуры, повышение давления) для последующего извлечения, в том числе низкотемпературная ректификация [5], а также сочетание газогидратной кристаллизации с мембранным разделением [6]. Применяется также сочетание различных приемов и методов раз-

деления — создание термобарических условий для образования концентратов газовых гидратов углеводородов и ксенона с их дальнейшим разложением с образованием концентрата ксенона [7], каталитическое выжигание углеводородов из газовой смеси с последующей сорбционной очисткой и низкотемпературной ректификацией с получением чистого ксенона [8]. Встречаются предложения по использованию криогенных методов для выделения ксенона из сбросных медицинских смесей [9, 10].

Ксенон, помимо своей ценности для промышленного применения, представляет собой высокоэффективный препарат для анестезии: не участвует в метаболизме (выводится из организма в неизменном виде), малорастворим в живых тканях и физиологических жидкостях, нетоксичен, удобен гемодинамически, удобен с точки зрения легкости и предсказуемости пробуждения пациента, не обладает мутагенными, тератогенными, эмбриотоксическими свойствами [11], а также, в

отличие от подавляющего большинства других анестетиков, обладает стимулирующим воздействием на миокард, что особенно важно при проведении сложных и длительных операций (в том числе у детей с ДЦП) [12]. Другим развивающимся направлением медицинского применения является ксенонотерапия, существенно улучшающая ход терапии при лечении различных видов нервных расстройств и абстиненции [13]. Для анестезии используют ксенон-кислородные смеси с высоким содержанием ксенона (до 70 об. %), для ингаляций при ксенонотерапии — ксенон-воздушные с содержанием ксенона во вдыхаемом потоке в диапазоне от 15 до 30 об. %. Однако высокая стоимость существенно ограничивает медицинское использование ксенона. Несмотря на применяемые в настоящее время меры по сбору ксенон-содержащих газовых смесей после операций для дальнейшего выделения и возврата ксенона, большая часть газа теряется (из-за неудобства использования систем сбора смеси в медучреждениях, необходимости отправки емкостей на специальные предприятия и т.д.). В связи с этим актуальной является рекуперация ксенона из выдыхаемой пациентом смеси для его последующего повторного использования непосредственно на местах. Для оптимизации этих процессов сбросные смеси целесообразно разделять на несколько потоков: 1) смесь непосредственно из контура с содержанием ксенона порядка 70%; 2) смесь “дегазации” пациента после операции с низким содержанием ксенона; 3) выдох после ксенонотерапии с содержанием ксенона приблизительно 10–20%. В литературе достаточно широко представлены адсорбционные методы для выделения ксенона из сбросных медицинских смесей [14–19]. Их отличительными чертами являются высокая эффективность очистки с одной стороны, и периодичность, а также существенные энергозатраты, связанные с регенерацией адсорбента, и потери сорбирующегося компонента, чувствительность к наличию влаги — с другой. Наиболее перспективным для выделения ксенона из сбросных медицинских смесей представляется применение метода мембранного газоразделения. Такие достоинства мембранной технологии как компактность, модульность и легкость масштабирования, простота управления, непрерывность процесса, гибкость по составу сырья, отсутствие реагентов и фазовых переходов, делают ее крайне привлекательной для применения непосредственно в пределах медицинских учреждений для рекуперации ксенона или проведения коррекции состава (переподготовки) ксенон-кислородной ингаляционной смеси во время ее применения или после проведения процедур. При этом, присутствие влаги и других примесных компонентов выдоха, таких, например, как углекислый газ, этанол, ацетон и пр. не является проблемой при

Таблица 1. Опубликованные данные по коэффициентам проницаемости кислорода и ксенона в полимерных мембранных материалах

Полимер	$P(O_2)$, Баррер	$P(Xe)$, Баррер	$\alpha(O_2/Xe)$	Ссылка
ПДМС	490	1500	0.33	[28]
ПВТМС	36	18	2.0	[28]
ПВТМС	50	12	4.2	[39]
ПВТМС	44	17	2.6	[32]
ПЭ	3	7	0.43	[40]
ПТМСП	7730	11 700	1.5	[31]
ПИМ-1	370	55	6.7	[30]
ПИМ-7	190	26	7.3	[30]

1 Баррер = 10^{-10} см³(н.у.) см см⁻² с⁻¹ (см рт. ст.)⁻¹.

использовании полимерных мембран в отличие от адсорбционной технологии, процесс можно организовать таким образом, что целевой поток будет осушаться, либо наоборот увлажняться для возврата пациенту. Кроме того, для разделения разных типов получаемых смесей могут быть использованы разные по селективности типы мембран.

Более ранние исследования газотранспортных характеристик по отношению к ксенон-содержащим медицинским смесям проводились в основном на цеолитных мембранах [20–25], а также сорбирующими мембранами [26]. Мембраны на основе цеолитных молекулярных сит и металл-органических каркасных структур обладают высокой селективностью, но низкой проницаемостью. Кроме того, при разделении ксенон-содержащих смесей микропористыми мембранами на основе углеродных молекулярных сит отмечено возникновение эффекта блокировки пор, приводящего к существенному снижению селективности выделения ксенона [27]. Вследствие присутствия в реальных выдыхаемых потоках паров воды и различных молекул летучих органических соединений вероятность возникновения негативных эффектов блокировки в микропористых каналах крайне высока. С точки зрения предсказуемости и стабильности характеристик разделения реальных многокомпонентных медицинских смесей более предпочтительным является применение полимерных мембран. Характеристики проницаемости полимерных мембран по ксенону в открытой литературе встречаются крайне редко, экспериментальные данные по проницаемости кислорода и ксенона, полученные на одних образцах, найдены только для небольшого числа полимеров (ПДМС, ПВТМС и сополимеры различного состава на их основе, ПЭ, ПТМСП, полимеры класса PIM) [28–32].

Дальнейшее продвижение исследований в области применения мембранных методов разделе-

Таблица 2. Значения параметров d_{EF} и $(\epsilon/k)_{\text{EF}}$

Газ	He	Xe	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
d_{EF} , нм	0.180 [33]	0.353 [33]	0.210 [33]	0.283 [33]	0.300 [33]	0.301 [33]	0.318 [32]
$(\epsilon/k)_{\text{EF}}$, К	9.5 [32]	232.9 [32]	62.2 [32]	112.7 [32]	83.0 [32]	213.4 [32]	154.7 [32]

ния для рекуперации ксенона требует существенного расширения набора доступных данных по его селективному переносу в полимерных мембранных материалах и мембранах на их основе. Это представляется особенно важным для обоснованного выбора перспективных мембранных материалов и расширения спектра потенциальных применений мембранных технологий не только в медицине, но и в промышленной практике. Получение массива данных о транспортных характеристиках ксенона для широкого набора полимерных мембранных материалов и мембран связано с высокой трудоемкостью экспериментальной работы, большими временными и материальными затратами. В связи с этим в рамках данного исследования для предварительной оценки транспортных характеристик ксенона предложено использовать теоретический расчет, основанный на применении предложенного ранее корреляционного подхода [32], описывающего связь “молекулярные свойства пенетранта—проницаемость”, и доступных литературных данных по переносу других газов. Настоящая работа посвящена получению расчетных характеристик переноса Хе для широкого круга полимерных мембранных материалов, анализу полученного массива данных и предварительному выбору полимеров, потенциально эффективных для решения задачи разделения смеси O₂/Хе (как основных компонентов ксенон-содержащих сбросных медицинских газовых смесей), первичной экспериментальной проверке результатов расчета для материалов, используемых при производстве газоразделительных мембран.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПРОНИЦАЕМОСТИ КСЕНОНА В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Для оценки газотранспортных свойств полимеров в отношении Хе использовали корреляционный подход, предложенный в работах [32, 34, 40] и основанный на зависимости коэффициентов проницаемости газов от физико-химических свойств их молекул, в частности, эффективного диаметра d_{EF} и эффективного значения силовой постоянной потенциала Леннарда-Джонса $(\epsilon/k)_{\text{EF}}$. В рамках корреляционного подхода эти параметры являются постоянными для каждого из газов вне зависимости от выбранного полимера, однако

для некоторых газов (например, низших углеводородов) учитывается состояние полимера: стеклообразное или высокоэластическое. Значения параметров были определены на основании статистической обработки массива экспериментальных данных [32, 33] с применением статистически обоснованных корреляционных уравнений для коэффициентов диффузии и растворимости:

$$\ln D = K_1 + K_2 d_{\text{EF}}^2, \quad (1)$$

$$\ln S = K_3 + K_4 (\epsilon/k)_{\text{EF}}, \quad (2)$$

где K_1 – K_4 – изотермически постоянные коэффициенты, индивидуальные для каждого гомополимера; d_{EF} – характеристический (эффективный в процессе диффузии) диаметр газовой молекулы, $(\epsilon/k)_{\text{EF}}$ – характеристическая величина силовой постоянной потенциала Леннарда-Джонса.

Комбинация уравнений (1) и (2) дает обобщенное выражение для расчета коэффициента проницаемости:

$$\ln P = K_0 + K_2 d_{\text{EF}}^2 + K_4 (\epsilon/k)_{\text{EF}}. \quad (3)$$

Расчет коэффициентов проницаемости Хе в рамках корреляционного подхода проводили на основе известных экспериментальных значений коэффициентов проницаемости других газов для данного полимера и значений параметров d_{EF} и $(\epsilon/k)_{\text{EF}}$, приведенных в работах [32, 33] (табл. 2), используя метод наименьших квадратов для решения системы, составленной из уравнений (3). Для нахождения коэффициентов K_N , свойственных данному полимерному материалу, необходимо не менее трех уравнений в системе, т.е. не менее трех известных значений коэффициентов проницаемости различных газов для данного полимера. В расчетах использовали известные значения коэффициентов проницаемости, в основном, следующих газов: He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄.

Корреляционный подход может быть использован также для расчета проницаемости различных компонентов в полимерных мембранах на основе известных данных по проницаемости других газов в этих мембранах.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для экспериментальной проверки результатов оценки проницаемости ксенона были выбраны 3

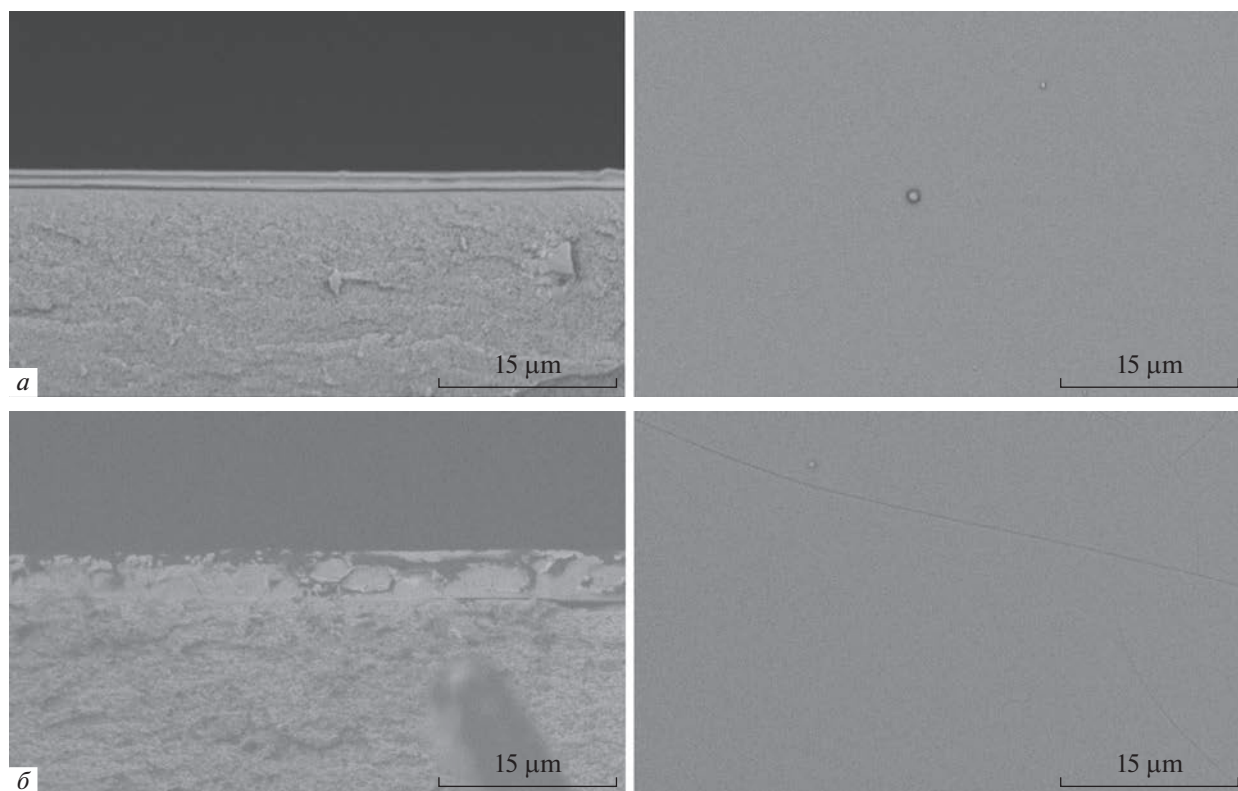


Рис. 1. Микрофотографии поперечного среза и поверхности лабораторных композиционных мембран с селективными слоями из: (а) ПСФ; (б) ПВТМС.

полимера разных классов. Выбор сделан в пользу материалов, используемых для производства газоразделительных мембран. В качестве представителя каучукоподобных полимеров с селективностью в пользу ксенона выбран сополимер полидиметилсилоксана (ПДМС), используемый в качестве селективного слоя в мембранах МДК-1 производства ЗАО НТЦ “Владипор”. Из стеклообразных полимеров выбраны полисульфон (ПСФ) и поливинилтриметилсилан (ПВТМС).

Мембраны МДК-1, использованные в экспериментах, получены от производителя. Заявленная селективность кислород/азот – 2.0, проницаемость по кислороду – 160 л(н.у.)/(м² ч атм), толщина селективного слоя составляет 4 мкм согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [35]. Для создания лабораторных композиционных мембран с селективными слоями из стеклообразных полимеров были взяты: ПСФ Basf Ultrason S 6010; ПВТМС производства Кусковского химического завода. Лабораторные композиционные мембраны были получены путем нанесения раствора полимера на микрофильтрационную подложку из полиакрилонитрила по методике, описанной в [36]. Толщина селективного слоя была определена при помощи СЭМ и составила 2 мкм для ПСФ (рис. 1а)

и 4 мкм для ПВТМС (рис. 1б). Для проверки бездефектности полученных мембран была также измерена проницаемость CO₂, рассчитана идеальная селективность CO₂/O₂ и проведено сравнение с литературными данными. Газы (ксенон, кислород) с чистотой не ниже 99.95% использовали из баллонов без дополнительной подготовки.

Определение проницаемости проводили с использованием дифференциального метода с газохроматографическим анализом. Схема экспериментальной установки и описание методики измерения проницаемости мембран представлены в работе [37]. Эксперименты проводили при температуре 25–27°C, абсолютное давление по обе стороны мембраны соответствовало атмосферному, рабочая площадь мембран составила 4 см². Анализ потока пермеата проводили с помощью газового хроматографа “Кристалл-2000М”, оборудованного насадочными колонками с активированным углем и цеолитом NaX 80/100.

Проницаемость газа рассчитывали по уравнению:

$$Q = \frac{Vc}{A\Delta p}, \quad (4)$$

где V – поток газа-носителя с пермеатом, моль/с, c – мольная доля исследуемого газа в газе-носителе

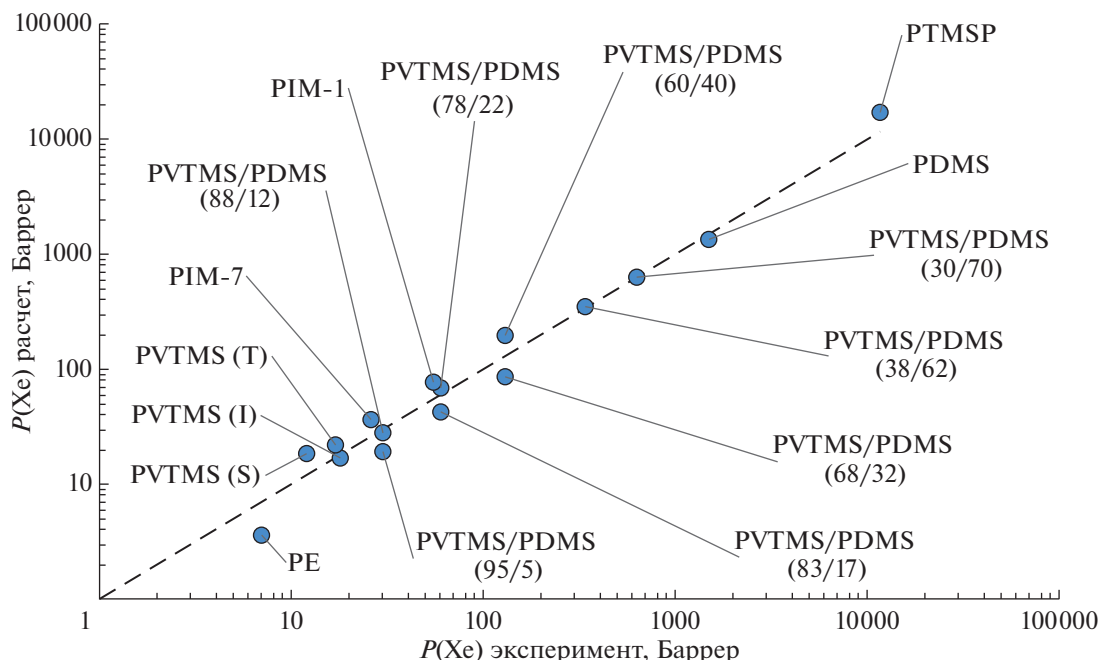


Рис. 2. Сравнение результатов расчета коэффициентов проницаемости ксенона с известными экспериментальными данными [28, 30–32, 39, 40].

