

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 13, номер 4, 2023

Новая гибридная мембрана на основе поли(м-фенилен-изо-фталамида) для первапорации азеотропной смеси метанол/ <i>n</i> -гептан	
<i>А. Ю. Пулялина, И. И. Файков, А. С. Сорокина, Н. С. Тянь, И. С. Курындин, Г. А. Полоцкая</i>	259
Электродиализное разделение и селективное концентрирование серной кислоты и сульфата никеля с мембранами, модифицированными полианилином	
<i>С. А. Лоза, Н. А. Романюк, И. В. Фалина, Н. В. Лоза</i>	269
Низкотемпературная ионно-плазменная предподготовка волокнистых систем при создании композиционных гетерогенных мембран	
<i>Д. В. Терин, М. М. Кардаш, Т. А. Тураев, Д. В. Айнетдинов</i>	291
Влияние лактозы на транспортные свойства ионообменных мембран	
<i>Н. В. Лоза, Н. А. Кутенко, М. А. Бровкина, А. А. Самков, М. Н. Круглова</i>	301
Прямой осмос сегодня: перспективы и ограничения	
<i>А. П. Андрианов, О. В. Янцен, Р. В. Ефремов</i>	312
Получение ультрафильтрационных мембран из композитов ПАН с гидрофильными частицами для выделения тяжелых компонентов нефти	
<i>А. А. Юшкин, А. В. Бальнин, А. П. Небеская, М. Н. Ефимов, Д. С. Бахтин, С. А. Баскаков, А. Ю. Канатьева</i>	331

Contents

Vol. 13, No. 4, 2023

New Hybrid Membrane Based on Poly(<i>m</i> -Phenylene- <i>iso</i> -Phthalamide) for Pervaporation of Methanol/ <i>n</i> -Heptane Azeotropic Mixture	
<i>A. Yu. Pulyalina, I. I. Faykov, A. S. Sorokina, N. S. Tian, I. S. Kuryndin, and G. A. Polotskaya</i>	259
Electrodialysis Separation and Selective Concentration of Sulfuric Acid and Nickel Sulfate Mixed Solution Using Membranes Modified by Polyaniline	
<i>S. A. Loza, N. A. Romanyuk, I. V. Falina, and N. V. Loza</i>	269
Low-Temperature Ion-Plasma Pretreatment of Fibrous Systems during the Creation of Composite Heterogeneous Membranes	
<i>D. V. Terin, M. M. Kardash, T. A. Turaev, and D. V. Ainetdinov</i>	291
The Effect of Lactose on the Transport Properties of Ion-Exchange Membranes	
<i>N. V. Loza, N. A. Kutenko, M. A. Brovkina, A. A. Samkov, and M. N. Kruglova</i>	301
State-of-the-Art of Forward Osmosis Technology: Prospects and Limitations	
<i>A. P. Andrianov, O. V. Yantsen, and R. V. Efremov</i>	312
Fabrication of Ultrafiltration Membranes from PAN Composites with Hydrophilic Particles for Separation of Heavy Oil Components	
<i>A. A. Yushkin, A. V. Balynin, A. P. Nebesskaya, M. N. Efimov, D. S. Bakhtin, S. A. Baskakov, and A. Yu. Kanatieva</i>	331

УДК 539.3, 544.723, 577.352.4

НОВАЯ ГИБРИДНАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИ(м-ФЕНИЛЕН-изо-ФТАЛАМИДА) ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИИ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ МЕТАНОЛ/н-ГЕПТАН

© 2023 г. А. Ю. Пулялина^{а, *}, И. И. Файков^а, А. С. Сорокина^а, Н. С. Тянь^а,
И. С. Курындин^б, Г. А. Полоцкая^{а, б}

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский Государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, 198504 Россия

^бИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: a.pulyalina@spbu.ru

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Объект настоящей работы — новая гибридная мембрана на основе поли(м-фенилен-изо-фталамида) (ПА), модифицированного комплексным наполнителем, состоящим из равных количеств гетеро-лучевых звездообразных макромолекул (ГЗМ) и ионной жидкости [BMIM⁺Tf₂N⁻] (ИЖ). Сравнительные исследования структуры проведены на образцах мембран из ПА и гибридных ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ), содержащих 5 мас. % добавок; использованы методы АСМ, рентгенофазового анализа, измерения плотности и контактных углов смачивания. Транспортные свойства мембран исследованы при разделении смеси метанол/н-гептан методом первапорации. Актуальность этой задачи связана с процессом переработки нефти. При первапорации азеотропной смеси метанол/н-гептан, гибридная ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембрана продемонстрировала более высокую производительность и фактор разделения, относительно мембран сравнения. Механические испытания мембран выявили высокий уровень важных для эксплуатации свойств (прочность и относительное удлинение) гибридной мембраны.

Ключевые слова: гибридная полимерная мембрана, первапорация, метанол/н-гептан, азеотропная смесь

DOI: 10.31857/S2218117223040053, **EDN:** RTCFZQ

1. ВВЕДЕНИЕ

Для успешной реализации мембранных технологий требуются высокоэффективные мембранные материалы, демонстрирующие высокий уровень проницаемости и селективности по отношению к целевым компонентам [1–3]. Мембраны из полимерных материалов более экономичны по сравнению с другими материалами благодаря комплексу их механических свойств, а также технологичности растворов полимеров, позволяющей формировать полые волокна и композитные мембраны [4–7]. Мембранный метод первапорации выделяется как один из наиболее оптимальных в сфере очистки жидких смесей [8–12]. В работах последних лет достигнуты значительные успехи в улучшении транспортных свойств полимерных систем для процессов первапорации [13], установлены взаимосвязи между новыми структурами, проницаемостью и селективностью мембран [14–18]. Постоянно синтезируются новые полимерные мембранные материалы, такие как

полигетероарилены [19–24], создаются гибридные или композитные мембраны [25, 26].

Известно, что введение различных модификаторов позволяет изменять структуру и, соответственно, транспортные свойства мембран. Например, комплексный наполнитель на основе гетеро-лучевых звездообразных макромолекул (ГЗМ) и ионной жидкости (ИЖ) [27, 28] был использован для модификации поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) [29]. Было установлено, что модифицированные мембраны обладают повышенным фактором разделения и улучшенной производительностью при дегидратации молочной кислоты методом первапорации, благодаря особой совместимости полимера-матрицы ПФО с лучами из полистирола звездообразных макромолекул [30].

В настоящей работе разработана новая гибридная мембрана на основе промышленного полимера поли(м-фенилен-изо-фталамида) (ПА), модифицированного-упомянутым комплексным

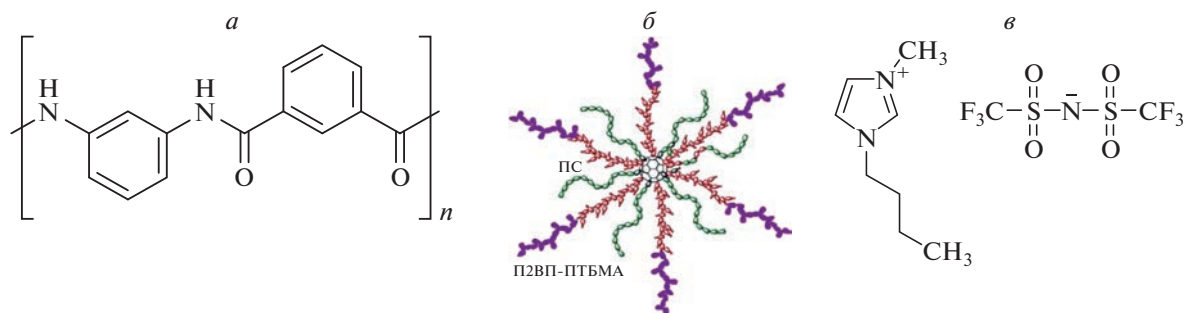


Рис. 1. Структуры (а) ПА, (б) ГЗМ и (в) ИЖ.

наполнителем, транспортные свойства мембраны исследованы при разделении смеси метанол/*n*-гептан методом первапорации. Актуальность этой задачи связана с переработкой нефти. Для выделения алифатических углеводородов C_6-C_{10} , в образец нефти перед перегонкой добавляют определенное количество метанола, который образует азеотропную смесь с углеводородами нефти с температурой кипения до 63°C , т.е. существенно ниже их собственной. Например, для *n*-гептана $T_{\text{кип}} = 98^\circ\text{C}$, для азеотропа *n*-гептана с 46.1% метанола $T_{\text{кип}} = 59^\circ\text{C}$ [31]. Далее возникает проблема разделения компонентов азеотропной смеси, для решения которой необходимо применить метод первапорации, так как он является самым эффективным для разделения азеотропов, близкикопнящих веществ и термически нестабильных смесей.

В данной работе ставилась цель выяснить взаимосвязь транспортных свойств, структуры и физико-механических свойств мембраны из ароматического полиамида ПА при введении комплексного модификатора (ГЗМ:ИЖ). Для достижения этой цели были проведены сравнительные исследования этих характеристик для мембран из ПА, а также ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ) композиций на основе ПА, содержащих 5 мас. % модификатора.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе был использован коммерческий поли(*m*-фенилен-*изо*-фталамид) “Фенилон” компании “Унипласт” (Владимир, Россия) (рис. 1а). Гетеролучевые звездообразные макромолекулы (ГЗМ) были синтезированы в Институте высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург, Россия) и представляли собой двенадцатилучевые “звезды”, в которых к общему фуллерен(C_{60})-центру ветвления ковалентно присоединены шесть лучей неполярного полистирола (ПС) и шесть лучей полярного диблоксополимера поли-2-винилпиридин-блок-поли-*трет*-бутилметакрилата (П2ВП-ПТБМА) (рис. 1б). Ионная жидкость 1-бу-

тил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид [BMIM][Tf₂N] (ИЖ) была приобретена у компании Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Германия) (рис. 1в). В качестве растворителя для формирования мембран использовали *N,N*-диметилацетамид (ДМА) марки ХЧ компании “Вектон” (Санкт-Петербург, Россия).

Приготовление мембран

Для приготовления плотных непористых мембран использовали 8 мас. % ПА раствор в ДМА.

ПА мембраны получали по известной методике [32] поливом раствора полимера на стеклянную пластину, которую помещали на горизонтально выровненный столик в термостат для удаления растворителя при 40°C , после этого мембрану отделяли от подложки и сушили в вакуумном шкафу при 50°C в течение недели до постоянной массы. Толщина полученных мембран составляла ~ 30 мкм.

Комплексный модификатор получали смешиванием растворов ИЖ и ГЗМ в ДМА (4 мас. %) в соотношении 1 : 1 (мас. %). Этот раствор оставляли на 24 ч для полного взаимодействия между молекулами ИЖ и ГЗМ, а затем обрабатывали ультразвуком 40 мин. После этого полученный раствор (ГЗМ:ИЖ) добавляли к 8% раствору ПА, из расчета 5% (ГЗМ:ИЖ) и 95% ПА, перемешивали 40 мин на магнитной мешалке, затем обрабатывали ультразвуком для достижения полной гомогенизации.

Гибридные ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембраны получали по методике, описанной выше для ПА мембран.

Характеристика мембран

Рельеф поверхности мембран исследовали с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT NTegra Maximus (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград, Россия) со стандартными кремниевыми кантилеверами (коэффициент жесткости 15 Н м^{-1}) в полуконтактном режиме.

Рентгенофазовый анализ образцов мембран проводили на дифрактометре D8 DISCOVER (США) с источником излучения $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны 1.54 Å. Сканирование производилось с шагом 0.058 в диапазоне от 5° до 50°.

Плотность ρ мембран определяли флотационным методом [33] при 20°C с использованием четыреххлористого углерода и изопропанола. В мерный цилиндр, содержащий образец исследуемой полимерной пленки, добавляли указанные выше растворители до достижения равновесия между пленкой и смесью жидкостей. Пробу полученного раствора отбирали в пикнометр и взвешивали на аналитических весах Mettler Toledo ME204 (США) с точностью ± 0.1 мг.

Краевые углы смачивания водой поверхности мембран ПА, ПА/ГЗМ, ПА/(ГЗМ:ИЖ) были определены методом “лежащей капли” [34] при атмосферном давлении и температуре 20°C.

Сорбционный эксперимент

Сорбцию жидкостей исследовали иммерсионным методом [11] с погружением образцов в чистые жидкости (метанол и *n*-гептан) при атмосферном давлении и температуре 20°C. Через определенные промежутки времени образцы извлекали из жидкости и взвешивали на аналитических весах с точностью ± 0.1 мг. Эксперимент продолжали до достижения состояния равновесия.

Степень равновесной сорбции S ($\text{г}_{\text{жидк}}/\text{100 г}_{\text{полимера}}$) определяли как количество максимально сорбированной полимером жидкости, отнесенной к массе мембраны после десорбции:

$$S = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100, \quad (1)$$

где M_s — масса мембраны после достижения сорбционного равновесия, г, M_d — масса мембраны после проведения десорбционных экспериментов, г.

Первапорация

Процесс первапорации проводили на лабораторной установке [29] с эффективной площадью мембраны 9.1 см^2 при температуре 40°C в вакуумном режиме при остаточном давлении 0.2 мбар. Использовали ячейку непроточного типа, изготовленную из нержавеющей стали и снабженную мешалкой. Состав исходной смеси и пермеата определяли с помощью хроматографа Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Россия) с детектором по теплопроводности и колонкой, заполненной сорбентом Porapak Q 80/100. В качестве газа-носителя использовали гелий с чистотой 99.99%.

Фактор разделения α рассчитывали по формуле:

$$\alpha_{\text{метанол}/n\text{-гептан}} = \frac{Y_{\text{метанол}}/Y_{n\text{-гептан}}}{X_{\text{метанол}}/X_{n\text{-гептан}}}, \quad (2)$$

где x и y — концентрация компонентов в исходной смеси и в пермеате, соответственно.

Удельную производительность J ($\text{г}/\text{м}^2 \text{ ч}$) определяли по количеству пенетранта m , прошедшего через единицу площади мембраны s за единицу времени t [13]:

$$J = \frac{m}{st}. \quad (3)$$

Для сравнения транспортных свойств мембран, имеющих различную толщину l , рассчитывали величину нормированной удельной производительности J_n ($\text{г}/\text{м}^2 \text{ ч}$), определяемую как удельная производительность мембраны толщиной 20 мкм:

$$J_n = \frac{Jl}{20}. \quad (4)$$

Индекс первапорационного разделения (ИПР), который является параметром, обобщающим транспортные свойства мембраны, рассчитывали согласно формуле:

$$\text{ИПР} = J_n(\alpha_{\text{метанол}/n\text{-гептан}} - 1). \quad (5)$$

Механические испытания мембран с целью определения их прочности (σ), предела текучести (σ_T), модуля упругости (E) и относительного удлинения при разрыве (ϵ) проводили на разрывной машине 2166 Р-5 (Точприбор, Иваново, Россия) в условиях одноосного растяжения со скоростью движения траверсы 50 мм/мин [35]. Для каждого образца с размерами 5×50 мм испытания повторяли не менее 5 раз. Разброс значений механических характеристик не превышал 10% от их величины.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты исследования поверхности мембран методом АСМ показали, что введение 5 мас. % ГЗМ или комплекса ГЗМ:ИЖ значительно изменяет характер поверхности и приводит к увеличению шероховатости. Определенные параметры шероховатости $R_q = 42$ мкм для ПА/ГЗМ мембран и $R_q = 128$ мкм для ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембран существенно выше, чем $R_q = 20$ мкм для ПА образцов. На поверхности заметно образование доменных структур, вероятно, за счет ассоциации ГЗМ и проникновения их лучей из неполярного компонента в матричный полимер (рис. 2). С увеличением шероховатости гидрофильных мембран возрастает количество центров сорбции, что может оказывать влияние на их транспортные характеристики.

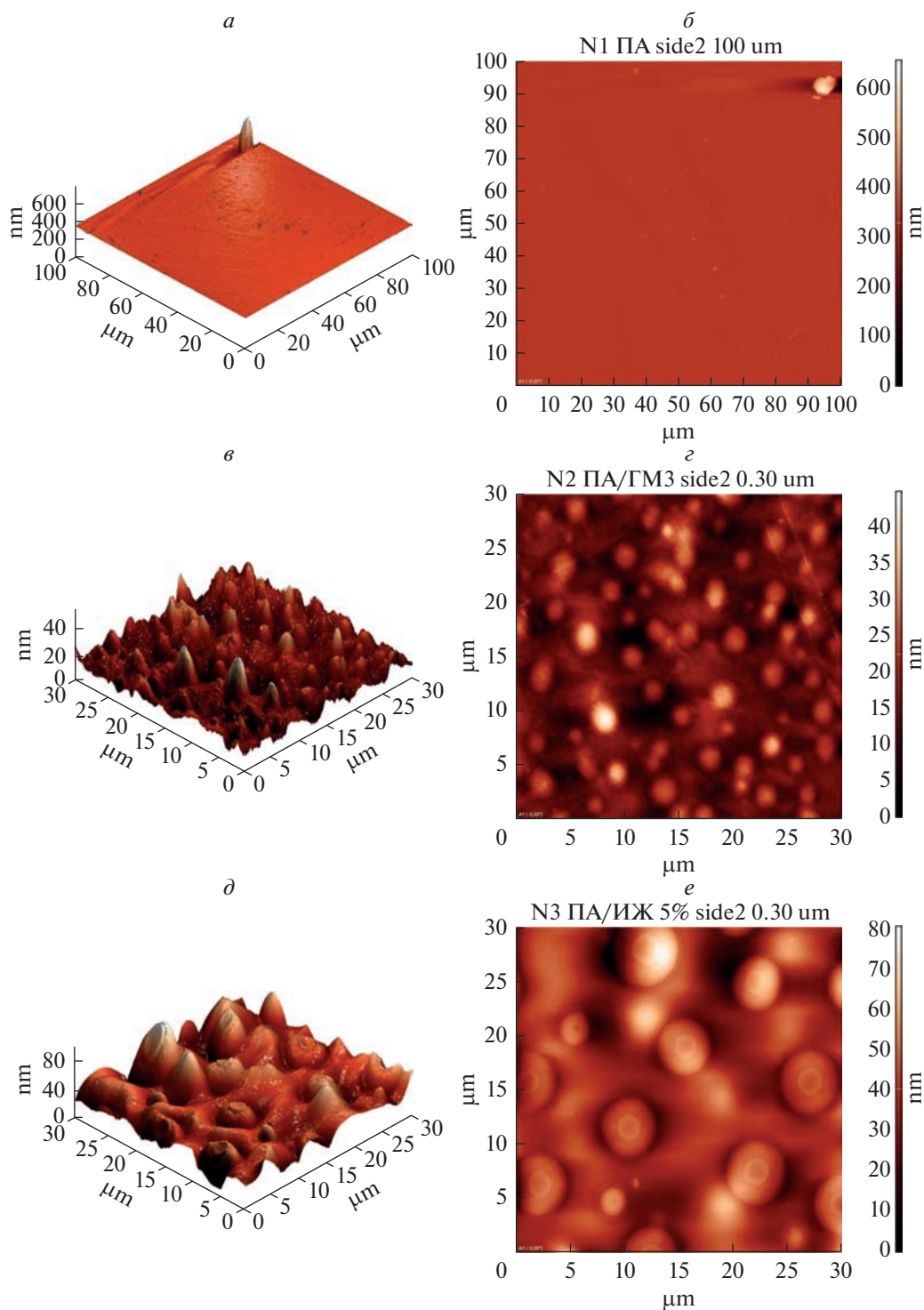


Рис. 2. АСМ изображения поверхности мембран ПА (а, б), ПА/ГЗМ (в, г), ПА/(ГЗМ:ИЖ) (д, е).

Для оценки влияния комплексного модификатора на кристалличность мембран был проведен рентгенофазовый анализ. На рис. 3 представлены рентгенограммы ПА, ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембран. Для всех мембран наблюдаются широкие пики с наибольшей интенсивностью при

$2\theta = 22.5$, что указывает на аморфную структуру мембран без какой-либо кристаллической фазы [36]. Поскольку на рентгенограммах мембран из чистого ПА и его композитов с ГЗМ и (ГЗМ:ИЖ) наблюдается лишь небольшое изменение, можно сделать вывод, что модификация

не оказывает значительного влияния на структуру полимера.

В табл. 1 представлены некоторые физические свойства и сорбционные характеристики исследуемых образцов мембран. Плотность полимерных пленок уменьшается при включении ГЗМ и ГЗМ:ИЖ, что свидетельствует о разрыхлении структуры мембраны за счет введения модификаторов, которые образуют в растворе надмолекулярные структуры из ассоциированных “звезд”, лучи которых проникают в матричный полимер [30]. Эти сложные надмолекулярные структуры, образованные в растворе, далее в процессе высыхания (испарения растворителя) формируют мембраны с менее плотной упаковкой.