ле, A — площадь мембраны, m^2 , Δp — перепад парциального давления исследуемого компонента на мембране, кПа.

Идеальную селективность определяли как:

$$\alpha_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j}, \quad (5)$$

где Q_i и Q_j — проницаемость i -го и j -го газа, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Апробация расчета на основе корреляционного подхода

Ввиду малого количества литературных данных по переносу ксенона возникает проблема выбора подходящих мембранных материалов для разделения интересующих смесей, прежде всего ксенон-кислородных, поскольку эти компоненты являются основными в ксеноновых медицинских смесях.

Апробацию расчета на основе корреляционного подхода проводили с использованием найденных литературных данных по коэффициентам проницаемости широкого набора газов (He , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 и др.), включающего ксенон, в следующих полимерах: ПВТМС [32, 39], ПДМС и их блок-сополимеры [28]; ПТМСП [31]; полиэтилен (ПЭ) [40]; полимеры класса РИМ [30]. Расчет коэффициентов проницаемости ксенона был выполнен с использованием величин коэффициентов прони-

цаемости других газов для данного полимера. Сравнение расчетных и экспериментальных величин коэффициентов проницаемости ксенона показано на рис. 2. Как видно из полученных результатов, расчет позволяет получить значения для ксенона с удовлетворительной точностью. Для полимеров класса РИМ расчетные коэффициенты проницаемости были получены без использования данных по водороду и гелию, поскольку согласно работе [41] для этих газов наблюдается заметное отклонение от корреляционной зависимости $\ln D \sim d_{\text{EF}}^2$.

Расчет коэффициентов проницаемости ксенона для большого числа полимеров

Расчет коэффициентов проницаемости ксенона был выполнен с использованием найденных и обработанных данных для 37 полимеров, включая стеклообразные и каучукоподобные, используемые в производстве газоразделительных мембран [42–50]. Для удобства представления полученные данные приведены в виде диаграммы Робсона (рис. 3) для пары газов O_2/Xe . При расчете селективности O_2/Xe использовали экспериментальное значение коэффициента проницаемости кислорода из литературных данных и расчетный коэффициент проницаемости ксенона.

Как можно видеть из рис. 3, известные мембранные материалы могут демонстрировать селективность как в пользу кислорода, так и в поль-

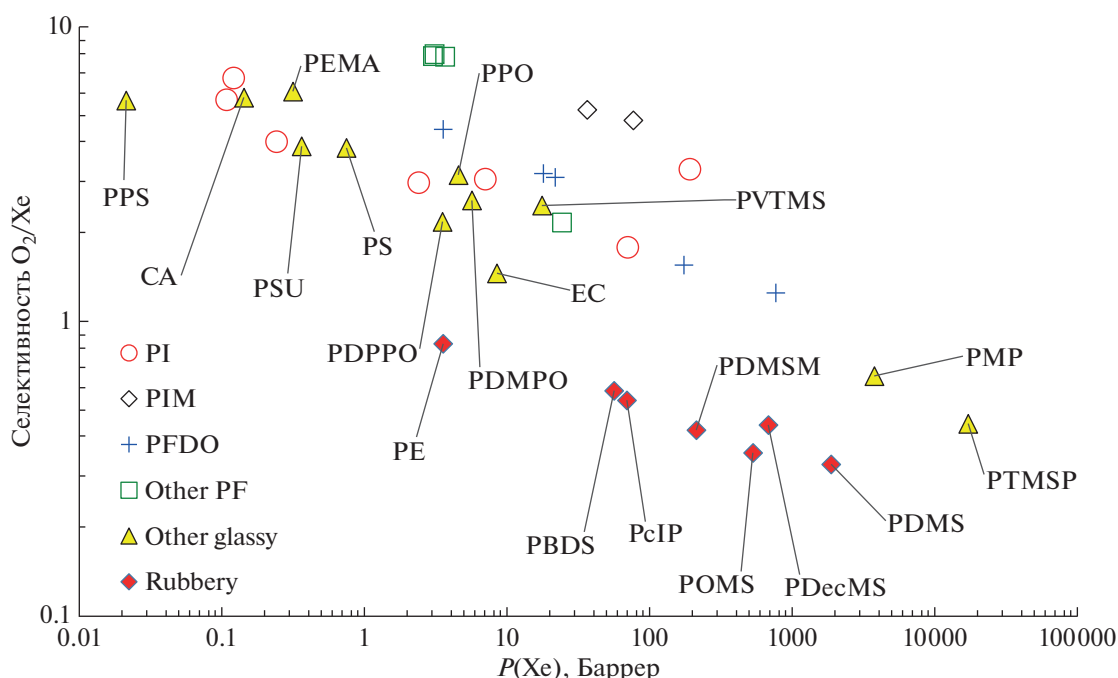


Рис. 3. Расчетная диаграмма Робсона для пары O_2/Xe (Группы полимеров: PI — полиимиды, PFDO — перфтордиоксоланы, Other PF — другие перфторполимеры, Other glassy — другие стеклообразные полимеры, Rubbery — каучукоподобные полимеры. Полимеры: CA — ацетат целлюлозы, EC — этилцеллюлоза, PBDS — полибутадиенстирол, PciP — поли-*цис*-изопрен, PDecMS — полидецилметилсилоксан, PDMPO — полидиметилфениленоксид, PDPPPO — полидифенилфениленоксид, PDMSM — полидиметилсилметилен, PE — полиэтилен, PEMA — полиэтилметакрилат, PMMA — полиметилметакрилат, PMP — полимелпентен, POMS — полиоктилметилсилоксан, PPO — полифениленоксид, PPS — полифениленсульфид, PS — полистирол, PTMSP — политриметилсилилпропин).

зу ксенона. Большая часть мембранных полимеров демонстрирует селективность в пользу кислорода, обусловленную преобладанием кинетической составляющей переноса (за счет диффузии). Селективность в пользу ксенона демонстрируют, в основном, каучукоподобные полимеры, а также высокопроницаемые функциональные полиацетилены, что связано с более существенным вкладом термодинамической составляющей переноса (сорбции). Таким образом, в зависимости от выбранного мембранного материала ксенон может быть сконцентрирован как в пермеате, так и в ретентате, что существенно расширяет количество возможных вариантов операционных схем и дает дополнительные возможности оптимизации процесса разделения ксенон-кислородных смесей.

Следует отметить, что ввиду получения оценочных значений проницаемости ксенона экспериментальная селективность O_2/Xe может отличаться от расчетной. Поэтому полученные в работе расчетные данные следует использовать, в первую очередь, для полукваликативного анализа раздельных характеристик мембранных полимеров по отношению к паре кислород-ксенон. Так, среди кислород-селективных полимеров наибольшая селективность должна наблю-

даться у полиимидов и перфторполимеров. Среди ксенон-селективных материалов наибольшее значение расчетной идеальной селективности демонстрируют каучукоподобные полимеры и полиацетилены.

Экспериментальная проверка результатов расчета для выбранных полимеров

Проверку результатов расчета проводили с использованием мембран на основе доступных полимеров с различным характером селективности. В качестве кислород-селективных материалов были выбраны ПСФ и ПВТМС (в работе использовались лабораторные композиционные мембраны), а в качестве ксенон-селективного — сополимер на основе ПДМС (в работе использовали коммерческую композиционную мембрану МДК-1). Для проверки бездефектности полученных лабораторных композиционных мембран дополнительно была измерена проницаемость CO_2 и рассчитана идеальная селективность CO_2/O_2 , составившая 5.5 и 3.9 для ПСФ и ПВТМС, соответственно, что согласуется с известными данными.

Ввиду того, что для многих полимеров опубликованные данные по проницаемости газов могут различаться от статьи к статье, для оценки коэффи-

Таблица 3. Литературные данные по коэффициентам проницаемости (P) полимеров, исследуемых в работе (в Баррерах*)

Полимер	$P(\text{H}_2)$	$P(\text{He})$	$P(\text{O}_2)$	$P(\text{N}_2)$	$P(\text{CO}_2)$	$P(\text{CH}_4)$	Ссылка
ПВТМС	200	—	36	8	190	17	[28]
	200	180	44	11	190	18	[32]
	302	263	50	12	190	22	[39]
	215	167	43.6	10.8	149	18.6	[51]
Среднее	229	203	43.4	10.5	180	18.9	
ПДМС	500	—	490	240	2000	690	[28]
	—	590	781	351	4550	1430	[42]
	672	375	591	271	3085	938	[52]
	650	350	600	280	3250	950	[53]
Среднее	607	438	616	286	3220	1000	
ПСФ	14	13	1.4	0.25	5.6	0.25	[54]
	14	—	1.4	0.25	6.7	0.28	[49]
	13.5	12.8	1.4	0.25	7.5	0.3	[50]
	—	—	1.5	0.26	7.53	0.39	[55]
Среднее	13.8	12.9	1.43	0.252	6.83	0.305	

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

Таблица 4. Сравнение оценочных значений проницаемости ксенона и идеальной селективности O_2/Xe с экспериментальными данными

Полимер	Расчет			Эксперимент			$\Delta\alpha(\text{O}_2/\text{Xe})$
	$P(\text{O}_2)$ ср.	$P^*(\text{Xe})$	$\alpha^*(\text{O}_2/\text{Xe})$	$P(\text{O}_2)$	$P(\text{Xe})$	$\alpha(\text{O}_2/\text{Xe})$	
ПДМС	616	1880	0.33				2%
МДК-1**				260	810	0.32	
ПСФ	1.43	0.364	3.9	1.25	0.373	3.4	17%
ПВТМС	43.4	17.6	2.5	42.6	13.8	3.1	–20%

* Расчет с использованием корреляций.

** При $L_M = 4$ мкм.

циента проницаемости ксенона в материалах, исследованных в эксперименте, было решено использовать усредненные значения (табл. 3).

Сравнение полученных расчетных величин и экспериментальных результатов представлено в табл. 4. Ввиду того, что селективный слой мембраны МДК получен на основе силоксан-содержащего блок-сополимера и в литературе отсутствует набор данных, полученный на одном образце для ряда газов, было проведено сравнение характеристик селективности мембраны МДК с расчетными данными для ПДМС.

Из табл. 4 видно, что рассчитанные значения коэффициентов проницаемости ксенона в ПСФ и ПВТМС, а также селективности кислород/ксенон для трех опробованных образцов полимеров удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами. Настоящая работа позволяет сделать вывод о практической целесообразности использования корреляционного подхода для оценки разделительных характеристик и

предварительного выбора классов полимеров с потенциально высокими показателями селективности для дальнейшего исследования. Для разделения интересующих нас ксенон-содержащих смесей потенциально имеет смысл использование следующих классов полимеров: 1) каучукоподобные полимеры для выделения ксенона в качестве пермеата; 2) избранные перфторполимеры и полиимиды ввиду высокой проницаемости кислорода и заметной селективности для концентрирования ксенона в ретентате; 3) полимеры с высокой долей свободного объема (в т.ч. класса РИМ и полиацетилены) с исследованием потенциальных неаддитивных эффектов, связанных с повышением активности ксенона при понижении температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ввиду ограниченного набора данных по проницаемости ксенона в полимерных мембранных

материалах в работе проведена оценка значений коэффициентов проницаемости ксенона и селективности O_2/Xe для большого числа полимеров (37 полимеров). Результаты оценки позволяют проводить предварительный выбор мембранных материалов для выделения ксенона из сбросных медицинских смесей после анестезии (в первую очередь ксенон-кислородных).

Получена расчетная диаграмма Робсона, анализ которой позволяет выделить две основные группы мембранных полимеров, потенциально подходящих для разделения ксенон-кислородных смесей: (1) ксенон-селективные – каучуки и высокопроницаемые стеклообразные функциональные полиацетилены с высоким свободным объемом; (2) кислород-селективные, среди которых наибольший интерес представляют полиимиды, полимеры с внутренней микропористостью, перфторированные полимеры.

Экспериментально исследованы композиционные мембраны с селективными слоями из силоксанового сополимера (промышленная мембрана серии МДК), ПСФ и ПВТМС (лабораторные образцы). Полученные экспериментальные данные демонстрируют удовлетворительную сходимость с оценочными значениями. Мембрана МДК показала селективность в пользу ксенона близкую к максимальному уровню ($\alpha(Xe/O_2) = 3.1$) и может быть рекомендована для применения в процессе рекуперации ксенона. Поиск кислород-селективных мембран, согласно оценке, имеет смысл вести в первую очередь среди полиимидов и фторсодержащих полимеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01069 (<https://rscf.ru/project/22-23-01069/>).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xenon gas market, 2020. Global industry trend analysis 2012 to 2017 and forecast 2017-2025. [Электронный источник] <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/xenon-gas-market.asp> (дата обращения: 01.11.2022).
2. Sikora B.J., Wilmer, Ch.E., Greenfield M.L., Snurr R.Q. // Chemical Science. 2012. V. 3. № 7. P. 2217–2223.
3. Chen L., Reiss P., Chong S. et al. // Nature Mater. 2014. V. 13. P. 954–960.
4. Михайлов С.Е., Рябов Д.В. Способ получения высокообогащенного ксенонового концентрата (варианты). Патент РФ № 2692188C1, 2018.
5. Peters N., Schmidt H. Xenon Recovery from Methane-Containing Gases, DE102014008770A1, 2014.
6. 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., Petukov A.N. // J. Natural Gas Science and Engineering. 2021. V. 86. 103740.
7. Гузев В.В., Нестеренко А.А. Способ получения концентрата ксенона и криптона. Патент РФ № 2685138C1, 2018.
8. Волокитин Л.Б. и др. Способ извлечения ксенона из газовой смеси. Патент РФ № 2259522C1, 2004.
9. Dingley J., Mason R.S. // Anesthesia and Analgesia. 2007. V. 105. P. 1312–1318.
10. Georgieff M., Marx Th., Baeder S. Anesthesia arrangement for recovering gaseous anesthetic agents. US Patent 5520169A, 1996.
11. Derwall M., Coburn M., Rex S., Hein M., Rossaint R., Fries M. // Minerva Anesthesiol. 2009. V. 75. P. 37–45.
12. Быков М.В., Багаев В.Г., Амчеславский В.Г. // Педиатрическая фармакология. 2014. Т. 11. № 3. С. 42–47.
13. Аркус М.Л. // Вопросы наркологии. 2020. № 9(192). С. 75–87.
14. Буров Н.Е., Макеев Г.Н. Способ регенерации ксенона из газонаркологической смеси наркозных аппаратов и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2049487C1, 1995.
15. Потапов В.Н., Потапов С.В., Школин А.В., Потапов А.В. Блок концентрирования ксенона и способ его эксплуатации. Патент РФ № 2670635C9, 2018.
16. Буров Н.Е. и др. Способ регенерации ксенона из газонаркологической смеси наркозных аппаратов и установка для его осуществления. Патент РФ № 2149033, 2000.
17. Thallapally P., Elsaidi S.K., Ongari D., Xu W., Mohamed M.H., Haranczyk M. // Chemistry A European J. 2017. V. 23. P. 10758–10762.
18. Banerjee D., Simon C.M., Elsaidi S.K., Haranczyk M., Thallapally P.K. // Chem. 2018. V. 4. P. 466–494.
19. Kizzie A.C., Wong-Foy A.G., Matzger A.J. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 6368–6373.
20. Feng X.H., Zong Z.W., Elsaidi S.K., Jasinski J.B., Krishna R., Thallapally P.K., Carreon M.A. // J. American Chemical Society. 2016. V. 138. P. 9791–9794.
21. Wu T., Feng X., Elsaidi S.K., Thallapally P.K., Carreon M.A. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. V. 56. P. 1682–1686.
22. Wu T., Lucero J., Crawford J.M., Sinnwell M.A., Thallapally P.K., Carreon M.A. // J. Membrane Science. 2019. V. 573. P. 288–292.
23. Wang X., Zhang Y., Wang X., Andres-Garcia E., Du P., Giordano L., Wang L., Hong Zh., Gu X., Murad S., Kapteijn F. // Angewandte Chemie. 2019. V. 131. P. 15664–15671.
24. Wang X., Karakiliç P., Liu X., Shan M., Nijmeijer A., Winnubst L., Gascon J., Kapteijn F. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. V. 10. P. 33574–33580.
25. Malankowska M., Martins C.F., Rho H.S., Neves L.A., Tiggelaar R.M., Crespo J.G., Pina M.P., Mallada R., Gardeniers H., Coelhoso I.M. // J. Membrane Science. 2018. V. 545. P. 107–115.
26. Assfour B., Dawahra S. // Annals of Nuclear Energy. 2020. V. 148. 107730.