Краевые углы смачивания водой поверхности мембран ПА, ПА/ГЗМ, ПА/(ГЗМ:ИЖ) были определены с целью оценки их гидрофильности. Следует отметить, что на смачиваемость влияют два фактора – изменение шероховатости поверхности и введение модификаторов. Увеличение шероховатости поверхности приводит к возрастанию смачиваемости, но этого из полученных данных не наблюдается. Из табл. 1 видно, что краевые углы увеличиваются при введении ГЗМ и комплексного модификатора (ГЗМ:ИЖ). Это указывает на уменьшение гидрофильности поверхности модифицированной мембраны. Таким образом, в нашем случае физико-химические свойства модификаторов сыграли более существенную роль по сравнению с изменением шероховатости поверхности.

Транспортные свойства ПА, ПА/ГЗМ и ПА(ГЗМ:ИЖ) мембран были исследованы при разделении смеси метанола и *n*-гептана. Разделение смеси метанол/*n*-гептан является очень сложной задачей из-за образования азеотропа метанол/*n*-гептан состава 46.1 : 53.9 (мас. %) с $T_{\text{кип}} = 59^\circ\text{C}$ [31]. В табл. 2 представлены физические характеристики метанола и *n*-гептана. Метанол имеет более низкую температуру кипения и размер молекулы, чем *n*-гептан; молярный объем метанола в три раза меньше. Напротив, параметр растворимости Гильдебранда (δ) *n*-гептана намного ниже, чем у метанола.

Данные о параметрах растворимости (δ) различных жидкостей могут быть использованы для прогнозирования их растворимости в полимере.

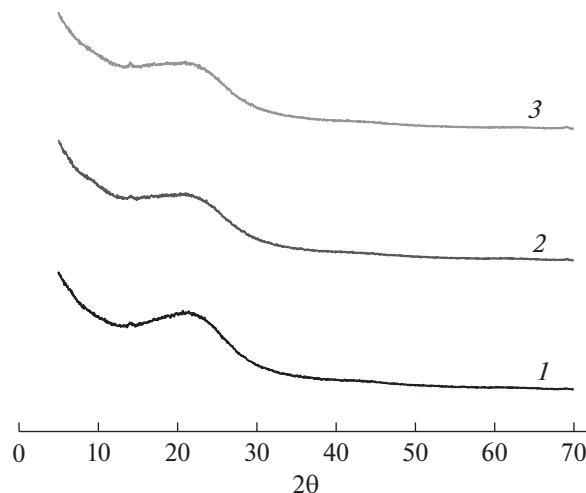


Рис. 3. Рентгенограммы мембран (1) ПА, (2) ПА/ГЗМ и (3) ПА/(ГЗМ:ИЖ).

Значение δ для ПА составляет $27.7 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$, для лучей ГЗМ: δ равен для полистирола – 18.6, для поли-2-винилпиридина – 18.1, для поли(*трет*-бутилметакрилата) – $16.4 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$. Значение δ для ИЖ равно $35.1 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$. Согласно теории растворимости [37, 38], чем меньше разница в δ полимера и пенетранта $|\Delta\delta|$, тем выше растворимость этого пенетранта в полимере. Следовательно, растворимость метанола в ПА должна быть выше его растворимости в *n*-гептане. В случае ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембраны, разница $|\Delta\delta|$ для метанола будет еще меньше, благодаря присутствию ИЖ. Этот теоретический подход согласуется с полученными результатами сорбционных исследований.

В табл. 1 представлены экспериментальные значения степени равновесной сорбции, которые свидетельствуют о том, что сорбция метанола мембранами на основе ПА существенно превосходит сорбцию *n*-гептана. Причем добавки модификатора, особенно (ГЗМ:ИЖ), увеличивают степень равновесной сорбции как метанола, так и *n*-гептана.

При проведении первапорационных экспериментов, особое внимание было уделено разделению смеси метанол/*n*-гептан в двух наиболее

Таблица 1. Физико-химические свойства мембран

Мембрана	Плотность, г/см ³	Краевой угол, °	Степень сорбции, Г _{жидк} /100 Г _{полимер}	
		вода	метанол	<i>n</i> -гептан
ПА	1.326	80.4	14.3	1.1
ПА/ГЗМ	1.313	81.0	15.0	2.5
ПА/(ГЗМ:ИЖ)	1.288	84.7	16.7	2.8

Таблица 2. Физические свойства жидкостей

Жидкость	Мол. масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Мол. объем, см ³ /моль	$T_{\text{кип}}$, °C	Параметр растворимости, δ (Дж/см ³) ^{1/2}
Метанол	32.0	0.792	40.4	64.7	29.7
<i>n</i> -Гептан	100.2	0.684	147.5	98.4	14.9

практически значимых точках: при малых концентрациях метанола (7 мас. %) и в точке азеотропа (46 мас. % метанола). На рис. 4 представлена концентрационная зависимость по метанолу состава пара от состава жидкой смеси, где отражены результаты первапорации, а также кривая равновесия жидкость–пар для смеси метанол–*n*-гептан [39]. Представленный вид данных позволяет провести сравнительную оценку эффективности разделения методом первапорации и классическим методом разделения (дистилляцией). При первапорации образуется пермеат, сильно обогащенный метанолом. Кривые первапорационного разделения смеси метанол/*n*-гептан с использованием исследуемых мембран расположены значительно выше, чем кривая равновесия жидкость–пар для той же смеси, что однозначно свидетельствует о преимуществах первапорационного разделения с использованием разработанных мембран.

Как видно из представленной зависимости, содержание метанола в пермеате превышает 98.5 мас. % как в случае гибридных мембран, так и для мембран из чистого ПА. Преимущественный транспорт метанола через мембраны обусловлен более высокой сорбционной активно-

стью мембран к метанолу по сравнению с *n*-гептаном. Кроме того, значительную роль играет и высокая диффузионная способность более малых по размеру молекул метанола по сравнению с молекулами *n*-гептана.

На рис. 5 представлена зависимость фактора разделения от концентрации метанола в исходной смеси метанол/*n*-гептан. Значения фактора разделения велики, особенно при разделении смеси, содержащей 7% метанола; весьма эффективно происходит и разделение азеотропной смеси. В обоих случаях более высокий фактор разделения достигается для гибридной ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембраны. Такой результат обусловлен более высокой сорбционной способностью исследуемых мембран по отношению к метанолу, чем к *n*-гептану, причем включение модификатора в гибридную мембрану повышает степень сорбции (табл. 1).

Удельная производительность мембран при первапорации в зависимости от концентрации метанола в исходной смеси метанол/*n*-гептан приведена на рис. 6. Как видно, уровень производительности всех трех мембран увеличивается с увеличением содержания метанола в исходной смеси. В обоих случаях производительность гибридной мембраны ПА/(ГЗМ:ИЖ) оказывается выше. Увеличение диффузионной способности жидкостей в гибридной мембране ПА/(ГЗМ:ИЖ) связано с ее пониженной плотностью, возможной

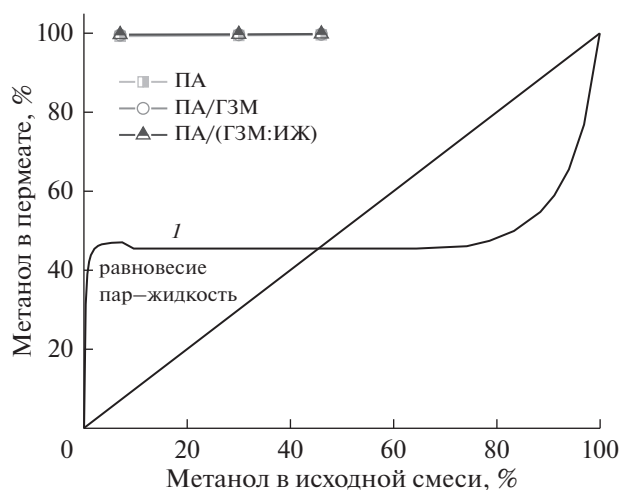


Рис. 4. Зависимость концентрации метанола в пермеате от концентрации метанола в исходной смеси, 40°C. (I) Кривая равновесия пар–жидкий раствор для смеси метанол–*n*-гептан [39].

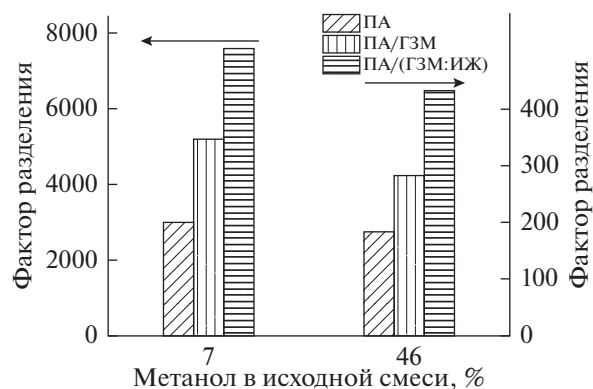


Рис. 5. Зависимость фактора разделения $\alpha_{\text{метанол}/n\text{-гептан}}$ от концентрации метанола в исходной смеси при первапорации с использованием мембран ПА, ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ), 40°C.

сегрегацией фаз матрицы и наполнителя и эффектами, возникающими на границе раздела фаз.

Транспортные свойства гибридной мембраны ПА/(ГЗМ:ИЖ) при разделении азеотропной смеси метанол/*n*-гептан можно сравнить с имеющимися литературными данными для других полимеров, которые крайне ограничены [40]. В табл. 3 приведены основные транспортные характеристики: фактор разделения и удельная производительность, а также индекс первапорационного разделения для двух мембран толщиной 20 мкм, используемых для разделения азеотропных смесей метанол/углеводород. Представленная для сравнения мембрана из металлополимерного комплекса меди (I) с полиэфирамидами [40] имеет существенно более низкую селективность и проницаемость, что свидетельствует о перспективности ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембраны для разделения азеотропной смеси метанол/*n*-гептан.

При механических испытаниях мембран в процессе их одноосного растяжения были получены кривые напряжение-деформация, которые имели вид типичный для полимеров. На начальном участке все исследованные образцы демонстрировали упругую деформацию, а затем при степенях растяжения ~4% наблюдался четко выраженный предел текучести. Дальнейшее растяжение мембран сопровождается пластической деформацией. Чтобы проанализировать влияние добавок на деформационное поведение мембран, были рассчитаны их механические характеристики. Результаты представлены на рис. 7. Следует отметить, что предел текучести (σ_T) исследованных образцов превышал их разрывную прочность (σ).

Как видно из представленных на рис. 7 данных, при введении в матрицу ПА 5%-ных добавок ГЗМ и (ГЗМ:ИЖ) наблюдается тенденция к увеличению прочности (σ), предела текучести (σ_T) и модуля упругости (E) по сравнению с исходной ПА мембраной. При этом, хотя разрывное удлинение (ϵ) остается на достаточно высоком уровне, происходит его небольшое снижение. Гибридная мембрана ПА/(ГЗМ:ИЖ) занимает по деформационному поведению промежуточное положение между ПА/ГЗМ и исходной ПА мембраной.

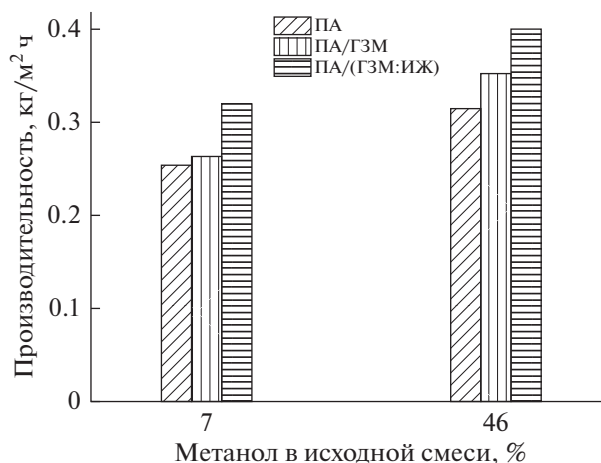


Рис. 6. Зависимость производительности от концентрации метанола в исходной смеси метанол/*n*-гептан при первапорации с использованием мембран ПА, ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ), 40°C.

По полученным данным механических испытаний мембран ПА и композиционных систем на их основе можно сделать вывод, что они характеризуются хорошими механическими свойствами (прочностью и относительным удлинением при разрыве), что может обеспечить их технологичность при производстве мембранных картриджей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и исследована гибридная мембрана, на основе промышленного полимера поли(м-фениленизофталамида) с добавками комплексного модификатора, состоящего из равных количеств гетеролучевых звездообразных макромолекул и ионной жидкости. Гетеролучевой звездообразный полимер состоял из центра ветвления фуллерена C_{60} с шестью лучами полистирола и шестью лучами диблоксополимера поли-2-винилпиридин-блок-поли-*трет*-бутилметакрилата.

Проведены сравнительные исследования структуры и свойств образцов мембран из чистого ПА и гибридных мембран ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ), содержащих 5% добавок. Плотность полимерных

Таблица 3. Сравнительный анализ результатов первапорационного разделения азеотропной смеси метанол/*n*-гептан = 46.1 : 53.9 (%)

Мембрана	Фактор разделения	Удельная производительность, кг/м² ч	ИПР, кг/м² ч	Литература
ПА/(ГЗМ:ИЖ)	434	0.400	173.6	Данная работа
Полиэфирамид-Cu(I)	28	0.047	1.27	[36]

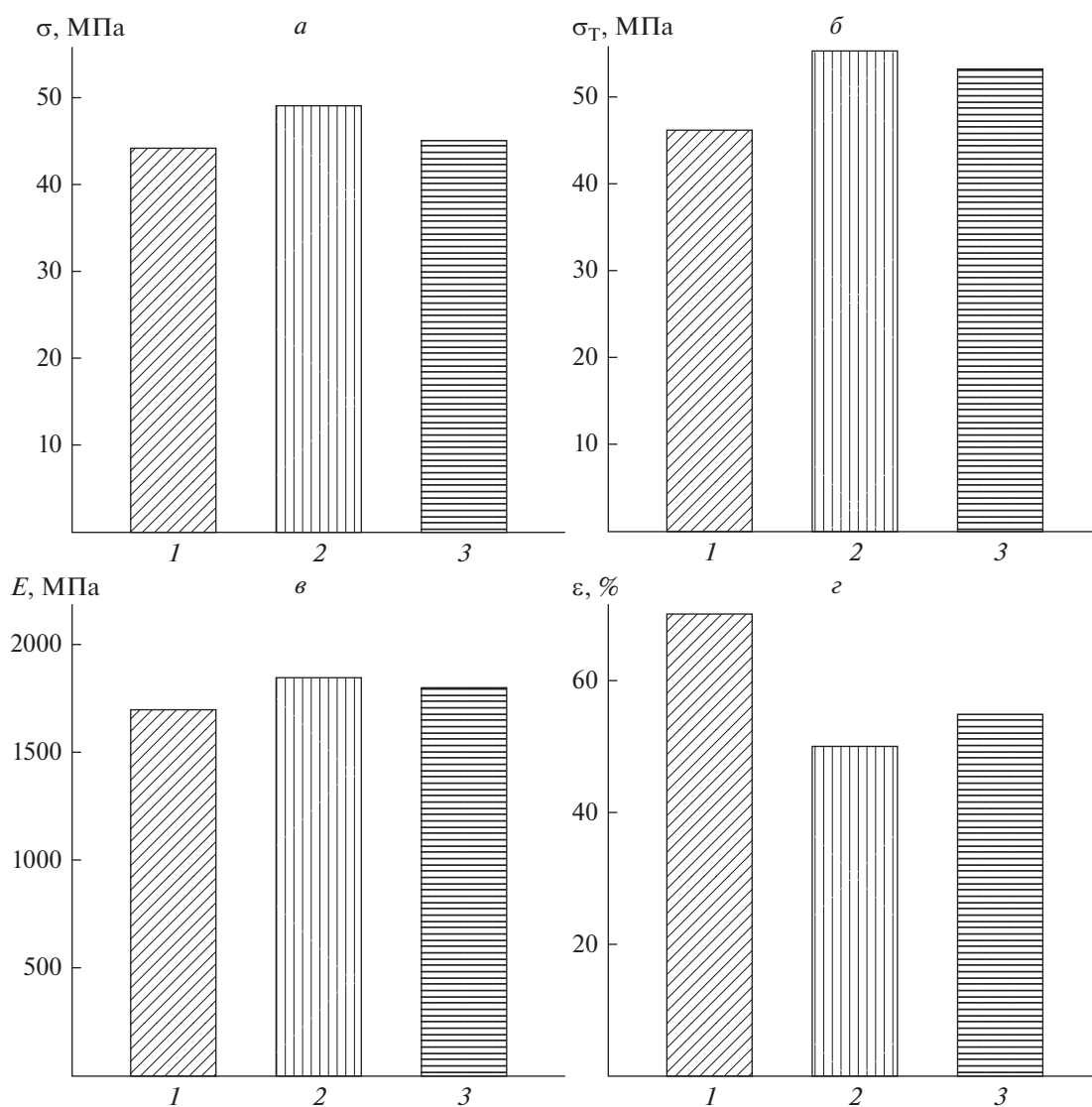


Рис. 7. Прочность (а), предел текучести (б), модуль упругости (в) и относительное удлинение при разрыве (г) для мембран (1) ПА, (2) ПА/ГЗМ и (3) ПА/(ГЗМ:ИЖ).

пленок уменьшается при добавлении 5% ГЗМ или ГЗМ:ИЖ. Данные АСМ свидетельствуют о значительном изменении характера поверхности и увеличении ее шероховатости. Измерения краевых углов смачивания водой поверхности мембран указывают на гидрофобизацию мембраны.

Транспортные свойства исследованы в процессе переработки смеси метанола и *n*-гептана, в том числе смеси азеотропного состава. Актуальность этой задачи связана с процессами переработки нефти. Установлено, что новая ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембрана обладает более высокой производительностью и фактором разделения по сравнению с немодифицированной ПА мембраной, чему способствует комплексный модификатор, который создает в мембране зоны специфического набухания

и дополнительные транспортные каналы для предпочтительной проницаемости метанола.

При механических испытаниях мембран был установлен высокий уровень механических свойств (прочность и относительное удлинение при разрыве), что обеспечит их технологичность при дальнейшем использовании в производственном процессе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Разработка полимерных мембран и изучение их физических параметров и транспортных свойств были выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-79-10116).

Авторы выражают благодарность РЦ СПбГУ «Нанотехнологии», «Рентгенодифракционные методы