27. Lagorsse S., Magalhaes F.D., Mendes A. // J. Membrane Science. 2007. V. 301. P. 29–38.
28. Иевлев А.Л., Тепляков В.В., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Доклады АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1421–1424.
29. Jensvold J.A., Jeanes T.O. Membrane for separation of xenon from oxygen and nitrogen and method of using same. US Patent 6168649, 2001.
30. Budd P.M., Msayib K.J., Tattershall C.E., Ghanem B.S., Reynolds K.J., McKeown N.B., Fritsch D. // J. Membrane Science. 2005. V. 251. P. 263–269.
31. Nakagawa T. Science and Technology of Polymers and Advanced Materials. Springer, Boston, MA. 1998. P. 821–834.
32. Teplyakov V., Meares P. // Gas Separation & Purification. 1990. V. 4. P. 66–74.
33. Malykh O.V., Golub A.Yu., Teplyakov V.V. // Advances in Colloid and Interface Science. 2011. V. 164. P. 89–99.
34. Тепляков В.В. // Журн. Всесоюзного химического общества. 1987. Т. 2. № 6. С. 693.
35. Zhmakin V.V., Teplyakov V.V. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 186. P. 145–155.
36. Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A., Netrusov A.I. // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. P. 949–957.
37. Маркова С.Ю., Пелзер М., Шалыгин М.Г. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 477–484.
38. Иевлев А.Л. Селективная газопроницаемость силан-силоксановых блок-сополимеров. Канд. Диссертация. М., ИНХС АН, 1985.
39. Стараникова Л.Э., Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. 28. С. 1266–1270.
40. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолекулярные соединения. 1984. Т. 26. С. 1498–1505.
41. Fuoco A., Bekir S., Uyar T., Monteleone M., Esposito E., Muzzi C., Tocci E., Longo M., De Santo M.P., Lanč M., Freiss K., Vopička O., Izák P., Jansen J.C. // J. Membrane Science. 2020. V. 594. 117460.
42. Stern S.A. // J. Membrane Science. 1994. V. 94. P. 1–65.
43. Yampolskii Yu., Pinnau I., Freeman B.D. Eds., Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, Wiley, Chichester. 2006.
44. Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 5871.
45. Pinnau I., He Z., Morisato A. // J. Membrane Science. 2004. V. 241. P. 363–369.
46. Wang R., Cao C., Chung T.-S. // J. Membrane Science. 2002. V. 198. P. 259–271.
47. Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C. // J. Membrane Science. 1988. V. 37. P. 45–62.
48. Calle M., Doherty C.M., Hill A.J., Lee Y.M. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 8179–8189.
49. Liu B., Dai Y., Robertson G.P., Guiver M.D., Hu W., Jiang Z. // Polymer. 2005. V. 46. P. 11279–11287.
50. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // Polymer. 1991. V. 32. P. 840–850.
51. Shishatskii A.M., Yampol'skii Yu.P., Peinemann K.-V. // J. Membrane Science. 1996. V. 112. P. 275–285.
52. Choi S.-H., Randová A., Vopička O., Lanč M., Fuoco A., Jansen J.C., Freiss K. // J. Membrane Science. 2022. V. 648. 120343.
53. PermSelect [Электронный источник] <https://www.permselect.com/membranes> (дата обращения: 26.10.2022).
54. Baker R.W. Membrane technology and applications. 3rd ed., Wiley, 2012. 575 p.
55. Reid B.D., Ruiz-Trevino F.A., Musselman I.H., Balkus K.J., Ferraris J.P. // Chemistry of Materials. 2001. V. 13. P. 2366–2373.

The Potential of Polymer Membranes for Recovery of Xenon from Medical Waste Gas Mixtures

V. V. Zhmakin¹, S. Yu. Markova¹, V. V. Teplyakov¹, and M. G. Shalygin^{1, *}

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninskiy prospekt, 29, Moscow, 119991 Russia*

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

This work is devoted to the evaluation of xenon permeability coefficients for a wide range of polymeric membrane materials, as well as the primary experimental verification of the calculation results for materials used in the production of gas separation membranes. Emphasis is placed on solving the problem of O₂/Xe mixture separation as a base for xenon-containing waste medical gas mixtures where it is possible to recover xenon for its reuse. The xenon permeability coefficients were evaluated using a correlation approach, that relates the molecular properties of a gas to gas permeability, and available literature data on the permeability of other gases. The results obtained make it possible to distinguish two main groups of membrane polymers in the Robson diagram for O₂/Xe gas pair: xenon-selective (polysiloxane-based rubbers and highly permeable functional polyacetylenes) and oxygen-selective (polyimides, PIMs, perfluorinated polymers). Industrial composite membrane MDK with a selective layer of silicone copolymer and laboratory composite membranes based on PSf and PVTMS were experimentally investigated. The obtained data demonstrate satisfactory convergence of the experimental values with the estimated ones. Based on the results obtained, MDK membrane can be recommended as xenon-selective for xenon recovery.

Keywords: polymeric membranes, membrane gas separation, xenon

УДК 1,5,13

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПОРАХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. Д. Л. Загорский^а, И. М. Долуденко^{а, *}, Д. Р. Хайретдинова^{а, б}

^аФедеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Москва, 119333 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

*e-mail: doludenko.i@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.08.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

В работе рассмотрены особенности получения металлических нанопроволок методом матричного синтеза на основе трековых мембран. В первой части работы рассмотрены основные идеи метода и дан обзор литературы, посвященной получению нанопроволок различных типов — однокомпонентных (из одного металла), и многокомпонентных — из двух или нескольких металлов. Для второго случая рассмотрены варианты получения гомогенных структур — т.н. сплавов и гетерогенных структур — т.н. слоевых нанопроволок. Рассмотрен ряд специфических особенностей метода электроосаждения при проведении процесса в ограниченном объеме пор мембраны. Во второй части работы рассмотрены экспериментальные результаты, полученные авторами при изучении электроосаждения нанопроволок из сплава железо—никель. Целью было установление связи условий синтеза НП с их структурой и элементным составом. Исследовались особенности гальванического осаждения НП, их топография изучена методом электронной микроскопии (с элементным анализом), для исследования структуры применялся рентгеновский метод. Обнаружено т.н. аномальное электроосаждение железа. Обсуждается зависимость интегрального элементного состава полученных нанопроволок от диаметра пор и от ростового напряжения. Получены данные о характере распределения элементов по длине нанопроволок; показано, что неравномерность состава определяется условиями получения (в частности, различной диффузионной подвижностью ионов в узких поровых каналах) и также зависит от напряжения и диаметра поровых каналов. На основании рентгеноструктурных данных определен тип решетки (ГЦК) и показан характер изменения параметра решетки, предположительно связанный с различием ионных радиусов металлов.

Ключевые слова: трековые мембраны, матричный синтез, электроосаждение, нанопроволоки, микроскопия, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S2218117223020074, **EDN:** HZWKSY

ВВЕДЕНИЕ

Одним из интереснейших типов мембран являются трековые мембраны (ТМ), (ранее также использовалось название “ядерные фильтры”). Известно, что ТМ изготавливаются путем облучения тонкой (10–20 мкм) полимерной пленки высокоэнергетическими частицами и последующего химического травления. При этом на первом этапе образуются локальные области повреждения полимера — т.н. латентные треки, которые при последующей химической обработке превращаются в сквозные поровые каналы. Параметры последних (диаметр, направление, поверхностная плотность) зависят как от условий облучения, так и от условий травления. Интересно, что первоначально способность образования травимого трека в полимерном материале использовалась

для детектирования частицы (пролета иона на ускорителе, осколка деления в ядерном реакторе, космических частиц). Было показано, что параметры трека зависят от параметров прошедшей частицы (типа, энергии, направления движения). На основе этих зависимостей были созданы трековые детекторы [1].

Впоследствии было предложено использовать эффект образования сквозных каналов специально для создания пористых сред — вышеупомянутых трековых мембран. В отличие от трековых детекторов при получении трековых мембран параметры облучающих (бомбардирующих) частиц (энергия, направление) задаются заранее. В настоящее время для облучения чаще всего используются поток идентичных высокоэнергетических ионов с одинаковой энергией, получаемых на

ускорителях. При этом плотность облучения (количество ионов на единицу площади) выбирается достаточно высокой — до сотен миллионов частиц на см^2 .

Особенностью получаемых таким методом материалов является идентичность образовавшихся пор и их правильная цилиндрическая форма, а также возможность контролируемо варьировать эти параметры в широких пределах. Наша страна имеет приоритет в разработке таких фильтров — см., например, работы [2]. В настоящее время такие фильтры производятся в ряде стран, в России различные типы ТМ изготавливаются в ОИЯИ (г. Дубна).

Параметры получаемых поровых структур (пленок) определяются условиями их получения. Как правило, поры имеют правильную цилиндрическую форму, диаметры от 20 до сотен нм (и даже до нескольких микрон), характеризуются малым разбросом по диаметрам (5–7%) и высокой поверхностной плотностью (10^6 – 10^9 пор/ см^2). Такие поровые структуры применяются для большинства задач матричного синтеза. Отметим важную возможность изменения профиля пор — в зависимости от условий получения они могут иметь иную, например, коническую или сигарообразную форму, а также различные наклоны.

Сочетание различных характеристик определяет области применения ТМ. Традиционно ТМ используются для тонкой фильтрации — в медицине, биологии, пищевой промышленности [3, 4]. Одним из важнейших параметров здесь является высокая селективность, определяемая малым разбросом пор по диаметрам. Характер фильтрации (на поверхности, а не в глубине пор) облегчает решение другой задачи — выделения требуемых частиц из раствора.

В 90-х гг. прошлого века возникло еще одно направление использования таких мембран — матричный синтез (МС), называемый также темплатным синтезом. Суть этого процесса состоит в заполнении пор матрицы требуемым веществом, формирующим слепки, реплики поровых каналов. В принципе, матрицы для МС могут быть самыми разными — ТМ, пористые силикаты, оксиды, цеолиты. Идея использования поровых каналов для МС возникла достаточно давно: так, в работе [5] было предложено использовать поры, образовавшиеся при травлении латентных треков в слюде для гальванического заполнения никелем. Поры в оксидной матрице были использованы авторами [6] для получения реплик из кобальта и никеля. Отметим, что авторами было предложено использовать такие структуры для магнитной записи высокой плотности. Затем подход был применен уже для ТМ: метод впервые детально описан в [7–9]. В настоящее время ТМ являются одним из наиболее распространенных видов матриц. Основной

“конкурент ТМ” — пористый оксид алюминия, идея использования которого описана несколько позднее — в работе [10]. ПОА обладает рядом неоспоримых преимуществ — упорядоченным расположением пор, термостойкостью. К достоинствам же ТМ следует отнести гибкость, возможность контролируемого и независимого изменения различных параметров в широких пределах.

Общие идеи получения наноструктур и роль метода матричного синтеза описана в ряде статей и книг — например, в [11, 12]. Отметим, что применяемые в процессе ростовые матрицы (как полимерные, так и из оксида алюминия) являются наноматериалами. По терминологии, предложенной еще Фейнманом, способ получения таких полимерных матриц следует отнести к способу “сверху–вниз”, в то время как гальваническое осаждение металла в поры матриц — к способу “снизу–вверх” [12]. Обзор ряда методов получения полимерных темплатов и применения метода электроосаждения для получения НП дан в работе [13].

Материалы, “вводимые” в поры, также могут быть совершенно различными — полимеры, водорастворимые соли, металлы и т.п. В зависимости от материала подбирается и способ его “загрузки” — из которых химической и электрохимической являются основными (но не единственными). В настоящей работе в качестве матрицы используются ТМ, в поры которых вводится металл (металлы), для чего используется метод гальванического осаждения. Важной особенностью данного метода является то, что он дает возможность получения конгломерата (массива, ансамбля) из огромного числа практически идентичных по размеру структурных единиц, ориентированных определенным образом (как правило–параллельно). Например, становится возможным получать цилиндрические наночастицы в полупромышленном масштабе. К преимуществам метода относятся и возможность регулирования и высокая воспроизводимость результатов.

Стоит подчеркнуть принципиальные различия ТМ, используемых для фильтрации и для МС. Так, для повышения эффективности фильтрации требуется максимальная пористость — для этого количество пор на единицу площади повышают, а для уменьшения вероятности пересечения сами поры при этом делают с разной ориентацией (наклоном). Напротив, для МС нужны, как правило, взаимно параллельные поры, часто — с небольшой плотностью их расположения. Также известно, что принципиальным преимуществом ТМ является возможность создания в них пор с особой формой сечения (профилированные поры). Однако и здесь требования задач фильтрации и МС могут быть различными. Для фильтрации иногда используются “бутылкообразные” поры или “си-

гарообразные” поры, которые позволяют увеличить производительность при сохранении селективности. В МС в ряде случаев также используются профилированные поры — но совсем иного типа — например, конусообразные (они используются для получения конических реплик — “острий” — см. ниже). Часто это уже несквозные, “тупиковые” поры. При этом матрица, строго говоря, уже не является “фильтром”, т.к. не обладает проницаемостью, а процесс ее заполнения имеет свои особенности.

Разную роль могут играть и стенки пор: для фильтрации они в большинстве случаев должны быть гладкими — для уменьшения гидродинамического сопротивления [3]. В МС параметры стенок пор также бывают важны: в зависимости от решаемых задач могут требоваться либо гладкие стенки пор, либо, наоборот, шероховатые. Очевидно, что шероховатость стенок пор определяет шероховатость поверхности получаемых НП. А этот параметр важен, например, для магнитных материалов (см. ниже). В этом случае шероховатость поверхности может заметно влиять на характер перемангничивания. Например, в НП с шероховатыми стенками происходит замедление движения границ доменов, “пиннингуемых” на дефектах стенки; напротив, в НП с гладкими стенками процесс перемангничивания облегчается. Соответственно, коэрцитивная сила в первом случае возрастает, а во втором — уменьшается. Так, в работе [14] проведен теоретический и экспериментальный анализ: на конкретных примерах показана зависимость коэрцитивной силы от шероховатости стенок.

Метод МС дает возможность получения различных видов “конечного продукта”. Для роста массива НП методом гальванического запыления на поверхность ТМ наносится металлический контактный слой (обычно — медный). После заполнения пор металлом матрица может отделяться (путем растворения в растворе щелочи) — при этом образуется массив НП, закрепленных на общем основании. При условии предварительного удаления основания с поверхности мембраны, после растворения последней образуются отдельные, не связанные друг с другом нанопроволоки — обычно в виде взвеси в растворе. Другим вариантом конечного продукта является массив НП внутри полимерной матрицы — т.н. “металлполимерный композит”. При этом контактный металлический слой (подложка) на одной стороне мембраны — в зависимости от задачи — может быть оставлен или удален. Важно, что контактные слои могут наноситься (или удаляться) также и методами литографии и быть несплошными — например, в виде чередующихся параллельных полосок, отделенных друг от друга непроводящими областями.

При этом получаемые структуры могут быть как однородными, так и состоящими из областей различного состава (см. ниже). Область потенциального применения таких структур весьма широка — она определяется как геометрическими параметрами НП, так и материалом [1].

Возможные применения, связанные с формой (топографией) массива НП. Известно, что массив НП (закрепленных на общем основании) имеет повышенную (по сравнению с плоской поверхностью) площадь поверхности. В работе [16] показано увеличение теплоотдачи с поверхности с острыми более чем на 30%. Авторы предлагают использовать это явление для эффективного теплоотвода [17]. Увеличение эффективной площади поверхности дает возможность использования массивов НП в катализе. Так, в работе [18] показано, что эффективность каталитического окисления СО до СО₂ на медной поверхности значительно выше в случае поверхности с нанопроволоками (выход увеличивается до двух раз по сравнению с плоской поверхностью).

Другая особенность — малый радиус закругления кончиков отдельных НП (острий) позволяет создавать значительно усиленное электрическое поле (эффект острия, громоотвода). Последнее может использоваться при создании эмиттеров электронов (холодных катодов). Полевая эмиссия электронов с медных нанопроволок была изучена в [19]. Показано, что напряженность поля на остриях достигает величин 10⁷ В/м уже при приложении сравнительно малых напряжений на образце. Следствием этого является значительное увеличение эмиссионного тока; в целом зависимости тока от напряжения подчиняется зависимость Фоулера—Нордхейма. В последующих работах — например [20] — изучены эмиссионные способности НП из других металлов — никеля и золота. В последнем случае обнаружен дополнительный рост эффективности эмиссии.

Авторы [21, 22] предложили использовать массив острий для усиления эмиссии (“облегчении отрыва с поверхности”) тяжелых молекул. Была показана эффективность применения таких структур при создании эффективных подложек в масс-спектрометрии. Проведено сравнение НП цилиндрической формы и конической формы (“острия”), показана более высокая эффективность эмиссии во втором случае.

Еще одно направление применения таких структур — это оптика и спектроскопия. Здесь большой интерес представляют нелинейно-оптические эффекты, возникающие вследствие усиления поля на остриях с малым радиусом кривизны. Так, в работе [23] массивы НП (параллельных друг другу или наоборот пересекающихся) используются для усиления SERS-сигнала анализируемого вещества, нанесенного на такую структуру.