исследования”, “Наноконструирование фотоактивных материалов”, “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications, 3rd ed., Wiley, Chichester, 2012.
2. *Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 59.
3. *Pulyalina A., Goikhman M., Podeshvo I., Faykov I., Polotskaya G.* // Separation Science and Technology. 2022. V. 57. № 7. P. 1139.
4. *Бильдюкевич А.В., Глевицкая Т.А., Невар Т.Н.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 223.
5. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П., Волков А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 276.
6. *Голубев Г.С., Борисов И.Л., Волков В.В., Волков А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 1. С. 54.
7. *Пулялина А.Ю., Тянь Н.С., Файков И.И., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 375.
8. *Ong Y.K., Shi G.M., Le N.L., Tang Y.P., Zuo J., Nunes S.P., Chung T.S.* // Progress in Polymer Science. 2016. V. 57. P. 1.
9. *Genduso G., Amelio A., Luis P., Van der Bruggen B., Vreysen S.* // AIChE J. 2014. V. 60. № 7. P. 2584.
10. *Пулялина А.Ю., Файков И.И., Нестерова В.П., Подешво И.В., Полоцкая Г.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 5. С. 348.
11. *Полоцкая Г.А., Курындин И.С., Сапрыкина Н.Н., Бронников С.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 6. С. 420.
12. *Голубев Г.С., Балынин А.В., Борисов И.Л., Волков А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 276.
13. *Пулялина А.Ю., Путинцева М.Н., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А., Тойкка А.М.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 122.
14. *Cao X., Qiu L., Feng X.* // J. Membrane Science. 2022. V. 642. 120006.
15. *Plisko T., Burts K., Zolotarev A., Bildyukevich A., Dmitrenko M., Kuzminova A., Ermakov S., Penkova A.* // Membranes. 2022. V. 12. P. 967.
16. *Шалыгин М.Г., Козлова А.А., Сырцова Д.А., Маркова С.Ю., Рябова О.Р., Тепляков В.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 3. С. 214.
17. *Chang Y.S., Kumari P., Munro C.J., Szekely G., Vega L.F., Nunes S., Dumée L.F.* // J. Membrane Science. 2023. V. 666. 121125.
18. *Бурть Е.С., Плиско Т.В., Прозорович В.Г., Мельникова Г.Б., Иванец А.И., Бильдюкевич А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 116.
19. *Polotskaya G., Pulyalina A., Goikhman M., Podeshvo I., Rostovtseva V., Shugurov S., Gofman I., Saprykina N., Gulii N., Loretsyan N., Toikka A.* // Scientific Reports. 2018. V. 8. 17849.
20. *Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Орлова А.М., Белов Н.А., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Алентьев А.Ю.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 5. С. 369.
21. *Pulyalina A.Yu., Polotskaya G.A., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Gulii N.S., Shugurov S.M., Tataurov M.V., Toikka A.M.* // Polymer International. 2017. V. 66. № 12. P. 1873.
22. *Polotskaya G., Goikhman M., Podeshvo I., Loretsyan N., Saprykina N., Gofman I., Tian N., Dubovenko R., Pulyalina A.* // J. Applied Polymer Science. 2022. V. 139. № 7. 51646.
23. *Lee J.-Y., Huang T.-Y., Ang M.B.M.Y., Huang S.-H., Tsai H.-A., Jeng R.-J.* // J. Membrane Science. 2022. V. 657. 120702.
24. *Polotskaya G., Tian N., Faykov I., Goikhman M., Podeshvo I., Loretsyan N., Gofman I., Zolotovskiy K., Pulyalina A.* // Membranes. 2023. V. 13. № 2. 160.
25. *Wang T., Huang X.-X., Huang L.-L., Wu L.-G., Zhu D.-F., Wang G.-Q., Jiang X.-J.* // J. Membrane Science. 2022. V. 665. 121138.
26. *Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Sokolova M.P., Chen B., Plisko T.V., Markelov D.A., Ermakov S.S.* // J. of Materials Science. 2016. V. 51. P. 7652.
27. *Polotskaya G.A., Krasnopeeva E.L., Kalyuzhnaya L.M., Saprykina N.N., Vinogradova L.V.* // Separation and Purification Technology. 2015. V. 143. P. 192.
28. *Лебедев В.Т., Тörök Gy., Виноградова Л.В.* // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2011. Т. 53. № 1. С. 15.
29. *Ростовцева В.А., Пулялина А.Ю., Дубовенко Р.Р., Сапрыкина Н.Н., Виноградова Л.В., Полоцкая Г.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 304.
30. *Rostovtseva V., Pulyalina A., Dubovenko R., Faykov I., Subbotina K., Saprykina N., Novikov A., Vinogradova L., Polotskaya G.* // Polymers. 2021. V. 13. № 11. 1811.
31. *Haynes W.M.* Ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th ed., Taylor & Francis Group, LLC, London, 2017.
32. *Мелешко Т.К., Пулялина А.Ю., Тянь Н.С., Полоцкая Г.А., Иванов И.В., Кукаркина Н.В., Тойкка А.М., Якиманский А.В.* // Высокомолекулярные соединения (сер. Б). 2017. Т. 59. № 2. С. 143.
33. *Avagimova N., Polotskaya G., Toikka A., Pulyalina A., Moravkova Z., Trchova M., Pientka Z.* // J. Applied Polymer Science. 2018. V. 135. P. 46320.
34. *Пулялина А.Ю., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Шугуров С.М., Зубакина Е.А., Тойкка А.М.* // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 99.
35. *Ельяшевич Г.К., Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Вukošek V.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. С. 1975.
36. *Полоцкая Г.А., Лебедев В.Т., Пулялина А.Ю., Виноградова Л.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 3. С. 249.

37. Belmares M., Blanco M., Goddard W.A., Ross R.B., Caldwell G., Chou S.H., Pham J., Olofson P.M., Thomas C. // J. Computational Chemistry. 2004. V. 25. P. 1814.
38. Barton A.F.M. CRC Handbook of Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton. 1991.
39. Vapor-Liquid Equilibrium and Distillation Calculator. Available online: <http://www.vle-calc.com> (accessed on 11 March 2020).
40. Pulyalina A., Faykov I., Nesterova V., Goikhman M., Podeshvo I., Loretsyan N., Novikov A., Gofman I., Toikka A., Polotskaya G. // Polymers. 2020. V. 12. № 3. P. 645.

New Hybrid Membrane Based on Poly(*m*-Phenylene-*iso*-Phthalamide) for Pervaporation of Methanol/*n*-Heptane Azeotropic Mixture

A. Yu. Pulyalina^{1, *}, I. I. Faykov¹, A. S. Sorokina¹, N. S. Tian¹, I. S. Kuryndin², and G. A. Polotskaya^{1, 2}

¹*Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 198504 Russia*

²*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199004 Russia*

*e-mail: a.pulyalina@spbu.ru

The object of this work is a new hybrid membrane based on poly(*m*-phenylene-*iso*-phthalamide) (PA) modified with a complex filler consisting of equal amounts of heteroarms star macromolecules (HSM) and [BMIM⁺Tf₂N⁻] ionic liquid (IL). Comparative studies of the structure were carried out on samples of membranes made of pristine PA and hybrid PA/HSM and PA/(HSM:IL) containing 5 wt % additives; methods of AFM, X-ray phase analysis, measurement of density and contact angles were used. The transport properties of membranes were studied in separation of a methanol/*n*-heptane mixture by the pervaporation method. The actuality of this problem is associated with the process of oil refining. In pervaporation of an azeotropic methanol/*n*-heptane mixture, the hybrid PA/(HSM:IL) membrane demonstrated higher performance and separation factor relative to reference membranes. Mechanical tests of the membranes revealed a high level of properties important for operation (strength and relative elongation) of the hybrid membrane.

Keywords: hybrid polymer membrane, pervaporation, methanol/*n*-heptane, azeotropic mixture

УДК 544.6.018

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И СЕЛЕКТИВНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ С МЕМБРАНАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИАНИЛИНОМ

© 2023 г. С. А. Лоза^а, Н. А. Романюк^а, И. В. Фалина^а, Н. В. Лоза^а, *

^аКубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: nata_loza@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

На основе промышленных катионообменных гетерогенных мембран МК-40 и гомогенных мембран МФ-4СК в условиях электродиализа получены поверхностно модифицированные катионообменные материалы методом окислительной полимеризации анилина *in situ*. Изучены проводящие и диффузионные характеристики исходных и модифицированных мембран в растворах серной кислоты и сульфата никеля. Показано, что модифицирование мембран полианилином приводит к снижению их удельной электропроводности и диффузионной проницаемости при сохранении высокой селективности. Диффузионная проницаемость катионообменных мембран выше в растворах сульфата никеля по сравнению с растворами серной кислоты, тогда как для анионообменных мембран обнаружена обратная зависимость. Изучен конкурентный перенос серной кислоты и сульфата никеля при электродиализном разделении и концентрировании их смеси с использованием коммерческих и модифицированных катионообменных мембран в паре с анионообменной мембраной МА-41. Показано, что нанесение слоя полианилина с положительно заряженными группами на одну из поверхностей катионообменных мембран МК-40 или МФ-4СК приводит к уменьшению переноса двухзарядного катиона никеля во всем диапазоне плотностей тока как в режиме разделения, так и концентрирования. При этом наибольший барьерный эффект наблюдается при использовании гомогенных модифицированных мембран, где коэффициент избирательной проницаемости $P(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4)$ увеличивается с 0.7–1.7 до 32.5–19.7 в зависимости от плотности тока. Установлено, что использование катионообменных мембран, поверхностно модифицированных полианилином, позволяет сконцентрировать раствор, содержащий 0.1 моль-экв/л (4.9 г/л) H_2SO_4 и 0.1 моль-экв/л (7.7 г/л) NiSO_4 , с одновременным разделением на серную кислоту с концентрацией около 2.4 моль-экв/л (120 г/л) и раствор сульфата никеля. Содержание сульфата никеля в концентрате при этом не превышает 0.13 моль-экв/л (10 г/л).

Ключевые слова: ионообменная мембрана, полианилин, модифицирование, электродиализ, концентрирование, диффузионная проницаемость, удельная электропроводность, селективность, числа переноса

DOI: 10.31857/S221811722304003X, EDN: RSZCVY

ВВЕДЕНИЕ

Металлургическая и гальваническая промышленность развиваются быстрыми темпами обеспечивая возрастающие потребности экономики. О темпах роста этой отрасли можно косвенно судить по увеличению объемов добычи металлов. Так добыча никеля увеличилась в 2020 г. до 2.49 млн т по сравнению с 2.37 млн т в 2019 г. [1]. Одновременно увеличивается генерируемое этими предприятиями количество жидких отходов, которые содержат вредные для окружающей среды компоненты, такие как соединения железа, цветных металлов, кислоты или щелочи. Увели-

чение сброса жидких отходов также приводит к увеличению дефицита пресной воды. С другой стороны, эти отходы представляют собой ценное сырье, из которого можно извлекать полезные компоненты и возвращать их в производственный цикл [2–5]. Никелирование является наиболее распространенным способом обработки поверхностей металлических изделий, кроме того, никель широко используется в производстве нержавеющей стали, в литий-ионных и никель-металлогидридных аккумуляторах и других устройствах. Поэтому большой интерес вызывают вопросы выделения никеля из сточных вод [2, 6, 7].

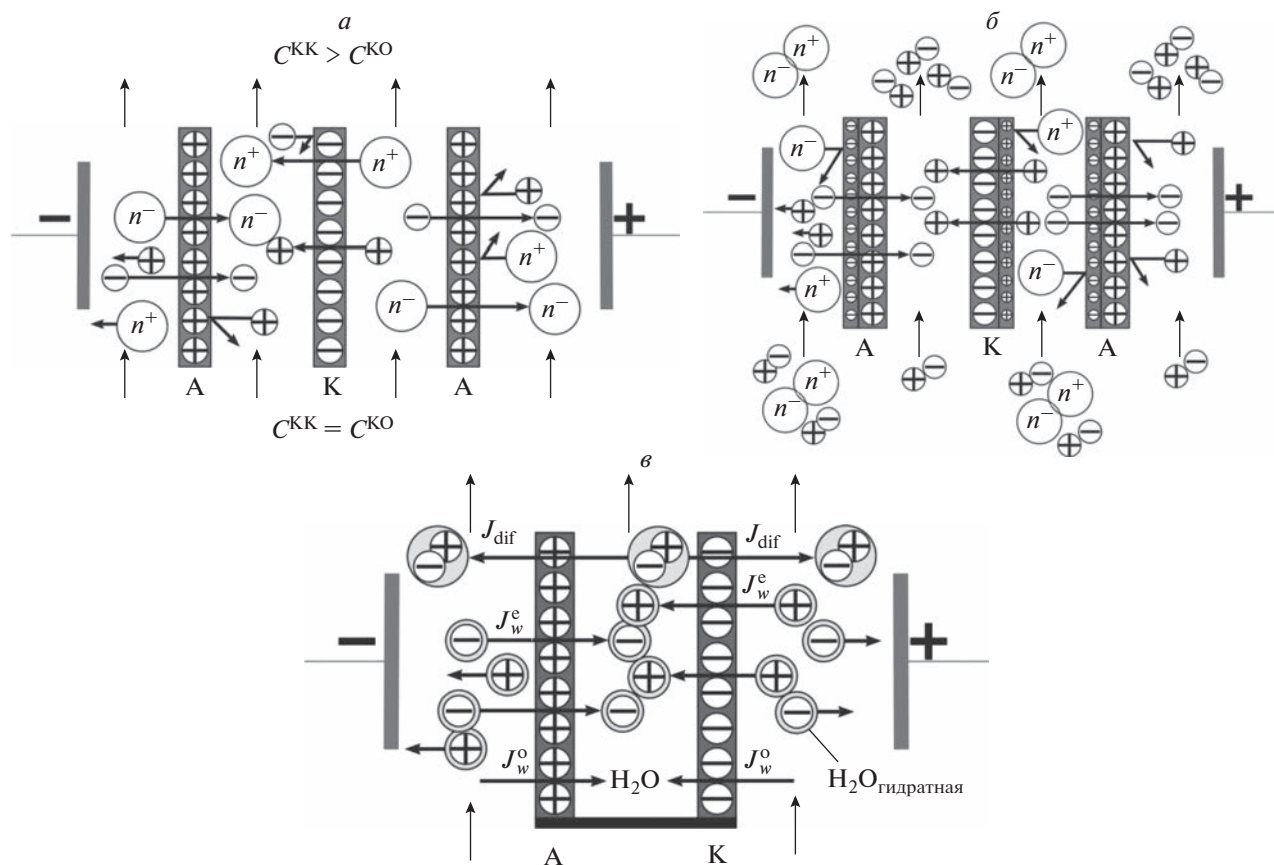


Рис. 1. Схема потоков ионов через мембраны в процессе электродиализного обессоливания (а), разделения (б) и концентрирования (в).

Существуют различные методы выделения никеля из сточных вод: адсорбционные, в том числе экстракция, химическая и электрокоагуляция, мембранное разделение, ионный обмен, электролиз и электродиализ, а также их комбинации [2–9]. Среди этих методов электродиализ, электролиз и мембранное разделение имеют большое преимущество, поскольку являются безреагентными. Электродиализные технологии разделения и концентрирования растворов электролитов появились в середине прошлого века [10–12]. В настоящий момент они и используются для создания производственных технологий с нулевым или минимальным сбросом [12–15]. Электродиализ с чередующимися проточными камерами концентрирования (КК) и обессоливания (КО) позволяет получить два потока с одинаковым качественным составом, но разными концентрациями компонентов [13, 16]. Поток из КО содержит раствор с более низкими концентрациями компонентов по сравнению с исходным, а из КК – с более высоким содержанием компонентов (рис. 1а). Элементарным звеном такого электродиализатора является парная камера, состоящая из смежных КО и КК (рис. 1). В случае регенерации промышленных

сточных вод задача заключается не просто в их обессоливании, но и в разделении компонентов. Это может быть достигнуто применением так называемых моноселективных мембран, обладающих избирательной селективностью не только по знаку заряда, но и по его величине, что обеспечивается в том числе нанесением на поверхность мембраны тонкого слоя, имеющего знак заряда как у противоионов. В этом случае в камере обессоливания будет уменьшаться концентрация того компонента, который будет лучше переноситься через мембрану в камеры концентрирования. На выходе из камер при этом будут образовываться потоки раствора, отличающиеся не только количественным, но и качественным составом (рис. 1б). Так в случае использования моноселективной анионообменной мембраны удастся разделить хлорид- и сульфат-анионы [17–19]. Применение моноселективных катионообменных мембран позволяет достаточно эффективно разделить моно- и полизарядные катионы [20–24]. Одновременное применение моноселективных катионо- и анионообменных мембран позволяет эффективно разделить одно- и двухвалентные катионы и анионы, находящиеся в морской воде [25]. Однако селек-

тивность мембран к однозарядным ионам проявляется главным образом в допредельном режиме электродиализа [26], что в большинстве случаев исключает использование плотностей токов выше предельного для этих мембран значения. Кроме того, существенно увеличить концентрацию раствора в таком режиме работы электродиализатора невозможно. Если требуется увеличение концентрации раствора свыше 0.5–1 моль/л целесообразным становится применение предельного электродиализного концентрирования.

Принципиальным отличием процесса предельного электродиализного концентрирования является использование непроточных камер концентрирования (КК) (рис. 1б), заполнение которых происходит в результате переноса ионов и молекул растворителя из камеры обессоливания (КО) в камеру концентрирования через ионообменные мембраны под действием внешнего электрического тока [27–32]. В отличие от обычного обессоливания в электродиализаторах с проточными камерами, где процесс переноса воды является не существенным, в электродиализном концентрировании этот процесс определяет выход по току, производительность и предельную концентрацию целевого компонента [33]. Перенос растворителя может осуществляться по различным механизмам: осмотическому и электроосмотическому.

Электроосмотическая проницаемость характеризует перенос растворителя под действием электрического тока с миграционным потоком, и количественно описывается числом переноса воды. Его экспериментальное определение является весьма трудоемким и длительным процессом, который сопряжен с рядом методических трудностей [34–36]. Существует два способа определения числа переноса воды для ионообменных мембран — гравиметрический и объемный. При использовании гравиметрического метода необходимо учитывать электродные реакции, а возможности объемного метода ограничены природой используемых обратимых электродов. Для определения осмотической проницаемости мембран также необходима постановка дополнительных экспериментов.

Оценить вклад осмотического и электроосмотического механизма переноса воды в процессе электродиализного концентрирования можно по модели предельного электродиализного концентрирования [37], согласно которой поток воды (J_w , моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$), поступающий в КК, записывают как

$$J_w = J_w^o + J_w^e = P_w(C^{\text{КК}} - C^{\text{КО}}) + \bar{i}_w \frac{i}{F}, \quad (1)$$

где J_w^o осмотический и J_w^e электроосмотический поток молекул растворителя, моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$; P_w — коэффициент осмотической проницаемости мем-

бранной пары, м/с; $C^{\text{КК}}$ и $C^{\text{КО}}$ — концентрация электролита в камерах концентрирования и обессоливания соответственно, моль/м³; i — плотность тока, А/м²; F — число Фарадея, 96500 Кл/моль; $\bar{i}_w$ — эффективное число переноса воды, количество моль воды, переносимое через мембранную пару при прохождении 1 F электричества. Значения P_w и $\bar{i}_w$ можно определить путем линеаризации уравнения делением его правой и левой частей на $(C^{\text{КК}} - C^{\text{КО}}) = \Delta C$:

$$\frac{J_w}{\Delta C} = P_w + \frac{\bar{i}_w}{F} \frac{i}{\Delta C}. \quad (2)$$

Таким образом, уравнение (2) позволяет оценить осмотическую проницаемость и число переноса воды через мембранную пару без выполнения дополнительных трудоемких экспериментов.

Многообразие приложений электродиализа приводит к необходимости подбора ионообменных мембран с оптимальным набором свойств, максимально отвечающим требованиям, предъявляемым конкретным технологическим процессом. Несмотря на имеющиеся коммерческие мембраны, обладающие моноселективностью, например, NEOSEPTA® CIMS и NEOSEPTA® ACS (ASTOM Co., Japan), Selemion® CSO и Selemion® ASV (ASAHI GLASS Co., LTD., Japan), требуется разработка новых типов мембран или модификаций имеющихся коммерческих для оптимизации их свойств. Так, например, применение мембран с моноселективностью в процессе предельного электродиализного концентрирования позволило бы сразу решить задачу разделения с одновременным концентрированием одного из компонентов. Однако такая мембрана должна обладать не только моноселективностью, но и иметь пониженную диффузионную и электроосмотическую проницаемости, поскольку это факторы, ограничивающие предельно достижимую этим методом концентрацию раствора [29, 33].

Известно, что катионообменные мембраны, одна из поверхностей которых модифицирована слоем полианилина (ПАНИ), имеют более низкую по сравнению с исходными мембранами диффузионную и электроосмотическую проницаемость [38], что позволило повысить эффективность концентрирования хлорида натрия [39]. Поскольку ПАНИ обладает анионообменными свойствами, его нанесение на поверхность катионообменных мембран придает им моноселективность за счет более сильного электростатического отталкивания поливалентных катионов [40, 41]. Это позволило успешно применить такие мембраны для электродиализного разделения поли- и однозарядных катионов [42–46]. Однако применение подобных мембран в процессах концентрирования с одновременным разделением для растворов, содержащих соли никеля, не описано,

Таблица 1. Физико-химические свойства мембран

Мембрана	l , мкм	Q , моль/г _{сух}	W , %
МК-40	500 ± 10	1.54	37
МК-40/ПАНИ	500 ± 10		40
МФ-4СК	300 ± 10	0.70	20
МФ-4СК/ПАНИ	300 ± 10		21
МА-41	420 ± 10	0.84	35.5

а информация о селективном концентрировании в литературе отсутствует.