Возможные применения, связанные с материалом НП. Особый интерес представляет создание НП из магнитных материалов — например, из металлов группы железа. Получение объектов с управляемой кристаллической структурой, размерами (малым диаметром и регулируемым аспектным отношением) и составом — позволяет варьировать магнитные свойства. Эти изменения могут осуществляться за счет изменения соотношения кристаллической анизотропии и анизотропии формы — см. [24]. Например, одинаково ориентированные НП с диаметром менее 100 нм демонстрируют заметное увеличение коэрцитивной силы и могут использоваться при создании постоянных магнитов. Изменение магнитных свойств (получения материалов с особыми магнитными свойствами) также может быть достигнуто при получении гомогенных двухкомпонентных (или многокомпонентных) структур — т.н. НП из сплавов. Другой тип структур — гетерогенные НП, состоящие из чередующихся слоев различного состава (т.н. слоистые НП) — имеют широкие применения в электронике и спинтронике. В этом случае чередование слоев с различными магнитными свойствами, наличие границ между слоями — дает возможность взаимного регулирования различных параметров (например, сопротивления за счет изменения магнитного поля). Современный обзор по применению матричного синтеза для получения магнитных НП приведен в [25]. В целом анализ литературы позволяет сделать вывод о том, что для практических задач требуются самые разные типы НП. Задачи их получения не решены полностью. Для дальнейшего продвижения необходимо изучение особенностей электроосаждения металлов. Ниже приводятся несколько конкретных примеров получения структур различных типов и исследования процессов гальванического осаждения металлов в поры ТМ.

Особенности гальванического процесса в матричном синтезе. Как упомянуто выше, задача процесса состоит в электрохимическом заполнении пор матрицы металлом. Катодом служит предварительно металлизированная поверхность мембраны, а процесс организуется так, что ионы металла из электролита восстанавливаются непосредственно в поровых каналах. При этом происходит заполнение поровых каналов, степень которого зависит, в частности, от продолжительности процесса. Процесс гальванического осаждения металлов известен с 19 в. — он хорошо изучен, легко регулируется и воспроизводится. Преимуществом данного процесса является его повторяемость и возможность, как заранее задавать режимы осаждения, которые определяют структуру получаемых осадков, так и отслеживать и изменять параметры непосредственно во время роста. Вместе с тем проведение процесса во мно-

жестве узких поровых каналах имеет ряд специфических особенностей, часть из которых рассмотрена ниже.

Гальваническое осаждение металла в поры ТМ проводится (как правило) в потенциостатическом режиме. При этом фиксируется напряжение и в ходе процесса строится график зависимости тока от времени. Такие зависимости (описанные еще в первых работах по МС) несут информацию о характере протекания процесса. Как правило, полученные кривые состоят из нескольких участков. На первом, коротком по времени (несколько секунд) этапе происходит установление квазистационарного режима массопереноса, перезарядка двойного слоя. На втором этапе происходит собственно заполнение металлом поровых каналов: считалось, что это практически стационарный процесс и ток практически не меняется. Третий этап — начало резкого роста тока (подъем кривой) — связан с тем, что после полного заполнения порового канала растущий металл выходит наружу и дальнейший процесс электроосаждения происходит уже не в ограниченном поровом канале. При этом рост металла происходит во все стороны и обычно над каждой порой образуются полусферические структуры — т.н. “шапочки”. При этом эффективная площадь катода резко увеличивается, что в условиях потенциостатического режима приводит к увеличению тока. Дальнейший рост отдельных “шапочек” приводит к их перекрытию и к образованию уже сплошного слоя металла на поверхности. Этому этапу соответствует выход графика на горизонтальный участок (насыщение). Получаемые графики могут нести важную информацию о характере протекания процесса. Описанные выше графики обычно исследуются на первом этапе изучения процесса и отработки режимов. Для получения массива НП процесс не доводится до перероста и образования “шапочек”, а прекращается при приближении к полному заполнению пор.

В работах [26, 27] изучен характер кривых электроосаждения в зависимости от диаметра пор и ростового напряжения (напряжения на ячейке). Примеры полученных в этой работе графиков (для роста НП из чистого кобальта в порах 500 и 100 нм соответственно) приведены на рис. 1.

Форма кривых доказывает нелинейность второго (основного) этапа процесса. Видно, что в начале электроосаждения ток падает, затем увеличивается. Можно предположить, что это связано с конкуренцией двух процессов: истощением электролита в порах и уменьшением толщины слоя электролита в поре по мере заполнения пор. Очевидно, что первый процесс приводит к замедлению скорости электроосаждения, второй — к ее увеличению. Роль первого процесса значительна на начальном этапе, второго — на заключитель-

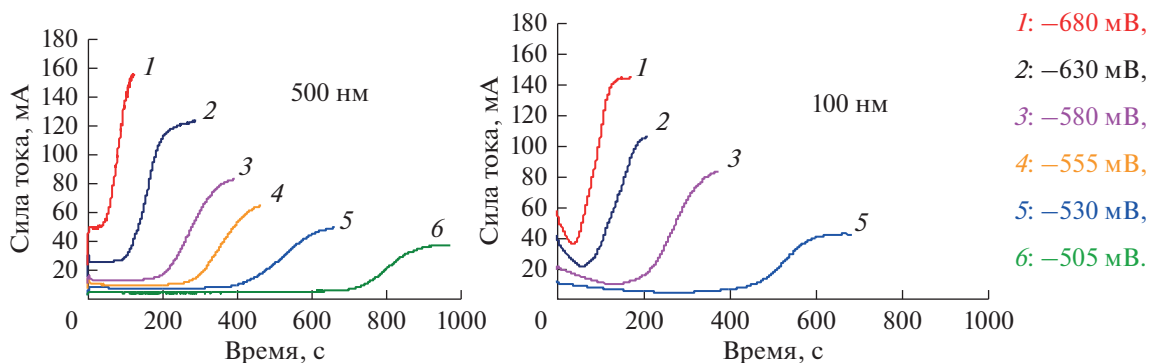


Рис. 1. Графики электроосаждения кобальта в поры ТМ.

ном. Важно, что эффект зависит от диаметра пор и от величины прикладываемого напряжения. Эффект этот сильнее проявляется в узких порах и/или при увеличении ростового напряжения. Очевидно, что это связано с диффузионными ограничениями, происходящими в узких поровых каналах, и может объясняться уменьшением подвижности ионов в узком поровом канале.

В работе [28] (на примере роста НП из кобальта) исследовано влияние поверхностной плотности пор на характер их заполнения. Известно, что на характер процесса осаждения металла влияет приповерхностный диффузионный слой. В случае матричного синтеза диффузионный слой включает в себя область внутри поры и область электролита, примыкающую к “выходу” (устью) поры. Величина первой составляющей меняется по мере роста НП от 10 мкм в начале роста (практически это вся длина поры) до нулевого значения (в конце роста, когда НП заполнила весь поровый канал). Величина второй составляющей зависит от того, сливаются ли у поверхности матрицы диффузионные области соседних пор. Возможны два сильно отличающихся случая. При сравнительно небольшой плотности пор эти области соседних пор не перекрываются — их можно представить как полусферы с радиусом, несколько превышающим радиус поры. В этом случае к диффузионному слою внутри поры добавляется сравнительно небольшая величина, равная радиусу такой полусферы. Во втором случае, при высокой плотности пор и, соответственно, малом межпоровом расстоянии, соседние полусферы перекрываются. Это приводит к тому, что диффузионный слой становится сплошным, и “покрывает” всю поверхность. При этом его эффективная толщина многократно увеличивается. Характер заполнения пор в двух описанных случаях будет различным. В первом случае по мере заполнения пор относительное изменение длины диффузионного слоя будет значительным. Это вызовет изменение условий электроосаждения по мере роста НП. Во втором случае суммарная толщина

диффузионного слоя будет определяться в основном областью вне пор. При этом по мере роста НП относительное уменьшение толщины диффузионного слоя будет значительно меньшим. Можно предположить, что вследствие этого во втором случае условия осаждения во время роста НП будут меняться значительно меньше и характер осаждения станет более равномерным. Однако при этом будут различаться и скорости осаждения: во втором случае увеличение эффективной толщины диффузионного слоя приводило к замедлению скорости роста. Описанные закономерности наблюдались в работе [28], где сравнивались матрицы с плотностью пор 10^8 и 1.2×10^9 пор на см^2 . Отметим, что в работах [26, 27] рассматривались матрицы с малой плотностью пор и, соответственно, с непересекающимися внешними диффузионными слоями.

При получении **двухкомпонентных** (многокомпонентных) НП характер процесса сложнее. Использование многокомпонентных составов позволяет в зависимости от режимов процесса получать гомогенные структуры (т.н. НП из сплавов) и гетерогенные структуры, состав которых периодически изменяется по длине (т.н. слоистые НП). Аспекты электроосаждения многокомпонентных составов в поры матриц изложены в ряде фундаментальных работ [29, 30].

Первый тип структур, НП из сплавов, весьма перспективны в качестве магнитных структур со свойствами, изменяющимися в широком диапазоне — от магнитомягких (магнитопроводы, экраны) до магнито жестких (постоянные магниты, устройства для записи информации). Для роста этих наноструктур используется электролит, содержащий ионы требуемых металлов. Процесс проводится при напряжении на ячейке, достаточном для осаждения всех металлов, при этом образуется “смесь” — как правило, это твердый раствор металлов. Характер потенциостатических кривых примерно такой же, как и при электроосаждении чистых металлов. Одним из важней-

ших вопросов при этом является элементный состав получаемых НП: как правило, он заметно отличается от состава ростового электролита. Последнее связано с различными условиями осаждения, с различными потенциалами осаждения металлов. Кроме того, проявляется т.н. эффект аномального соосаждения железа. Известно, что равновесный потенциал осаждения ионов железа выше, чем у кобальта или никеля. В соответствии с этим даже при достаточном потенциале ионы железа должны осаждаться медленнее. Однако в эксперименте наблюдается обратная зависимость — осаждение железа происходит быстрее (аномальное соосаждение).

Для НП, полученных в порах ПОА, это было обнаружено в работе [31]. В работе [32] было исследовано электроосаждение сплавов FeCo и FeNi уже в поры ТМ. Отметим, что НП еще одного типа — из сплава NiCo — весьма интересны, однако из-за близости потенциалов осаждения их контролируемое получение затруднено. Показано, что при осаждении FeCo, состав НП практически совпадает с составом ростового электролита и не зависит от напряжения на ячейке (по крайней мере в применявшихся диапазонах 1–2 В). Также состав НП практически не изменяется по длине. Совершенно иная картина наблюдается в случае FeNi НП: состав НП значительно отличается от состава электролита. В этом случае наблюдается аномального соосаждения железа: концентрация железа в НП заметно выше, чем в электролите. Эффект этот наиболее выражен при низких потенциалах осаждения. Кроме того, наблюдается изменение состава НП по длине. Различный характер электроосаждения этих двух сплавов может быть вызван тем, что подвижность ионов железа и кобальта практически одинакова, в то время как подвижность ионов никеля относительно ионов железа заметно ниже.

Таким образом, этот эффект, известный ранее для случая осаждения объемных материалов (или тонких слоев), проявляется и при получении НП.

СЛОЕВЫЕ НП

Другим типом многокомпонентных (двухкомпонентных) структур являются гетерогенные структуры — т.н. слоевые НП. В этом случае элементный состав периодически изменяется по длине НП, которая состоит из областей (слоев) различного состава. О том, что НП, состоящие из чередующихся слоев магнитного металла и немагнитного металла — спейсера, (обычно это медь) имеют широкие перспективы применения в спинтронике, написано еще в первых статьях — например, в статье будущего лауреата Нобелевской премии А. Ферта [33], и в последующих работах — например, в [34]. Перспективы использо-

вания таких НП в качестве сенсоров описаны в работах [35–37].

НП с чередованием слоев из двух различных металлов (или сплавов) были получены в работе [38], где также была продемонстрирована возможность получения на таких структурах генерации электромагнитного излучения терагерцовой частоты.

Можно отметить два основных способа получения таких структур на основе пористых матриц. Их можно получать периодически сменяя электролит или проводя процесс в различных гальванических ваннах (отсюда одно из названий процесса — двухванновый). Недостатком процесса является его сложность, особенно при получении структур с тонкими слоями-соответственно, состоящими из десятков и сотен фрагментов. Более удобен здесь оказался второй подход — т.н. “одно-ванновый” метод. При этом процесс проводится в одном электролите, содержащем ионы всех требуемых металлов. Отличием от получения сплавов в этом случае будет то, что процесс проводится при периодически изменяющемся напряжении (т.н. импульсный режим). При соответствующем подборе напряжений в каждом импульсе будет происходить либо осаждение только более “благоприятного” металла, либо осаждение обоих металлов. Во втором случае их соотношение можно менять уже за счет подбора состава электролита. В результате формируется НП, состоящая из областей (слоев) с различным составом; толщины этих слоев будут определяться длительностью соответствующего ростового импульса.

В работах отмечается, что и в этом случае важнейшими параметрами будет элементный состав разных слоев и качество границы (интерфейса) между ними. Отметим, что для ряда задач (например, в спинтронике) критическое значение может иметь толщина слоя — так, в ряде случаев она должна быть меньше длины пробега электрона или длины спиновой релаксации: часто эта величина не должна превышать 5–10 нм. Существенную роль имеет и неизменность этого параметра вдоль всей длины НП. Не менее важным оказывается и характер границы между слоями (интерфейс): граница должна быть достаточно четкой (без диффузных областей) и иметь плоскую форму. Контроль элементного состава различных слоев также является важной задачей.

Другие типы структур. Перечисленными вариантами структур — из одного металла, из сплава, из чередующихся слоев — не исчерпывается многообразие типов НП. Методы электрохимии дают возможность получения и других типов структур:

1) Градиентные НП-элементный состав (или диаметр) достаточно плавно изменяется по длине;

2) НП типа “Стержень—оболочка”: в этом случае в каждой НП сердцевина состоящая из одного

Таблица 1. Параметры применяемых матриц

№	Диаметр пор, нм	Средний разброс пор по диаметрам	Плотность пор, см ⁻²	Эффективная площадь рабочей зоны на 1 см ² образца, см ²
1	100	5–7%	1.2×10^9	0.09
2	65	7–10%	4.6×10^9	0.15
3	30	10–15%	9×10^9	0.06

металла покрыта слоем (оболочкой) из другого – своеобразный вариант композитного материала;

3) Полые НП (“трубчатые” структуры), которые могут служить наноканалами или наноконтейнерами.

Отметим, что формирование таких структур определяется также величиной адгезии металла к стенкам пор в процессе электроосаждения.

В целом в большинстве описанных случаев в состав материала входят сплавы – по этой причине детальное изучение процесса образования НП из сплавов представляется весьма важным. Ниже приведены экспериментальные результаты, полученные авторами в настоящей работе.

Можно заметить, что все вышеперечисленные структуры могут представлять практический интерес – однако их контролируемое и воспроизводимое получение требует более детального изучения процесса их синтеза. И в первую очередь это относится к особенностям диффузии ионов в узких поровых каналах. Изучение теории этих процессов является предметом дальнейших исследований. Ниже приведен ряд экспериментальных результатов полученных при получении НП из сплавов.

Эксперимент. В экспериментальной части данной работы изучен характер электроосаждения сплава в поры различного диаметра. Так, изучено влияние диаметра пор матрицы и ростового напряжения на элементный состав НП и распределение элементов по длине. Исследование проводилось на примере НП из железо-никелевого сплава близкого по составу к пермаллою. Интерес к последнему обусловлен, в частности, тем, что это перспективный магнитомягкий материал. Выше было упомянуто, что при осаждении НП данного состава (в других условиях) сильно выражен эффект т.н. аномального электроосаждения железа: скорость осаждения последнего значительно превышает скорость осаждения никеля. Соответственно, это приводит к изменению состава получаемых FeNi НП. Также было показано, что эффект сильно зависит от условий электроосаждения. В настоящей работе эти исследования были продолжены.

Получение нанопроволок FeNi. В качестве матриц применялись трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), изготовленные в

ОИЯИ г. Дубна. Толщина всех мембран (матриц) составляла 12 мкм, основные их параметры представлены в табл. 1.

Состав электролита был предложен в статье [29]. Основу электролита составляют водные растворы солей металлов: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 16 г/л; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 8 г/л. Также в состав входили несколько добавок: H_3BO_3 – 25 г/л (стабилизатор), лаурилсульфат натрия – 1 г/л (для увеличения смачиваемости пор матрицы) и аскорбиновая кислота – 1 г/л (для предотвращения перехода двухвалентных ионов железа в трехвалентное состояние).

Электроосаждение проводилось в специально изготовленной гальванической ячейке из поликарбоната, общая площадь мембраны составляла 2 см², объем электролита – 30 мл. Использовался железный анод, площадь которого составляла около 5 см². Отметим, что геометрия ячейки, а также то, что площадь анода была значительно выше площади рабочей зоны, обеспечивали высокую равномерность процесса осаждения в различных частях мембраны. Ранее выбранная схема эксперимента позволяла при потенциале 1.5 В в порах с диаметром 100 нм получать НП с составом, приближенным к пермаллою [32].

В качестве источника тока применялся потенциостат-гальваностат Elins P-2X. В серии экспериментов задавались различные напряжения на ячейке – в пределах от 1 до 2 В. Данный интервал напряжений осаждения выбран исходя из того, что при снижении ниже 1 В никель практически полностью перестает осаждаться, а при увеличении выше 2 В резко увеличивается выделение водорода, что делает процесс осаждения нерегулируемым и невоспроизводимым. Осаждение проводилось по двухэлектродной схеме, в потенциостатическом режиме (задавались и поддерживались вышеупомянутые значения напряжения). Ход процесса контролировался по записи хроноамперограмм (зависимость тока от времени).

Результаты. Полученные хроноамперограммы (для двух типов матриц и для различных напряжений на ячейке) приведены на рис. 2. На первом этапе электроосаждение было доведено до полного заполнения пор, образования шапочек и формирования сплошного слоя.

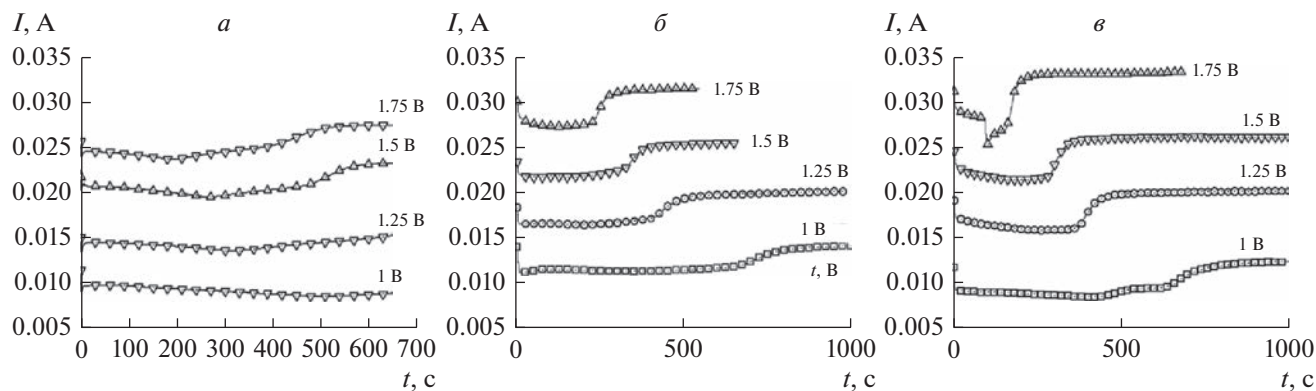


Рис. 2. Хроноамперограммы электроосаждения FeNi НП в матрицы с порами диаметром 100 (а), 65 (б) и 30 нм (в). Напряжения на ячейке приведены рядом с графиками.

Сравнение приведенных графиков показывает их сходство — процесс можно условно разделить на четыре этапа: этап начала роста, собственно рост НП, участок возрастания силы тока (начало выхода растущего металла за пределы поры и образование т.н. “шапочек”). Последний участок (выход на плато) — соответствует слиянию “шапочек”, приводящему к образованию сплошной металлической поверхности. Данная последовательность описана во многих работах для других типов НП. Сравнение кривых также показывает, что увеличение напряжения во всех случаях приводит к ускорению роста НП. При этом масса осажденного вещества может быть рассчитана по закону Фарадея.

Полученные графики позволили определить среднее время заполнения пор (до начала образования “шапочек”), и рассчитать скорость роста — данные приведены в табл. 2.

На следующих этапах эксперимента рост проводился в эквивалентных условиях, однако время роста было уменьшено — оно составляло примерно 80% от времени заполнения пор (до начала подъема графиков) — таким образом, была минимизирована возможность выхода металла за пределы пор. В результате были получены собственно НП; изучение их топографии, элементного состава и структуры представлено ниже.

Таблица 2. Скорости роста НП в зависимости от диаметра и напряжения на ячейке

Диаметр НП d , нм	Скорость роста V , мкм/с				
	напряжение на ячейке U , В				
	1	1.25	1.5	1.75	2
100	0.014	0.017	0.024	0.030	0.045
65	0.012	0.014	0.020	0.031	0.058
30	0.014	0.026	0.025	0.062	—

МИКРОСКОПИЯ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Электронномикроскопические исследования массивов НП проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6000 plus (с элементным анализом) в режиме вторичных электронов, использовалось ускоряющее напряжение 15 кВ. Стоит отметить, что для проведения микроскопических исследований матрица с образца удалялась, и проводился анализ массива НП “стоящих” на медной подложке. Совместно с изучением топографии проводился элементный анализ. Последний проводился как в интегральном режиме (диаметр область анализа составлял 8–10 мкм — т.е. приблизительно равен длине НП), так и в режиме изучения отдельных областей (в этом случае диаметр области анализа уменьшался до 1.5 мкм).

Примеры полученных СЭМ-изображений трех типов образцов (НП, расположенные на общем основании) приведены на рис. 3. Прямоугольниками на этих изображениях выделены области интегрального и локального элементного анализа, описанного ниже.

Анализ полученных изображений свидетельствует о том, что диаметр синтезированных НП несколько больше диаметра пор — он составляет примерно 40 и 75 нм, соответственно. Отличие диаметра НП от диаметра пор матрицы описано в ряде работ для других типов НП. Причиной этого может быть “растягивание” полимера растущим в поровом канале металлом. Другой причиной может быть формированием слоя окисла на поверхности НП (на воздухе, после отделения полимерной матрицы) — наличие слоя окисла на поверхности НП данного типа а также НП из FeCo было продемонстрировано ранее в работах [39, 40]. Представленные СЭМ-изображения также демонстрируют достаточно высокую однородность массива НП по длинам.

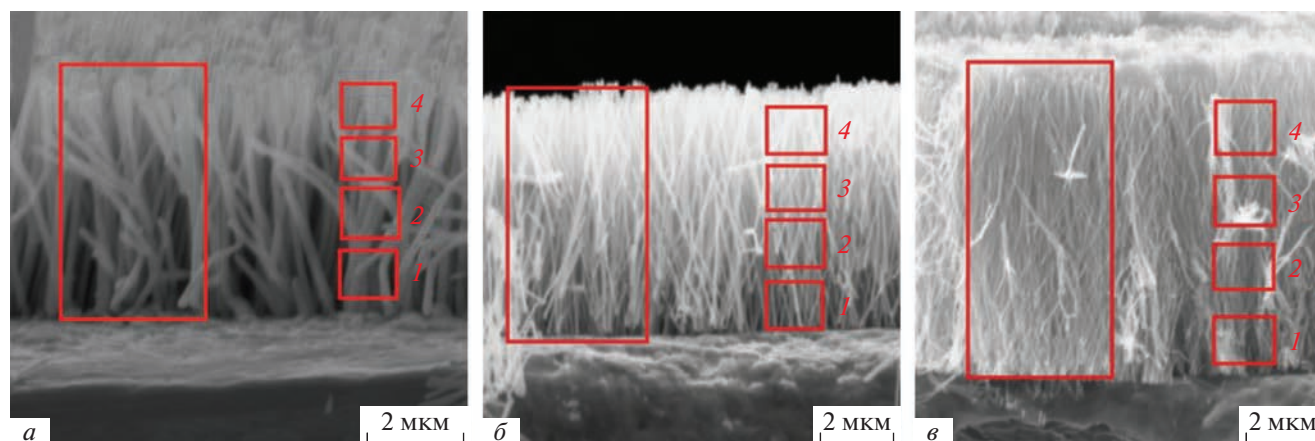


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов FeNi НП, полученных в матрицах с диаметрами пор: 100 (а), 65 (б) и 30 нм (в).

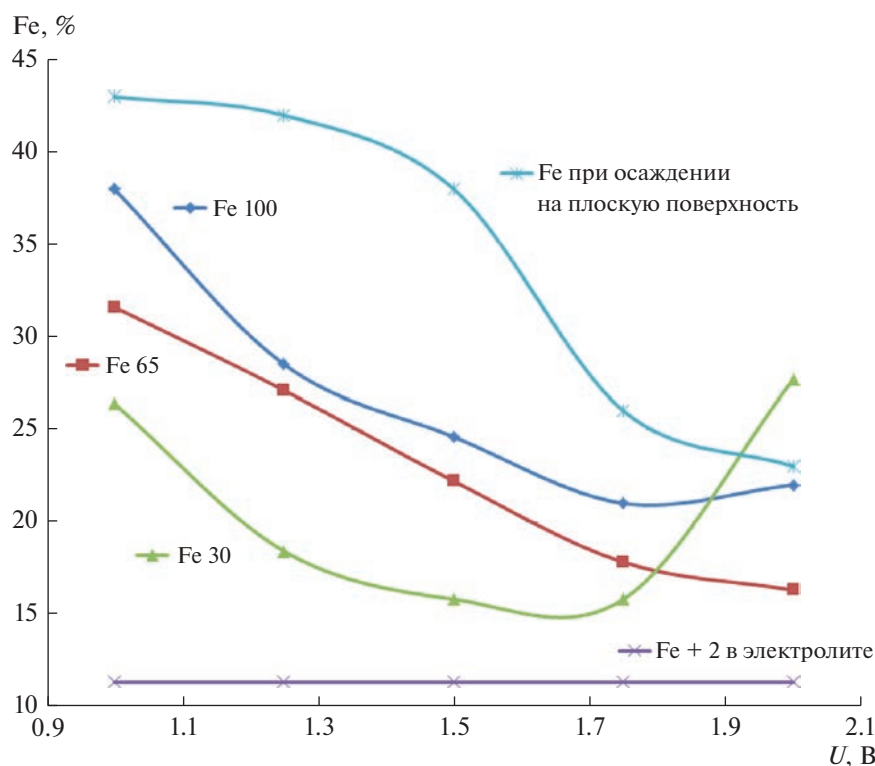


Рис. 4. Интегральный элементный анализ: общее содержание железа (по отношению к никелю) в образцах НП, выращенных в порах с диаметром 100, 65 и 30 нм, в зависимости от потенциала осаждения. (Для сравнения приводится концентрация ионов железа в электролите – 11%.)

Важнейшей частью работы является анализ элементного состава полученных НП. Результаты **интегрального элементного анализа** представлены на рис. 4 – приведены графики зависимости содержания железа от ростового напряжения для роста в матрицах с порами 100, 65 и 30 нм.

Приведенные данные показывают, что содержание железа в НП во всех случаях выше, чем в

ростовом электролите – что связано с его аномальным соосаждением.

Видно, что величина этого эффекта уменьшается с уменьшением диаметра пор. Одной из причин этого может быть изменение рН раствора в порах – в узких поровых каналах из-за замедления диффузии ионов водорода эффект уменьшения кислотности может проявляться в большей степени. Поскольку процесс осаждения именно

Таблица 3. Элементный анализ по длине FeNi НП

Для массива НП с диаметром 100 нм					
U, В	1	1.25	1.5	1.75	2
Номер исследуемой области	Атомная концентрация Fe относительно Ni в НП, %				
4	43	—	27	—	19
3	35	—	21	—	16
2	32	—	21	—	14
1	27	—	21	—	13
Для массива НП с диаметром 65 нм					
U, В	1	1.25	1.5	1.75	2
Номер исследуемой области	Атомная концентрация Fe относительно Ni в НП, %				
4	29	25	19	17	16
3	26	22	16	16	14
2	26	20	14	13	12
1	27	26	16	14	15
Для массива НП с диаметром 30 нм					
U, В	1	1.25	1.5	1.75	2
Номер исследуемой области	Атомная концентрация Fe относительно Ni в НП, %				
4	28	26	16	31	28
3	26	23	15	24	26
2	24	20	14	22	24
1	26	19	13	20	26

ионов железа зависит от количества ионов водорода вблизи рабочей зоны — увеличение pH может вызвать замедление электроосаждения железа.

Из представленных результатов также следует, что эффект аномального соосаждения уменьшается с увеличением напряжения на ячейке, что совпадает с результатами исследования подобных зависимостей в других матрицах [32]. Видно, что повышение напряжения (и, соответственно, плотности тока) изменяет соотношение между осаждаемыми металлами в сторону уменьшения количества железа. Возможно это связано с тем, что парциальная поляризационная кривая для никеля идет более круто чем для железа.

Отметим, что увеличение напряжения и, соответственно, плотности тока приводит к ускорению всех процессов — однако в различной степени. Происходит и ускорение выделения водорода (наблюдается формирование мельчайших пузырьков в устьях пор); при этом возможна частичная “закупорка” пор, приводящая к тому, что заполняются не все поровые каналы. Эффект

этот проявляется значительно сильнее в порах малого диаметра.

К сожалению, пока не удалось объяснить заметный рост концентрации железа в НП полученных в узких порах при повышении напряжения (до 2 В).

Локальный элементный анализ. На следующем этапе проводилось исследование распределения элементов вдоль оси НП. На рис. 3б показан пример выбора областей для проведения локального элементного анализа. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Приведенные данные показывают, что НП всех типов имеют не постоянное распределение элементов по длине. Во всех случаях относительная доля железа “в конце” НП выше, чем “в начале”. Можно предположить, что это связано с тем, что железо (концентрация ионов которого почти на порядок меньше концентрации ионов никеля) более чувствительно к условиям массопереноса.

Вместе с тем, характер этих изменений отличен для пор разного диаметра. Так, в случае НП с

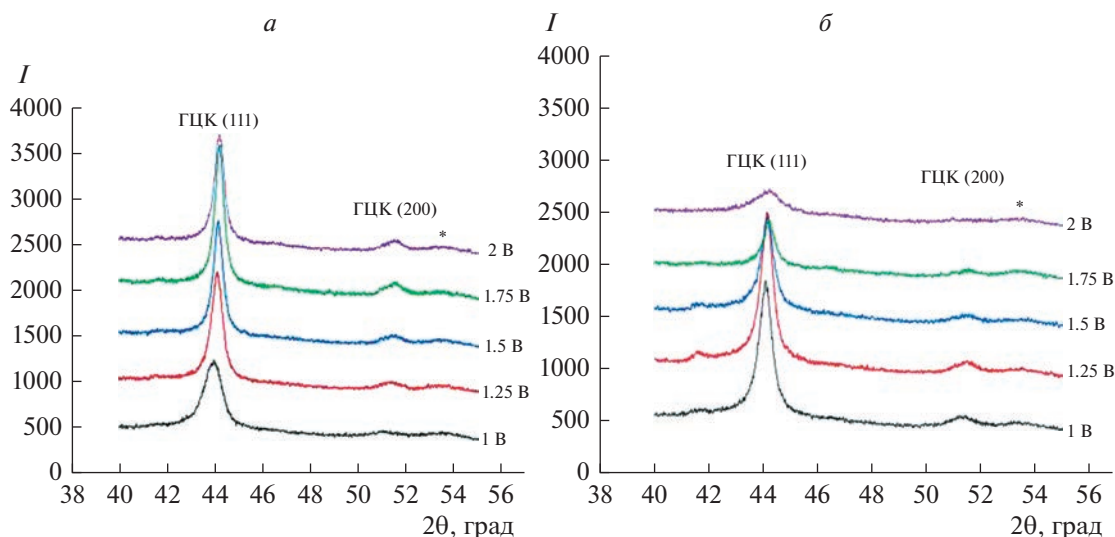


Рис. 5. Дифрактограммы образцов FeNi НП выращенных в матрицах с диаметром пор: (а) 65, (б) 30 нм. (На кривых отмечены соответствующие ростовые напряжения.)

диаметром 65 нм для всех ростовых напряжений, а для НП с диаметром 30 нм для минимального ростового напряжения на первом этапе роста наблюдается уменьшение концентрации железа. (Т.е. в этих случаях доля Fe после начала роста уменьшается, и лишь затем начинает расти). Наблюдаемое изменение может быть связано с нестационарным массопереносом и формированием диффузионного слоя в начальной стадии процесса. Предположение об обеднении по железу электролита вблизи рабочей зоны после начала роста НП хорошо коррелирует с исследованиями кинетики роста НП из этого сплава [41] и с обнаруженной нелинейностью роста чистого железа [26]. Поэтому на первом этапе происходит обеднение ионами железа, и лишь затем, после формирования общего диффузионного слоя (в матрицах с высокой плотностью пор он захватывает общую область над мембраной толщиной в десятки микрон), ионы железа начинают поступать в рабочую зону из основного объема электролита. (теория процесса описана в [28]). Совокупность перечисленных факторов в целом может приводить к неравномерному (и немонотонно изменяющемуся) распределению элементов в НП.

Рентгенофазовый анализ полученных НП проводился на дифрактометре RIGAKU Miniflex 600 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Для проведения подобных исследований с образцов удалялась медная подложка, т.е. при этом исследовался металл-полимерный композит (сигнал от полимера виден на дифрактограммах как аморфное гало на угле 53°). На предварительном этапе измерения были проведены в диапазоне углов 20° – 90° . При этом было показано, что два основных пика лежат в диапазоне 40° – 55° , поэтому основная часть измерений

была проведена для этого диапазона. Полученные дифрактограммы приведены на рис. 5.

Во всех случаях полученные НП имеют структуру твердого раствора с ГЦК решеткой. По полученным данным были рассчитаны межплоскостные расстояния — результаты приведены в табл. 4. В табл. 4 также даны значения размеров кристаллитов, определенных по полуширине линии (метод Дебая—Шерера).