В связи с этим целью данной работы является изучение свойств исходных и модифицированных ПАНИ мембран в растворах серной кислоты и сульфата никеля и определение основных массообменных и энергетических характеристик процессов электродиализного разделения и концентрирования растворов серной кислоты и сульфата никеля с исходными и модифицированными мембранами, что позволит сделать выводы об эффективности процессов с использованием модифицированных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембранные материалы

Во всех экспериментах в качестве анионообменной мембраны использовалась анионообменная гетерогенная мембрана МА-41 (ООО “Инновационное Предприятие Щекиноазот”, г. Щекино, Россия), изготовленная на основе высокоосновной анионообменной смолы АВ-17, содержащей преимущественно четвертичные аминогруппы. В качестве катионообменной мембраны использовалась гетерогенная мембрана МК-40 (ООО “Инновационное Предприятие Щекиноазот”, г. Щекино, Россия) или гомогенная перфторированная мембрана МФ-4СК (ОАО “Пластполимер”, г. Санкт-Петербург, Россия). Обе катионообменные мембраны содержат сульфогруппы в качестве ионогенных групп. Гетерогенная мембрана МК-40 изготовлена на основе сильнокислотной катионообменной смолы КУ-2. Полимерная матрица ионообменных смол АВ-17 и КУ-2 состоит из аминированного или сульфированного полистирола, сшитого дивинилбензолом. Гетерогенные мембраны представляют собой смесь мелкодисперсной ионообменной смолы и полиэтилена, которая для обеспечения механической прочности армирована капроновой тканью. Основные физико-химические свойства мембран приведены в табл. 1. Толщина (l) и влагосодержание (W) приведены для H^+ -формы катионообменных мембран и формы сульфат анионов для МА-41. Обменную емкость (Q) определяли методом смещения равновесия из H^+ -формы исходных кати-

онообменных и OH^- -формы анионообменных мембран по изменению количества щелочи или кислоты соответственно в контактирующем с мембранами растворе. Из независимых исследований известно, что величина Q катионообменных мембран практически не изменяется в результате модифицирования в таких условиях синтеза ПАНИ [42].

На основе мембран МК-40 и МФ-4СК были получены поверхностно модифицированные полианилином мембраны МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ. Модифицирование осуществляли непосредственно в электродиализном аппарате. Слой ПАНИ на поверхности катионообменной мембраны образовывался за счет окислительной полимеризации анилина (0.01 М анилин в 0.025 М серной кислоте) под действием бихромата калия (0.002 М в 0.025 М серной кислоте) в условиях электродиффузии мономера и окислителя [47, 48]. Модифицирование осуществлялось при различной плотности тока, продолжительностью 150 мин: 30 мин при плотности тока 1.5 А/дм² и 120 мин при плотности тока 1 А/дм².

Методики определения удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран

Удельная электропроводность мембран рассчитывалась из активной части импеданса мембраны. Измерения выполнялись ртутно-контактным методом с использованием Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab B.V., Utrecht, The Netherlands) с блоком импеданса FRA-32. Диффузионная проницаемость мембран определялась из диффузионного потока электролита через мембрану в деионизованную воду при непрерывном перемешивании раствора. Модифицированные ПАНИ мембраны располагались слоем модификатора в камеру с раствором электролита. Перед измерением мембраны уравнивались с исследуемым раствором электролита. Методики измерения подробно описаны в [49].

Перед измерением диффузионных и проводящих характеристик мембраны переводили в форму соответствующего противоиона погружением в 2 М раствор электролита, затем отмывали деионизованной водой, после чего приводили в равновесие с раствором этого электролита заданной концентрации. За установлением равновесия между мембраной и раствором электролита следили кондуктометрическим методом. Критерием наступления равновесия считалось равенство электропроводности исходного раствора электролита с электропроводностью раствора после не менее чем 12 ч контакта с исследуемой мембраной.

Таблица 2. Значения $U_{п.к.}$ и соответствующие им объемы раствора, питающего КО и КК при электродиализе с различными мембранами

$U_{п.к.}, \text{В}$	$V, \text{л}$			
	МК-40	МК-40/ПАНИ	МФ-4СК	МФ-4СК/ПАНИ
0.74	3	1.5	3	1
1.00	5	2	5	1.5
1.50	8	3	8	4
2.00	12	4	12	6
3.00	15	6	15	7
4.00	20	8	20	11
6.00	30	12	30	20

Установка для осуществления электродиализа

Эксперименты по изучению электродиализного разделения и концентрирования раствора, содержащего смесь серной кислоты и сульфата никеля, выполняли на электродиализном аппарате с рабочим размером каждой мембраны $5 \times 20 \text{ см}^2$. Такие размеры лабораторной ячейки позволяют масштабировать результаты испытаний на массообменные характеристики аппаратов промышленного образца [50, 51]. Электродиализный аппарат состоял из 5 парных камер, образованных чередующимися 5 катионо- и 6 анионообменными мембранами. Расстояние между мембранами задавалось сеткой-сепаратором толщиной 0.9 мм. Электроды были выполнены из платинированного титана.

Опыты по электродиализному разделению проводили в циркуляционном гидравлическом режиме, при котором электродные камеры (которые разделяют электроды и крайние ионообменные мембраны), КО и КК электродиализного аппарата запитывали из разных емкостей, рис. 2а. Раствор, прошедший через камеры электродиализного аппарата, возвращался в ту же емкость. Во время проведения процесса в таком режиме в емкости, из которой раствор подавали в камеры обессоливания электродиализного аппарата, концентрация веществ уменьшается, а в емкости КК увеличивается. Циркуляцию растворов обеспечивали перистальтическим многоканальным насосом Heidolph Pumpdrive 5101. Объемная скорость раствора через каждый тракт составляла 8.57 л/ч (линейная скорость 0.013 м/с через одну камеру аппарата).

Электродиализное концентрирование осуществляли с непроточными КК. Для КО и ЭК, также, как и при электродиализном разделении использовали циркуляционный режим со скоростью подачи раствора 8.57 л/ч, рис. 2б. Поляризацию рабочих электродов электродиализного аппарата обеспечивали с помощью источника по-

стоянного тока GPR-7510HD производства GW Instek (Тайвань), с встроенными вольтметром и амперметром, позволяющими контролировать значение напряжения и силы тока.

В ходе проведения экспериментов с мембранами МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ, они располагались в электродиализном аппарате таким образом, чтобы модифицированная ПАНИ поверхность была обращена в КО. В этом случае положительно заряженные азотсодержащие группы ПАНИ будут усиливать электростатическое отталкивание полизарядных ионов, обеспечивая тем самым моноselectивность мембран.

Протокол электродиализного разделения сульфата никеля и серной кислоты

Процесс электродиализного разделения раствора, содержащего 0.1 моль-экв/л сульфата никеля и 0.1 моль-экв/л серной кислоты, исследовали в потенциостатическом режиме при значениях напряжения 0.74, 1, 1.5, 2, 3, 4 и 6 В на парную камеру ($U_{п.к.}$). Для питания КК и КО в каждом опыте использовались одинаковые объемы раствора (V). Величина этого объема зависела от напряжения на электродиализном аппарате и подбиралась таким образом, чтобы за время опыта (6 ч) достигалась одинаковая степень обессоливания в КО при каждом значении напряжения. В табл. 2 представлены значения напряжения на парной камере аппарата и соответствующие им объемы КО и КК при проведении электродиализного разделения с использованием различных мембран.

Для определения концентрации серной кислоты и сульфата никеля через фиксированные промежутки времени (30 мин) отбирали пробы из трактов КК и КО на входе в аппарат. На основании изменения концентрации компонентов в ка-

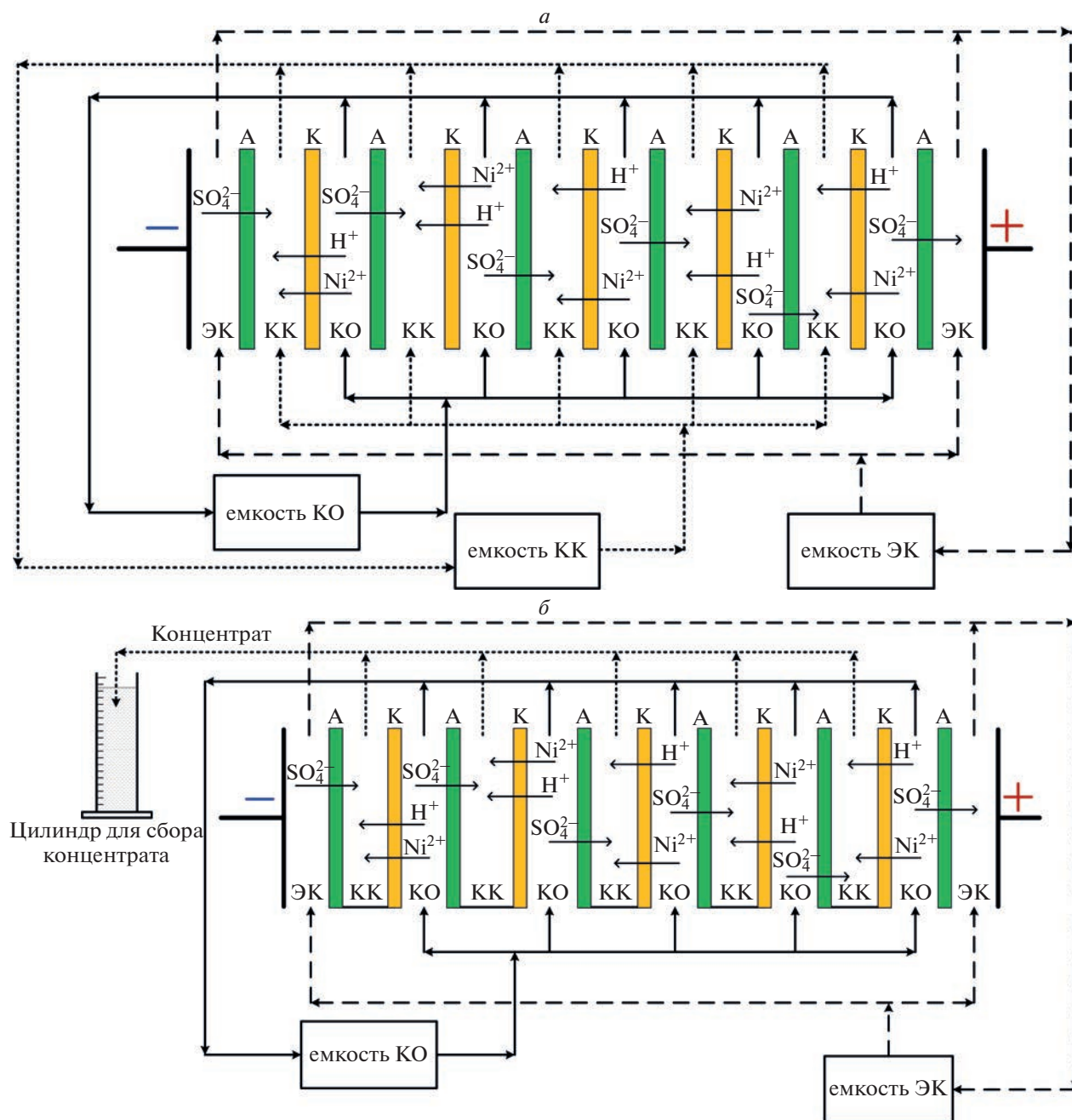


Рис. 2. Гидравлическая схема установки электродиализного обессоливания (а) и концентрирования (б): анионообменная мембрана (А), катионообменная мембрана (К).