Анализ приведенных данных показывает, что увеличение ростового напряжения приводит к некоторому уменьшению параметра решетки. Это может объясняться тем, что, как описано выше, рост напряжения приводит к увеличению доли никеля, имеющего меньший ионный радиус. Установить корреляцию параметра решетки и диаметра пор не удалось. Размеры кристаллитов

Таблица 4. Структурные параметры получаемых образцов в зависимости от потенциала осаждения

Параметр решетки, Å					
Диаметр НП	Потенциал осаждения, В				
	1	1.25	1.5	1.75	2
65	3.57	3.55	3.55	3.55	3.54
30	3.56	3.55	3.55	3.55	3.54
Средний размер кристаллитов, нм					
Диаметр НП	Потенциал осаждения, В				
	1	1.3	1.5	1.8	2
65	9.9	13.4	16	16	16
30	14.4	16	16	21.3	8

лежат в пределах 10–20 нм; четкой связи этой величины с ростовым напряжением или диаметром пор матрицы не прослеживается.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе были выявлены закономерности роста и формирования структуры нанопроволок из сплава FeNi. Проведены СЭМ исследования как массива НП, так и единичных НП. Показано, что диаметр НП несколько превышает диаметр пор, что может быть связано с образованием оксида на поверхности. Измерение длины НП позволило оценить скорость их роста.

Интегральные исследования элементного состава НП выявили то, что содержание железа в НП во всех случаях превышает его содержание в электролите (наблюдается аномальное соосаждение железа). При повышении **напряжения на ячейке** наблюдается увеличение содержания никеля, что может быть связано с тем, что парциальная поляризационная кривая для никеля идет более круто, чем для железа.

Обнаруженное уменьшение содержания железа в **НП с малым диаметром** может объясняться изменением pH раствора в порах — в узких поровых каналах из-за замедления диффузии ионов водорода в большей степени проявляется эффект уменьшения кислотности. В свою очередь увеличение pH может вызвать замедление электроосаждения железа.

Локальный элементный анализ позволил выявить изменения состава и распределения элементов по длине в зависимости от потенциала осаждения и диаметра пор. Во всех случаях относительная доля железа “в конце” НП выше, чем “в начале”. Можно предположить, что это связано с тем, что железо более чувствительно к условиям массопереноса. В ряде случаев изменение концентрации железа по длине носит немонокотный характер: доля Fe после начала роста уменьшается, и лишь затем начинает расти. Наблюдаемое изменение может быть связано с нестационарным массопереносом и формированием диффузионного слоя в начальной стадии процесса.

Структурные исследования показали, что образцы представляют собой твердый раствор на основе никеля (ГЦК), в котором параметр решетки уменьшается с увеличением напряжения на ячейке. Это связано с тем, что рост напряжения приводит к увеличению доли никеля, имеющего меньший ионный радиус. Средний размер кристаллитов в НП с разным диаметром составлял 10–20 нм.

Полученные закономерности могут быть использованы для получения НП с заданными структурными и, как следствие, физическими свойствами. Это необходимо для создания раз-

личных устройств, таких как источники и приемники электромагнитного излучения, элементы спинтроники, компоненты систем для локальной доставки лекарств.

Для полученных экспериментальных результатов дано лишь качественное объяснение. Теоретический расчет планируется провести на последующих этапах исследования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность П.Ю. Апелю (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление трековых мембран; С.С. Кругликову (РХТУ им. Д.И. Менделеева) за ценные консультации. Работа выполнена в рамках Госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дюррани С.А., Балл Р.К.* Твердотельные ядерные детекторы: Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1990. 264 с.
2. *Флеров Г.Н.* // Вестник АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
3. *Брок Т.* Мембранная фильтрация: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 464 с.
4. *Апель П.Ю., Дмитриев С.Н.* Мембраны. 2004. № 3(23). С. 32.
5. *Possin G.E.* // Rev. Sci. Instrum. 1970. V. 41. № 5. P. 772.
6. *Kawai S., Ueda R.J.* // Electrochem. Soc. 1975. V. 112. № 1. P. 32.
7. *Chakavarti S.K., Vetter J.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1991. V. 62. № 1. P. 109.
8. *Vetter J., Spohr R.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1993. V. 79. № 1–4. P. 691.
9. *Martin S.* // Science. 1994. V. 268. № 5193. P. 1961.
10. *Masuda H., Fukuda K.* // Science. 1995. V. 268. № 5216. P. 1466.
11. *Елисеев А., Лукашин А.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
12. *Анищик В.М.* Наноматериалы и нанотехнологии. Минск: Изд-во БГУ, 2008. 375 с.
13. *Toimil-Molares M.E., Beilstein J.* Nanotechnology. 2012. V. 3. P. 860.
14. *Иванов А.А., Орлов В.А.* // Физика твердого тела. 2011. Т. 83. № 12. С. 2318.
15. *Lupu N.* Electrodeposited Nanowires and Their Applications. Intech, 2010. 236 p.
16. *Akapiiev G.N., Dmitriev S.N., Erler B., Shirkova V.V., Shultz A., Pietsch H.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2003. V. 208. P. 133.
17. *Schulz A., Akapiiev G.N., Shirkova V.V., Rosler H., Dmitriev S.N.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2005. V. 236. № 1–4. P. 254.
18. *Панов Д.В., Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Загорский Д.Л., Каневский В.М., Волчков И.С.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 12. С. 12.

19. Maurer F., Dangwal A., Lysenkov D., Muller G., Toimil-Molares M.E., Trautmann C., Brotz J., Fuess H. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2006. V. 245. № 1. P. 337.
20. Dangwal A., Pandey C.S., Muller G., Karim S., Cornelius T.W., Trautmann C. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. № 6. P. 063115
21. Zagorskiy D.L., Bedin S.A., Oleinikov V.A., Polyakov N.B., Rybalko O.G., Mchedlishvili B.V. // Radiation Meas. 2009. V. 44. № 9–10. P. 1123.
22. Oleinikov V.A., Zagorski D.L., Bedin S.A., Volosnikov A.A., Emelyanov P.A., Kozmin Y.P., Mchedlishvili B.V. // Radiation Meas. 2008. V. 43. P. S365.
23. Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L., Podoynitsyn S.N., tarakanov V.P., Andreev S.N., Grigoriev Y.V., Naumov A.V. // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 4. P. 1375.
24. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 786 с.
25. Piraux L. Appl. Sci. 2020. V. 10. № 1832. P. 1.
26. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А. // Гальванотехника и обработка поверхностей. 2011. Т. 19. № 4. С. 23.
27. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Н., Бедин С.А. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23. № 1. С. 24.
28. Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Колесников В.А., Долуденко И.М., Бедин С.А. // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 4. С. 1.
29. Vazquez M. Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications. Elsevier: Woodhead Publishing, 2015. 815 p.
30. Давыдов А.А., Волгин В.М. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 96. С. 905.
31. Mansouri N., Benbrahim-Cherief N., Chainet E., Charlot F., Encinas T., Boudinar S., Benfedda B., Hamadou L., Kadri A. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 493. № 1. P. 165746.
32. Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Каневский В.М., Гулимянова А.Р., Менушенков В.П., Савченко Е.С. // Известия РАН. Серия физическая. 2021. Т. 85. № 8. С. 1090.
33. Fert A., Piraux L. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 200. № 1–3. P. 338.
34. Mourachkine A., Yazyev O.V., Ducati C., Ansermet J.-Ph. // NANO Letters. 2008. V. 8. № 11. P. 3683.
35. Lee C., Oh Y., Yoon I.S., Kim S.H., Ju B.K., Hong J.M. // Nature—Scientific Reports. 2018. V. 8. P. 2763.
36. Ripka P., Grim V., Mirzaei M., Hrakova D., Uhrig J., Emmerich F., Thielemann Ch., Hejtmánek J., Kaman O., Tesar R. // Sensors. 2021. V. 21. № 3. P. 1.
37. Cui Y., Wei Q., Park H., Lieber C.M. // Science. 2001. V. 293. № 5533. P. 1289.
38. Гуляев Ю.В., Чигарев С.Г., Панас А.И., Вилков Е.А., Максимов Н.А., Загорский Д.Л., Шаталов А.С. // Письма в Журн. Технической физики. 2019. Т. 45. № 6. С. 27.
39. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Иванов И.М., Долуденко И.М., Загорский Д.Л. Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 959.
40. Zagorskiy D., Doludenko I., Zhigalina O., Khmelenin D., Kanevskiy V. // Membranes. 2022. V. 12(2) P. 195.
41. Долуденко И.М. // Перспективные материалы. 2021. № 8. С. 74.

Features of the Process of Galvanic Deposition of Metals into the Ion Track Membranes' Pores

D. L. Zagorskiy¹, I. M. Doludenko^{1, *}, and D. R. Khairatdinova^{1, 2}

¹Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

²National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: doludenko.i@yandex.ru

The paper considers some aspects of obtaining metal nanowires by matrix synthesis based on track membranes. In the first part of the paper, the main ideas of the method are considered and a review of the literature on the synthesis of nanowires of various types of single component (from one metal) and multicomponent—from two or more metals is given. In the second part of the review, variants of obtaining homogeneous structures of so-called alloyed nanowires and heterogeneous structures of so-called layered nanowires are considered. Several specific features of the electrodeposition method during the process in a limited volume of membrane pores are considered. In the second part of the work, the experimental results obtained by the authors in the study of electrodeposition of nanowires made of an iron–nickel alloy are considered. The so-called abnormal electrodeposition of iron was detected. The dependence of the integral element composition of the obtained nanowires on the pore diameter and on the growth voltage is discussed. Data on the nature of the distribution of elements along the length of nanowires are obtained. The unevenness of the composition is determined by the conditions of production (in particular, the different diffusion mobility of ions in narrow pore channels) and also depends on the voltage and diameter of the pore channels. Based on the X-ray diffraction data, the type of lattice (fcc) is determined and the nature of the change in the lattice parameter is shown, presumably associated with the difference in the ionic radii of metals.

Keywords: ion track membranes, matrix synthesis, electrodeposition, nanowires, electron microscopy, X-ray diffraction analysis

УДК 547.333.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА), СОДЕРЖАЩЕГО ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ С МЕТИЛЬНЫМИ И ЭТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2023 г. В. Г. Полевая^а *, А. А. Коссов^а, С. М. Матсон^а

^аФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 03.10.2022 г.

После доработки 24.10.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

В работе проведена функционализация поли(4-метил-2-пентина) (ПМП) четвертичными аммониевыми солями с целью повышения CO_2 -селективности. Введение функциональных групп осуществлено двухстадийным методом — бромирование исходного полимера и присоединение третичных алкиламинов, триметиламина и триэтиламина. Установлено, что оптимальное количество введенных функциональных групп при сохранении механических свойств полимера — до 5 мол. %. Результаты элементорганического анализа и ИК-спектроскопии подтверждают протекание реакции функционализации ПМП. Рентгенограммы образцов свидетельствуют об увеличении межцепного расстояния в ряду исходный ПМП—бромированный ПМП—функционализированный ПМП. Данные ТГА подтверждают высокую термическую и термоокислительную стабильность. Определены пермеационные характеристики образцов ПМП, модифицированного солями ТМА и ТЭА, по индивидуальным газам. Достигнута повышенная идеальная селективность разделения пар газов CO_2/N_2 в 2–3 раза и CO_2/CH_4 в 1.5–2 раза при сохранении проницаемости на высоком уровне.

Ключевые слова: полимерные мембраны, газоразделение, 1,2-дизамещенные полиацетилены, выделение CO_2 , химическая модификация полимеров

DOI: 10.31857/S2218117223020050, **EDN:** HYYYRA

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы весьма интенсивно развиваются мембранные технологии разделения газовых смесей. Технологии для выделения CO_2 с использованием мембран на основе полимеров обладают неоспоримыми преимуществами по сравнению с традиционными методами улавливания, а именно, минимальным воздействием на окружающую среду, простотой эксплуатации и технического обслуживания, высокой энергоэффективностью и потенциально низкой стоимостью [1].

Проблема выделения углекислого газа является одной из важнейших проблем настоящего времени, поскольку высокие значения выбросов CO_2 являются одной из главных причин глобального потепления [2]. Так же существует проблема очистки природного газа, что необходимо для увеличения теплоты сгорания и предотвращения коррозии трубопроводов, и очистка от CO_2 энергоносителей — метана и водорода (техногенного и биогенного происхождения) [3].

В настоящее время в подавляющем большинстве для выделения CO_2 используются технология

аминовой абсорбции, однако недостатками данного метода являются большие энергозатраты при регенерации абсорбента, токсичность используемых реагентов и коррозия оборудования [4]. Таким образом, актуальным остается поиск альтернативных методов улавливания CO_2 , которые будут более выгодными как с технологической, так и с экономической точки зрения. Одним из таких методов является мембранное выделение CO_2 [5].

Ключевую роль в успешном развитии мембранного газоразделения играет создание новых полимерных материалов для мембран, сочетающих стабильные потоки с оптимальными параметрами селективности выделения целевого компонента. Кроме того, для эффективного применения мембранному материалу необходимо обладать химической стабильностью, устойчивостью к воздействию высоких температур, высокими прочностными показателями.

В настоящее время в качестве потенциальных мембранных материалов для эффективного выделения CO_2 представляют интерес следующие классы полимеров: высокопроницаемые полии-

миды, термически модифицированные полимеры, лестничные полимерные материалы характеристической микропористости (известные под общим названием РИМ), полиэфиры на основе полиэтиленоксида, а также полимеры на основе 1,2-дизамещенных ацетиленов [6, 7]. Однако все из них, помимо ряда достоинств, имеют существенные недостатки.

Полиимиды отличаются хорошими механическими свойствами, высокой термической и химической стабильностью, однако склонны к набуханию и частичной пластификации в результате сорбции CO_2 , что приводит к падению селективности в отношении двуокиси углерода в процессе эксплуатации [8, 9].

Термически модифицированные полимерные материалы более устойчивы к пластификации и отличаются высокой селективностью выделения CO_2 , особенно в отношении смеси CO_2/CH_4 . Главным недостатком таких полимеров является низкие значения проницаемости [10].

Полимеры характеристической микропористости (РИМ) обладают относительно высокой проницаемостью по CO_2 при достаточно высокой селективности. Однако, РИМ также склонны к процессам пластификации и релаксации полимерных цепей, что приводит к падению их пермеационных показателей.

Полимеры на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) или полиэтиленоксида (ПЭО) могут рассматриваться как потенциальные материалы для выделения углекислого газа благодаря относительной простоте получения и высокой CO_2 -селективности [11]. Однако, полиэфиры склонны к спонтанной кристаллизации, что приводит к резкому снижению проницаемости.

Полимеры на основе 1,2-дизамещенных ацетиленов, в частности поли(4-метил-2-пентина) (ПМП), демонстрируют одни из самых высоких среди известных полимеров уровней газо-/паропроницаемости [12–15] и обладают свойствами, необходимыми для эффективного применения мембранного материала — хорошими механическими и пленкообразующими свойствами, а также высокой термической и термоокислительной стабильностью [16]. ПМП устойчив к ароматическим, алифатическим и полярным растворителям и растворим в довольно узком круге органических растворителей: CCl_4 , хлороформе и циклогексане [17], что позволяет осуществлять приготовление пленочных мембран. Тем не менее CO_2 -селективность ПМП достаточно низкая и составляет 5.6 для смеси CO_2/N_2 и 3.1 для CO_2/CH_4 , что ограничивает применение полимера в мембранах для обработки CO_2 -содержащих потоков.

Модификация полимера CO_2 -специфичными функциональными группами является эффек-

тивным способом повышения селективности и при этом полученные материалы, как правило, сочетают новые пермеационные характеристики с необходимыми преимущественными свойствами исходного полимера. Литературные данные по модификации полиацетиленов в основном ограничиваются производными фенил- и дифенилацетилена с относительно низкой исходной газопроницаемостью. Модифицированные полимеры на их основе хоть и демонстрировали увеличенную CO_2 -селективность, однако крайне низкий уровень проницаемости ограничивал их практическое применение [18–20]. Исходные высокие параметры проницаемости ПМП позволяют несмотря на свойственное для модификации снижение проницаемости сохранять ее уровень приемлемым для дальнейшего использования в газоразделении [18].

Для модификации ПМП в качестве функциональных групп, специфичных к CO_2 , рассматривались четвертичные аммониевые соли с катионами различного строения (на основе третичных алкиламинов с метильными и этильными заместителями) и анионом брома, поскольку соли подобного строения обладают высоким сродством с молекулами углекислого газа [21].

ПМП, содержащий CO_2 -специфичные группы в составе боковых заместителей, не может быть синтезирован напрямую по реакции метатезисной полимеризации, поскольку происходит деактивация активных центров полимеризации полярными функциональными группами. В данной работе введение четвертичных аммониевых солей в структуру полимера осуществлено двухстадийным методом. На первой стадии проводилось бромирование исходного полимера, поскольку наличие в полимерной матрице реакционноспособных атомов брома позволяет осуществлять дальнейшее введение функциональных групп. Второй частью работы являлось присоединение третичных алкиламинов, триметиламина (ТМА) и триэтиламина (ТЭА), с использованием реакции кватернизации. Кватернизация является реакцией нуклеофильного замещения и протекает по классическому $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму: $\text{R}_3\text{N} + \text{R}'\text{Hal} \rightarrow [\text{R}_3\text{NR}']^+\text{Hal}^-$. Исходный третичный амин смешивают с необходимым алкилирующим агентом (галогенсодержащим полимером) и нагревают при перемешивании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и их очистка

Катализаторы и сокатализаторы NbCl_5 (99.9%, “Fluka”), Ph_3SiH (98% “Fluka”), N-бромсукцинимид (99%, “Sigma-Aldrich”), ТЭА ($\geq 99.5\%$, “Sigma-Aldrich”), ТМА газообразный ($\geq 99.9\%$, “Sig-

ma-Aldrich”) использовали без дополнительной очистки.

Циклогексан ($\geq 99.8\%$, “Fisher Chemicals”) 3 раза перегоняли над CaH_2 в токе аргона высокой чистоты.

CCl_4 (ч. д. а.) очищали с использованием 10%-ного водного раствора гидроксида натрия, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, 48 ч сушили над безводным CaCl_2 , после чего трижды перегоняли над P_2O_5 в токе аргона.

Синтез ПМП

Мономер 4-метил-2-пентин получали в две стадии: 1) хлорирование метилизобутилкетона пятихлористым фосфором; 2) дегидрохлорирование 2,2-дихлор-4-метилпентана под действием раствора *трет*-бутилата калия в ДМСО [22]. Чистота мономера 99.5% обеспечивалась четкой ректификацией.

ПМП был получен по методике, описанной в работе [23]. При этом соблюдались следующие условия. Каталитическая система — $\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{SiH}$; растворитель — циклогексан; $T = 25^\circ\text{C}$; исходная концентрации мономера $[\text{M}]_0 = 1$ моль/л; соотношение мономер/катализатор $[\text{M}]/[\text{Cat}] = 100$; содержание транс-звеньев в полимере — 60%; $M_w \times 10^{-3} = 649$; $M_n \times 10^{-3} = 342$; характеристическая вязкость $[\eta]$ (25°C , CCl_4) = 1.8 дл/г.

Бромирование ПМП

Бромирование ПМП осуществляли по методике, описанной в работе [20]. В качестве растворителя использовали CCl_4 . Исходная концентрация полимера в растворе составляла 0.8 мас. %; $T = 35^\circ\text{C}$; соотношение N-бромсукцинимид : полимер — 0.3 моль на 1 моль элементарных звеньев полимера; время реакции — 4 ч.

Кватернизация ТМА и ТЭА бромированным ПМП

Синтез осуществлялся в реакторе, снабженном водяной рубашкой, при перемешивании реакционной смеси магнитной мешалкой, в токе аргона. В реактор загружали раствор бромсодержащего полимера, после чего через раствор пропускали либо газообразный ТМА, либо добавляли ТЭА.

Реакцию проводили в CCl_4 при комнатной температуре. Исходная концентрация полимера в растворе составляла 2 мас. %; соотношение ТЭА: ПМП-Br — 20 моль на 1 моль элементарных звеньев бромированного полимера; скорость подачи ТМА — 0.01 г/с; время реакции — 144 ч.

После завершения кватернизации реакционную смесь высаживали по каплям в пятикратный (по объему) избыток метанола. Полимер отделяли на стеклянном фильтре Шотта, промывали метанолом и дистиллированной водой для полного удаления непрореагировавших аминов, после чего сушили сначала на воздухе, а затем в вакууме (остаточное давление ≤ 0.03 мм рт. ст.) до постоянной массы.

Методы исследования структуры и свойств полученных полимеров

Для количественного определения азота в модифицированных полимерах использовали элементноорганический анализ с последующим расчетом количества присоединенных аминов. Анализы проводили с использованием прибора “Perkin Elmer 2400 Series II Elemental Analyzer” (США). Погрешность измерений составляла 0.5 мас. %.

Для подтверждения наличия фрагментов четвертичных аммониевых солей в полимерной структуре использовали метод ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на спектрометре “IFS-Burker-66v/s-Bruker” (Германия) в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$; разрешение — 2 см^{-1} , 30 сканов; образцы для исследования готовили в форме пленок, отлитых из раствора полимера в CCl_4 .

Для оценки термической и термоокислительной стабильности модифицированных полимеров проводили термогравиметрический анализ (ТГА). Измерения проводили на воздухе и в атмосфере аргона на приборе “Mettler Toledo TGA/DSC-1” (Швейцария). Навески образцов (5–40 мг) помещали в тигли из оксида алюминия объемом 70 мкл. Область оценки — $20\text{--}1000^\circ\text{C}$; нагрев образцов осуществлялся в атмосфере аргона; скорость подачи аргона составляла 10 мл/мин; скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; погрешность измерения для определения температуры — 0.3°C , для определения массы — 0.1 мкг.

Для исследования релаксационных свойств полимеров использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для проведения ДСК использовался дифференциальный сканирующий калориметр “Mettler Toledo DSC823e” (Швейцария). Навески образцов (5–20 мг) помещали в тигли из оксида алюминия (объем тигля — 40 мкл). Диапазон измерений $20\text{--}350^\circ\text{C}$; скорость нагрева образцов — $20^\circ\text{C}/\text{мин}$; скорость подачи аргона — 70 мл/мин. Результаты измерений обрабатывались сервисной программой STARe. Погрешность измерений — 0.2°C .

Растворимость и рентгеноструктурный анализ (РСА) полученных полимерных материалов проводились по методике, описанной в [19].

Параметры газопроницаемости полимерных пленок по индивидуальным газам определяли по лабораторной методике, описанной в [19]; толщина измеряемых пленок составляла 31 мкм для исходного ПМП, 26 мкм для ПМП-ТМА⁺Br⁻ и 27 мкм для ПМП-ТЭА⁺Br⁻. Погрешность эксперимента для коэффициента проницаемости составляла 5–7%, для коэффициента растворимости – 10%.

Оценка параметров мембранного разделения

Коэффициент газопроницаемости полимерных пленок (P), определяли с использованием уравнения:

$$P = DS = \frac{V_p l}{ART \Delta t} \ln \frac{p_f - p_{p1}}{p_f - p_{p2}}, \quad (1)$$

где V_p – объем пермеата, l – толщина мембраны, A – площадь мембраны, R – универсальная газовая постоянная, p_f – давление потока (составляло 1 бар для всех газов во временном интервале Δt), p_{p1} и p_{p2} – давление пермеата в моменты времени 1 и 2, Δt – разность во времени между двумя точками (1 и 2) на кривой давления.

Коэффициент диффузии (D) определяли по времени запаздывания:

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

где θ – время запаздывания.

Коэффициенты растворимости (S) были рассчитаны по выражению:

$$S = \frac{P}{D}. \quad (3)$$

Селективность полимерных пленок вычисляли по отношению коэффициентов проницаемости индивидуальных газов A и B :

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}, \quad (4)$$

где $\alpha_{A/B}$ – идеальная селективность, P_A и P_B – коэффициенты проницаемости разделяемых газов, A и B [25–27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для проведения реакции кватернизации использовался полимер, содержащий 26 мол. % брома, поскольку при более высоком содержании брома полимер не растворяется в органических растворителях [20]. В данных условиях были получены пленкообразующие образцы, с содержанием 5 мол. % солей на основе ТМА и ТЭА. При более высоком содержании солей в полимерной структуре резко ухудшаются механические и пленкообразующие свойства полученных мате-

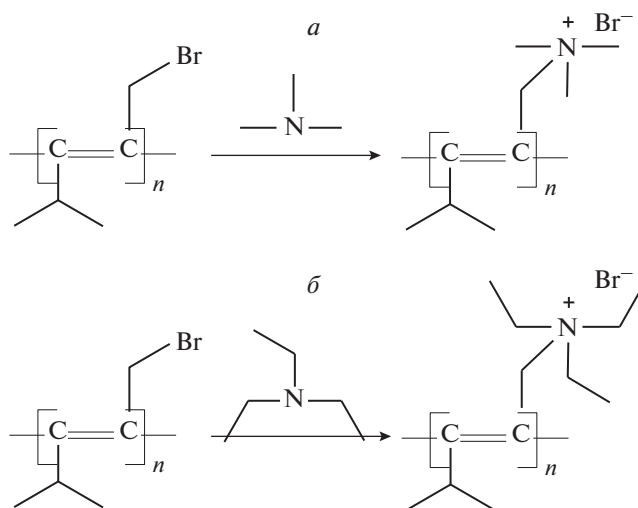


Рис. 1. Схема реакции кватернизации ТМА (а) и ТЭА (б) бромсодержащим ПМП.

риалов, что затрудняет дальнейшее исследование их газотранспортных характеристик. Схема реакции представлена на рис. 1.

На рис. 2а представлены ИК-спектры бромированного ПМП (1), и ПМП, содержащего соли ТМА (2) и ТЭА (3). Наличие в спектрах ПМП, модифицированного солью ТМА, полос 834 см⁻¹ от деформационных колебаний δН–С–N связи и полос 1402 см⁻¹ в спектрах образцов с ТЭА, появление новой широкой полосы 1026 см⁻¹ от валентных колебаний связей N–C в спектрах всех образцов, широкие полосы в области 1600–1750 и 3200–3600 см⁻¹ (валентные колебания N–H связи) является прямым указанием на присутствие в образцах аммониевых катионов R₄N⁺. На это же указывает сдвиг и расщепление полосы в области 618 см⁻¹ от связи C–Br (рис. 2б).

В табл. 1 представлены данные об устойчивости функционализированного ПМП к органическим растворителям. Установлено, что полученные полимерные материалы сохраняют устойчивость к

Таблица 1. Растворимость ПМП с различным содержанием звеньев ТЭА в органических растворителях*

Содержание соли ТЭА в полимере, мол. %	CHCl ₃	Циклогексан	CCl ₄	C ₅ –C ₁₂ ***
0 **	+	+	+	–
2	+	+	+	–
5	+	+	–	–

* “+” – растворим; “–” – нерастворим.

** В исходном образце содержится 26 мол. % Br.

*** Линейные алканы C₅–C₁₂.

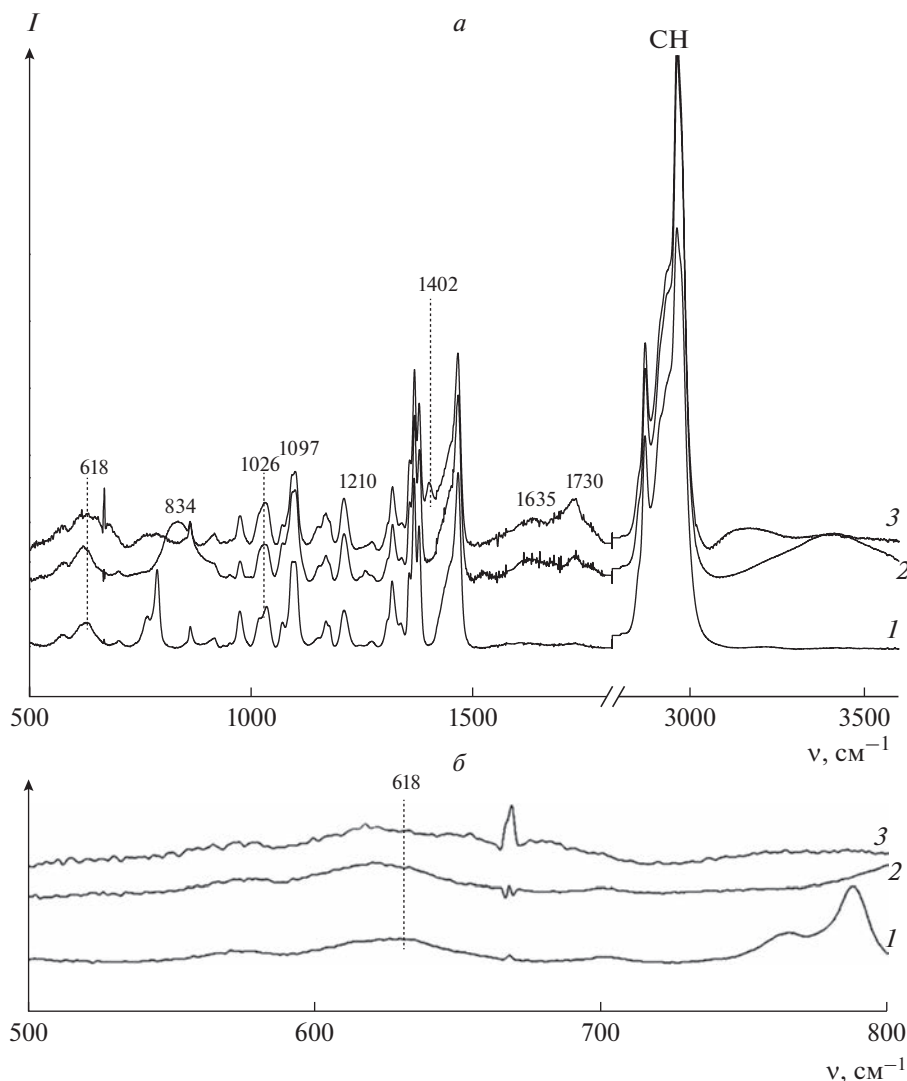


Рис. 2. (а) ИК-спектры образцов: 1 – бромированный ПМП (26 мол. % Br), 2 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТМА, 3 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТЭА. (б) ИК-спектры образцов: 1 – бромированный ПМП (26 мол. % Br), 2 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТМА, 3 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТЭА.

алифатическим углеводородам C_{5+} , которая свойственна для бромсодержащего полимера. При содержании свыше 5 мол. % солей ТЭА в образцах ПМП, полимеры становятся нерастворимы в некоторых галогенсодержащих растворителях, а именно в CCl_4 .

ПМП, функционализированный солями ТМА, обладает растворимостью, характерной для немодифицированного бромированного полимера.

Методом РСА были выявлены различия в надмолекулярной структуре ПМП, модифицированного четвертичными аммониевыми солями ТМА и ТЭА, в сравнении с исходным и бромсодержащим полимером. Были оценены величины характерных межцепных расстояний в полимерах по положению соответствующих дифракционных пиков на дифрактограммах и выявлены различия

в изученных образцах. Рентгенографические характеристики представлены в табл. 2.

В ряду образцов исходный полимер – бромированный – функционализированный ПМП наблюдается смещение главного рефлекса в сторону меньших углов (рис. 3), что свидетельствует об увеличении межцепного расстояния. Значения d , соответствующие основному максимуму в дифрактограммах, увеличиваются с 8.45 до 8.72 Å (табл. 3), что связано с введением брома и функциональных групп в полимер, увеличивающих еще более объем заместителей при двойной связи $C=C$.

Для модифицированного ПМП были исследованы температурные переходы, термическая и термоокислительная стабильность (табл. 3).

Таблица 2. Рентгенографические характеристики функционализированного ПМП

Полимер	R	$2\theta, ^\circ$ основной рефлекс	Межцепное расстояние $d, \text{\AA}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$		10.47	8.45
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$		10.20	8.67
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---NR}_3^+\text{Br}^- \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$	---CH_3	10.14	8.72
	$\text{---CH}_2\text{---CH}_3$	10.29	8.60

Таблица 3. Термическая и термоокислительная стабильность ПМП, содержащего соли ТМА и ТЭА

Полимер	R	Температура начала разложения (5% потери массы)	
		в токе аргона	на воздухе
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$		292	243
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$		244	244
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---NR}_3^+\text{Br}^- \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$	---CH_3	231	228
	$\text{---CH}_2\text{---CH}_3$	200	196

При записи термограмм ПМП, содержащего 5 мол. % соли ТМА, в атмосфере инертного газа кривая ТГА показывает начало разложения (5% потери массы) при 231°C (рис. 4а, 3). Потеря массы на воздухе начинается при 228°C (рис. 4б, 3).

При записи термограмм ПМП, содержащего 5% мол. соли ТЭА, в атмосфере инертного газа кривая ТГА показывает начало разложения (5% потери массы) при 200°C (рис. 4а, 4). Потеря массы на воздухе начинается при 196°C (рис. 4б, 4).

Таким образом, ПМП, модифицированный солями ТМА и ТЭА, сохраняет высокую термическую и термоокислительную стабильность, характерную для исходного ПМП.

Анализ кривых ДСК показал, что полимеры, так же как исходный бромированный ПМП, не проявляют признаков стеклования или текучести

в интервале температур 0–320°C. Вероятно, все релаксационные переходы, связанные со стеклованием и течением в данном случае, находятся выше температуры разложения.

Для полученных модифицированных полимеров были определены газотранспортные характеристики по индивидуальным газам, коэффициенты диффузии (D) и растворимости (S) (табл. 4–6).

Показано, что введение четвертичных аммониевых солей на основе триалкиламинов ТМА и ТЭА в полимерную структуру ПМП привело к значительному росту CO_2 -селективности и снижению газороницаемости. Уменьшение газопроницаемости происходит в основном из-за снижения коэффициентов диффузии и растворимости, которое, по-видимому, вызвано, сокращением

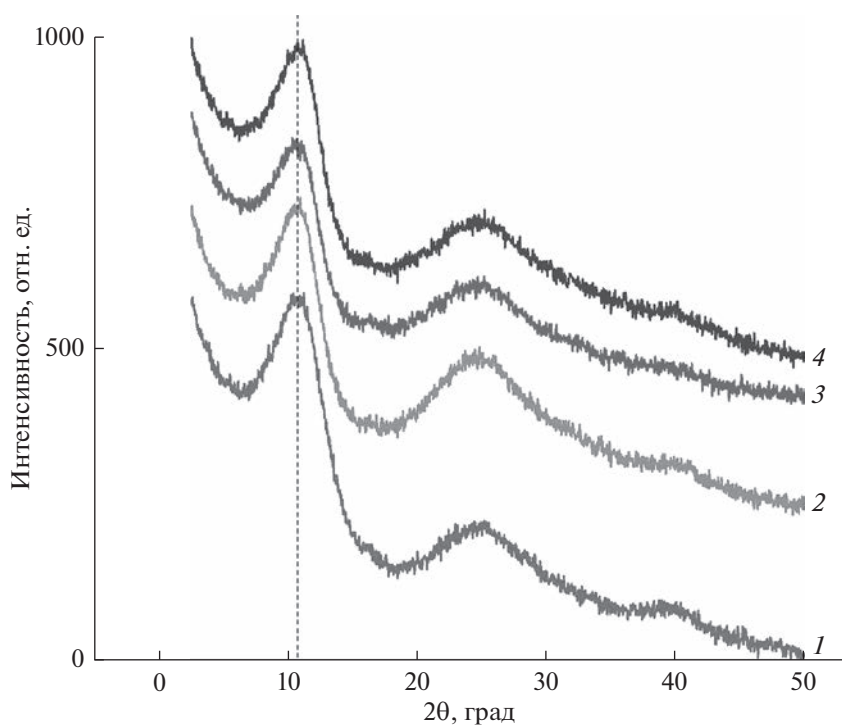


Рис. 3. Дифракционные кривые: 1 – ПМП, 2 – ПМП с содержанием 26 мол. % брома, 3 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТМА, 4 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТЭА.

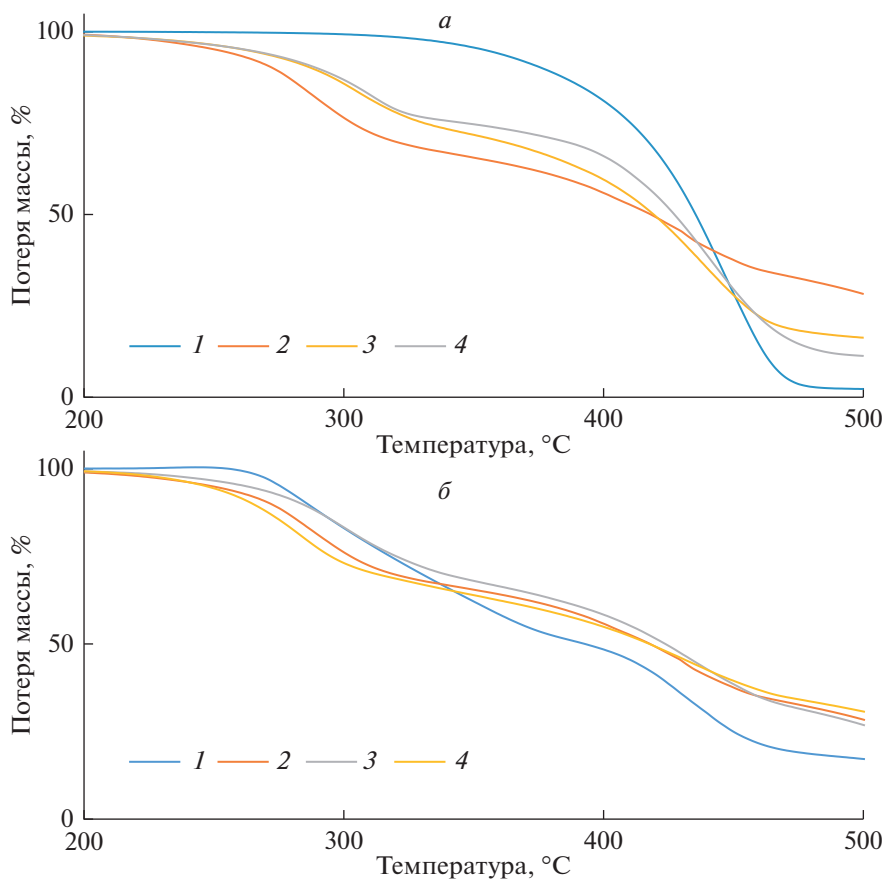


Рис. 4. (а) Термограммы ТГА в атмосфере аргона: 1 – исходный ПМП, 2 – ПМП-Br, 3 – ПМП-ТМА-Br, 4 – ПМП-ТЭА-Br. (б) Термограммы ТГА на воздухе: 1 – исходный ПМП, 2 – ПМП-Br, 3 – ПМП-ТМА-Br, 4 – ПМП-ТЭА-Br.

Таблица 4. Коэффициенты проницаемости образцов ПМП, содержащих соли ТМА и ТЭА

Полимер		P, Баррер*							
	R	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$		3342	1324	831	4979	1356	2076	1340	2141
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$ **		2980	1229	615	4856	908	1876	979	2137
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---NR}_3^+\text{Br}^- \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$	—CH ₃	2700	950	407	4800	830	1297	681	2129
	—CH ₂ —CH ₃	1634	617	234	3428	469	746	441	1597

* 1 Баррер = 10^{-10} см³ (н.у.) см см⁻² с⁻¹ (см рт. ст.)⁻¹.

** ПМП, содержащий 26 мол. % брома.

Таблица 5. Коэффициенты диффузии образцов ПМП, содержащих соли ТМА и ТЭА

Полимер		$D \times 10^8$, см ² с ⁻¹							
	R	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$		288	49	29	35	18	4	1	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$ *		268	42	21	28	15	3.2	0.6	0.9
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---NR}_3^+\text{Br}^- \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$	—CH ₃	255	36	17	22	10	1.6	0.4	0.7
	—CH ₂ —CH ₃	221	22	10	14	6	0.9	0.2	0.4

Таблица 6. Коэффициенты растворимости образцов ПМП, содержащих соли ТМА и ТЭА

Полимер		S , см ³ см ⁻³ атм ⁻¹							
	R	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$		11	21	29	103	46	310	983	1991
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$ *		11	28	29	173	61	586	1631	2374
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---NR}_3^+\text{Br}^- \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$	—CH ₃	11	27	24	220	83	812	1809	3175
	—CH ₂ —CH ₃	8	28	28	245	84	859	2215	4451

* ПМП, содержащий 26 мол. % брома.

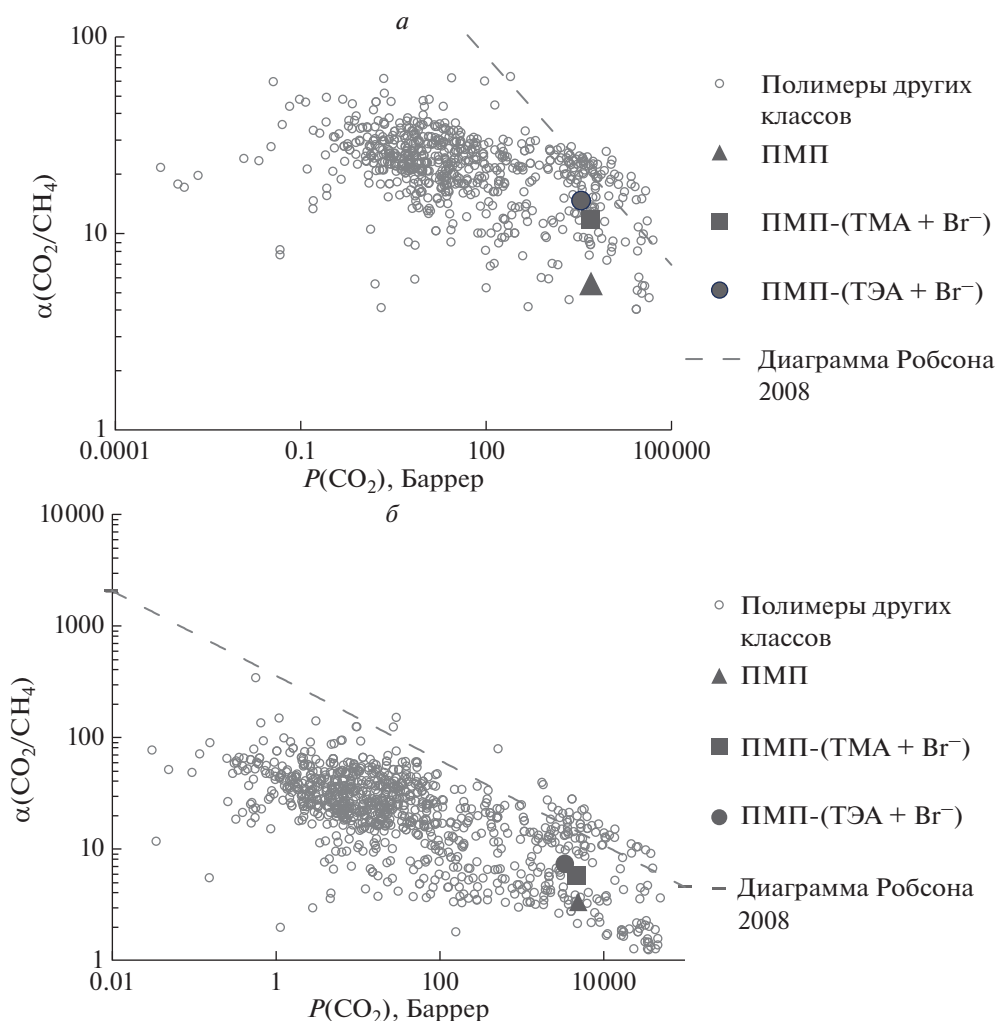


Рис. 5.

доступного свободного объема за счет наличия функциональных групп в полимерной структуре.

В табл. 7 показано, что расчетная селективность разделения пар газов CO_2/N_2 , и CO_2/CH_4 для всех образцов выше, чем у бромсодержащих полимеров. Для бромсодержащего ПМП, модифицированного триметиламином, селективность разделения пар газов CO_2/N_2 , и CO_2/CH_4 достигает значений 11.8 и 5.7, а при модификации триэтиламиноном — 14.7 и 7.3 соответственно, что в 3 и 2.5 раза выше, чем у исходного ПМП.

Установлено, что длина алкильного заместителя влияет на коэффициент диффузии D . Так, при введении соли с этильными заместителями, коэффициент D снижается почти в 3 раза, а при введении соли с короткими метильными заместителями, остается практически неизменным по сравнению с бромсодержащим полимером.

Общепринятым способом оценки эффективности разделительных свойств мембранного материала является его позиция по отношению к верхней границе диаграммы Робсона (соотношение между коэффициентами проницаемости и селективности различных полимерных мембран по отношению к различным газам), определенной в 2008 г. [28], т.е. чем ближе полимер к границе, тем он более эффективен для выбранного процесса разделения.

На рис. 5а и 5б представлена зависимость селективности разделения пар газов CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 от проницаемости целевого газа для различных материалов. Следует отметить, что функционализированный ПМП в обоих случаях расположен вблизи верхней границы диаграммы разделения, и демонстрирует более высокие газоразделительные характеристики по сравнению с исходным полимером.

Таблица 7. Расчетные селективности ПМП, содержащего соли ТМА и ТЭА

Полимер		$\alpha_{ij} = P_i/P_j$						
	R	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /C ₂	CO ₂ /C ₃	CO ₂ /C ₄
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$		2.1	5.9	3.7	1.5	2.4	3.7	2.3
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$ *		2.0	7.9	5.3	1.6	2.6	5.0	2.3
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---NR}_3^+\text{Br}^- \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \end{array}$	—CH ₃	2.3	11.8	5.8	1.8	3.8	7.2	2.6
	—CH ₂ —CH ₃	2.6	14.6	7.3	2.0	4.6	7.8	2.3

* ПМП, содержащий 26 мол. % брома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены полимерные мембранные материалы на основе ПМП, содержащие четвертичные аммониевые соли —ТМА⁺-Br⁻ и —ТЭА⁺-Br⁻ в составе боковых заместителей. Полученные материалы сочетают повышенную идеальную селективность разделения пар газов CO₂/N₂ в 2–3 раза и CO₂/CH₄ в 1.5–2 раза при сохранении проницаемости на высоком уровне с высокой химической, термоокислительной и термической стабильностью.

Таким образом, модификация ПМП CO₂-специфичными функциональными группами является перспективным способом создания эффективных мембранных материалов для использования в процессах разделения CO₂-содержащих газовых смесей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И.С. Левину за проведение РСА полимеров, Г.Н. Бондаренко за проведение опытов по ИК-спектроскопии и Д.А. Сырцовой за измерение газотранспортных характеристик для индивидуальных газов. Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yirong Q. // J. Cleaner Production. 2022. V. 341. P. 130648.
2. Dietz T., Rosa E.A. // Proceedings of the National Academy of Sciences. 1997. V. 94. № 1. P. 175.
3. Galeotti M., Salini S., Verdolini E. // Energy Policy. 2020. V. 136. P. 111052.

4. Dutcher B., Fan M., Russell A.G. // ACS applied materials & interfaces. 2015. V. 7. № 4. P. 2137.
5. Belaissaoui B., Willson D., Favre E. // Procedia Engineering. 2012. V. 44. P. 1191.
6. Du N., Park H.B., Dal-Cina M.M., Guiver M.D. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 7306
7. Melinda L. Jue, Ryan P. Lively // Reactive & Functional Polymers. 2015. V. 86. P. 88.
8. Kratochvil A.M., Koros W.J. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 7920.
9. Low B.T., Chung T.-S., Chen H., Jean Y., Pramoda K.P. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 7042.
10. Park H.B., Han S.H., Jung C.H., Lee Y.M., Hill A.J. // J. Membr. Sci. 2010. V. 359. P. 11.
11. Lin H., Wagner E. van, Swinnea J.S., Freeman B.D., Pas S.J., Hill A.J., Kalakkunnath S., Kalika D.S. // J. Membr. Sci. 2006. V. 276. P. 145.
12. Morisato A., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. № 2. P. 243.
13. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 1. P. 109.
14. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin D., Hill A.J. // Science. 2002. V. 296. № 5567. P. 519.
15. Yave W., Shishatskiy S., Abetz V., Matson S., Litvinova E., Khotimskiy V., Peinemann K.-V. // Macromol. Chem. Phys. 2007. V. 208. № 22. P. 2412.
16. Morisato A., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. № 2. P. 243.
17. Wijmans J.G., Baker R.W. // J. Membr. Sci. 1995. V. 107. P. 1.
18. Sakaguchi T., Ito H., Masuda T., Hashimoto T. // Polymer. 2013. V. 54. P. 6709.
19. Полевая В.Г., Гейгер В.Ю., Матсон С.М., Шандрюк Г.А., Шишацкий С.М., Хотимский В.С. // Высокмолек. соед. Б. 2019. Т. 61. № 5. С. 377.

20. Polevaya V.G., Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Shandryuk G.A., Parenago O.O., Lunin V.V., Khotimskiy V.S. // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. P. 1276.
21. Xiao M., Liu H., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Liang Z. // Applied energy. 2016. V. 184. P. 219.
22. Суровцев А.А., Петрушанская Н.В., Карпов О.П., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. Пат. 2228323 Российская Федерация. 2004.
23. Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И. // Высокомолек. Соед. Сер. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1259.
24. Wojdyr M. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1126.
25. Shishatskii A.M., Yampol'skii Yu.P., Peinemann K.-V. // J. Membr. Sci. 1996. V. 112. P. 275.
26. Duan Y., Sun P., Zhang S., Yao Z., Luo X., Ye L.J. // Fuel Chem. Technol. 2015. V. 43. P. 1113.
27. Plate N.A., Khotimskiy V.S., Teplyakov V.V., Antipov E.M., Yampolskiy Yu.P. // Polym. Sci. U.S.S.R. 1990. V. 32. P. 1053.
28. Membrane Society of Australasia, Polymer Gas Separation Membrane Database, Available online: <https://membrane-australasia.org/member-portal/polymer-gas-separation-membrane-database/>.

Synthesis and Properties of Poly(4-methyl-2-pentyne) Containing Quaternary Ammonium Salts with Methyl and Ethyl Substituents

V. G. Polevaya^{1, *}, A. A. Kossov¹, and S. M. Matson¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

In this work, functionalization of poly(4-methyl-2-pentyne) (PMP) with quaternary ammonium salts was carried out in order to increase CO₂ selectivity in its membrane recovery. The introduction of functional groups was carried out by a two-stage method – bromination of the initial polymer and addition of tertiary alkylamines trimethylamine (TMA) and trimethylamine (TEA). It has been established that the optimal amount of introduced functional groups, while maintaining the mechanical properties of the polymer, is up to 5 mol. %. The results of organoelemental analysis and IR spectroscopy confirm the functionalization reaction of the PMP. X-ray diffraction patterns of the samples indicate an increase in the interchain distance in the series initial PMP–brominated PMP–functionalized PMP. TGA data confirm high thermal and thermal-oxidative stability. The coefficients of permeability, solubility and diffusion of PMP samples containing TMA and TEA salts were determined for individual gases. An increased ideal selectivity for the separation of gas pairs CO₂/N₂ by 2–3 times and CO₂/CH₄ by 1.5–2 times has been achieved while maintaining the permeability at a high level.

Keywords: polymeric membranes, gas separation, 1,2-disubstituted polyacetylenes, CO₂ membrane recovery, chemical modification of polymers