мерах электродиализатора был рассчитан выход по току:

$$\eta_i = \frac{\Delta C_i V F}{N \int_0^t I dt}, \quad (3)$$

где η_i – выход по току по i -му компоненту; ΔC_i – изменение концентрации i -го компонента на входе в камеру электродиализного аппарата, моль-экв/л; I – сила тока, А; N – число парных

камер электродиализного аппарата; t – время, за которое произошло изменение концентрации на ΔC_i , ч. Величина выхода по току по противоиону эквивалентна числу переноса данного иона через мембрану.

Для оценки эффективности процесса электродиализного разделения был рассчитан коэффициент избирательной проницаемости $P(K_1/K_2)$:

$$P(K_1/K_2) = \frac{\eta_{K_1} C_{K_2}}{\eta_{K_2} C_{K_1}}, \quad (4)$$

где η_{K_1} и η_{K_2} — выход по току для компонента K_1 и K_2 , соответственно; C_{K_1} и C_{K_2} — средние концентрации компонента K_1 и K_2 в КО, моль-экв/л.

Затраты электрической энергии на перенос 1 моль-экв вещества в процессе электродиализного разделения рассчитывали по уравнению:

$$W = \frac{\int_0^t UI dt}{(\Delta C_{H^+} + \Delta C_{Ni^{2+}})V}, \quad (5)$$

где W — энергозатраты, Вт · ч/моль-экв; U — напряжение на электродиализном аппарате, В; ΔC_{H^+} и $\Delta C_{Ni^{2+}}$ — изменение концентрации катионов водорода и никеля на входе в камеру электродиализного аппарата, моль-экв/л.

Протокол предельного электродиализного концентрирования

Предельное электродиализное концентрирование раствора, содержащего смесь 0.1 моль-экв/л сульфата никеля и 0.1 моль-экв/л серной кислоты, проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока (i) 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 А/дм² на электродиализном аппарате с непроточными камерами концентрирования. Состав раствора в КО поддерживался постоянным. В ходе эксперимента с помощью мерного цилиндра определялся объем раствора, образовавшегося в КК, концентрация серной кислоты и сульфата никеля в этом растворе, концентрация серной кислоты и сульфата никеля на входе в КО, а также значение падения напряжения на электродиализаторе.

На основании полученных данных были рассчитаны выход по току:

$$\eta_i = \frac{C_i^{KK} V^{KK} F}{NI \Delta t}, \quad (6)$$

где C_i^{KK} — концентрация i -го компонента в КК, моль-экв/л; V^{KK} — объем полученного концентрата, л; Δt — время проведения электродиализного концентрирования, ч.

Поток воды в ходе электродиализного концентрирования определялся по следующему соотношению:

$$J_w = \frac{V_{H_2O}^{KK}}{S \Delta t M(H_2O)}, \quad (7)$$

где $V_{H_2O}^{KK}$ — объем занимаемый молекулами воды в полученном концентрате, л; S — суммарная площадь катионо- и анионообменных мембран, м²; $M(H_2O)$ — молярная масса воды, г/моль.

Объем, занимаемый молекулами воды в полученном концентрате, определялся по формуле:

$$V_{H_2O}^{KK} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}, \quad (8)$$

где m_{H_2O} — масса воды в концентрате, г; ρ_{H_2O} — плотность воды, равная 1000 г/л. Массу воды в концентрате определяли по уравнению:

$$m_{H_2O} = V^{KK} \rho^{KK} - \left(\frac{C_{H_2SO_4}^{KK}}{2} M(H_2SO_4) + \frac{C_{NiSO_4}^{KK}}{2} M(NiSO_4) \right) V^{KK}, \quad (9)$$

где ρ^{KK} — плотность раствора концентрата, г/л; $C_{H_2SO_4}^{KK}$ и $C_{NiSO_4}^{KK}$ — концентрация серной кислоты и сульфата никеля в полученном концентрате, моль-экв/л; $M(H_2SO_4)$ и $M(NiSO_4)$ — молярная масса серной кислоты и сульфата никеля, г/моль.

Плотность ρ^{KK} определяли гравиметрически при температуре 25°C.

Коэффициент избирательной проницаемости определялся по формуле (4). Энергозатраты на концентрирование 1 моль-экв вещества, рассчитывались по выражению:

$$W = \frac{UI \Delta t}{(C_{H_2SO_4}^{KK} + C_{NiSO_4}^{KK}) V^{KK}}. \quad (10)$$

Также была рассчитана степень концентрирования Y_i , которая показывает во сколько раз увеличилось содержание i -го компонента в КК по сравнению с его концентрацией в исходном растворе (КО):

$$Y_i = \frac{C_i^{KK}}{C_i^{KO}}, \quad (11)$$

где C_i^{KO} — концентрация i -го компонента в КО, моль-экв/л.

Определение концентрации серной кислоты и сульфата никеля

Концентрацию серной кислоты определяли методом потенциометрического титрования 0.1 моль-экв/л раствором гидроксида натрия с использованием автоматического титратора Mettler Toledo EasyPlus (N.V. Mettler-Toledo S.A., Завентем, Бельгия).

Концентрацию сульфата никеля определяли методом прямой фотометрии при длине волны $\lambda = 394$ нм с помощью спектрофотометра UNICO 2800 в кювете из кварцевого стекла толщиной 10 мм на основании градуировочной зависимости концентрации сульфата никеля (20–1.7 г/л) от оптической плотности раствора.

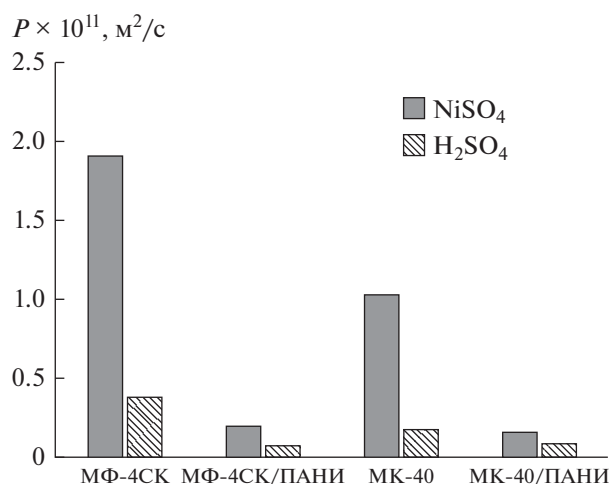


Рис. 3. Коэффициенты диффузионной проницаемости исходных и модифицированных полианилином катионообменных мембран в растворах NiSO_4 и H_2SO_4 с концентрацией 0.8 моль-экв/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Диффузионные и проводящие характеристики мембран

Исследованы диффузионные и проводящие характеристики исходных и модифицированных полианилином катионообменных мембран, а также коммерческих анионообменных образцов в растворах серной кислоты и сульфата никеля. На рис. 3 представлены значения коэффициентов диффузионной проницаемости катионообменных мембран в растворах сульфата никеля и серной кислоты с концентрацией 0.8 моль-экв/л. Для всех образцов диффузионная проницаемость в растворе сульфата никеля выше по сравнению с раствором серной кислоты такой же концентрации. Возможной причиной наблюдаемого эффекта может быть более сильное взаимодействие двухзарядных катионов никеля с фиксированными ионами по сравнению с ионами водорода, что облегчает транспорт сульфат-анионов через мембрану. Сульфат-анионы являются коионами по отношению к катионообменной мембране и лимитируют диффузионный перенос в катионообменных мембранах.

Как видно из рис. 3, модифицирование мембран ПАНИ приводит к снижению диффузионной проницаемости мембран в 7–10 раз в растворе сульфата никеля и в 2–5 раз в растворе серной кислоты. Причем для гомогенной мембраны эффект снижения диффузионной проницаемости более выражен по сравнению с гетерогенной ввиду получения более однородного слоя модификатора на ее поверхности [42, 52]. Эти результаты хорошо согласуются с ранее наблюдаемыми для таких мембран в растворах хлоридов натрия и

кальция [42]. В результате этого диффузионная проницаемость образца МФ-4СК/ПАНИ сопоставима с МК-40/ПАНИ в растворе сульфата никеля, несмотря на то, что диффузионная проницаемость исходной МФ-4СК значительно выше по сравнению с МК-40. Таким образом, можно ожидать, что использование в электродиализе модифицированных образцов будет способствовать подавлению обратной диффузии электролита из камеры концентрирования в камеру обессоливания, и для гомогенной мембраны этот эффект будет более значимым.

Концентрационные зависимости удельной электропроводности катионообменных мембран в растворах серной кислоты и сульфата никеля представлены на рис. 4. Электропроводность всех мембран в растворе серной кислоты значительно выше по сравнению с раствором сульфата никеля из-за более высокой подвижности протона в растворе (в 6.5 раз). Как и в случае диффузионной проницаемости, в результате модифицирования происходит уменьшение электропроводности мембран в 1.5 раза в растворе NiSO_4 и в 2–4 раза в растворе H_2SO_4 , причем для гомогенной мембраны этот эффект также более выражен, чем для гетерогенной.

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости коэффициента диффузионной проницаемости анионообменной мембраны МА-41 в растворах серной кислоты и сульфата никеля. Обе зависимости имеют убывающий характер, что обусловлено наличием двухзарядных ионов. Поскольку мембрана анионообменная, силы электростатического отталкивания между двухзарядным катионом никеля и аминокгруппами мембраны существенно выше по сравнению с катионом водорода. В результате происходит исключение двухзарядных катионов никеля и коэффициент диффузионной проницаемости сульфата никеля на порядок ниже по сравнению с серной кислотой, в отличие от катионообменных мембран, где более высокие значения закономерно имеют коэффициент диффузионной проницаемости сульфата никеля (рис. 3). В случае электродиализного разделения вклад обратной диффузии не очень существенный и главным образом будет отражаться в некотором повышении плотности предельного тока. Однако в случае концентрирования обратная диффузия будет приводить к некоторому снижению концентрации серной кислоты в камере концентрирования за счет ее диффузионного переноса в камеру обессоливания, в то время как для сульфата никеля этот вклад будет существенно ниже. В целом эти представления хорошо согласуются с концепцией трансмембранного переноса катионов через анионообменные мембраны по диффузионному механизму, что уменьшает эффективность разделения компонентов раствора [53–55].

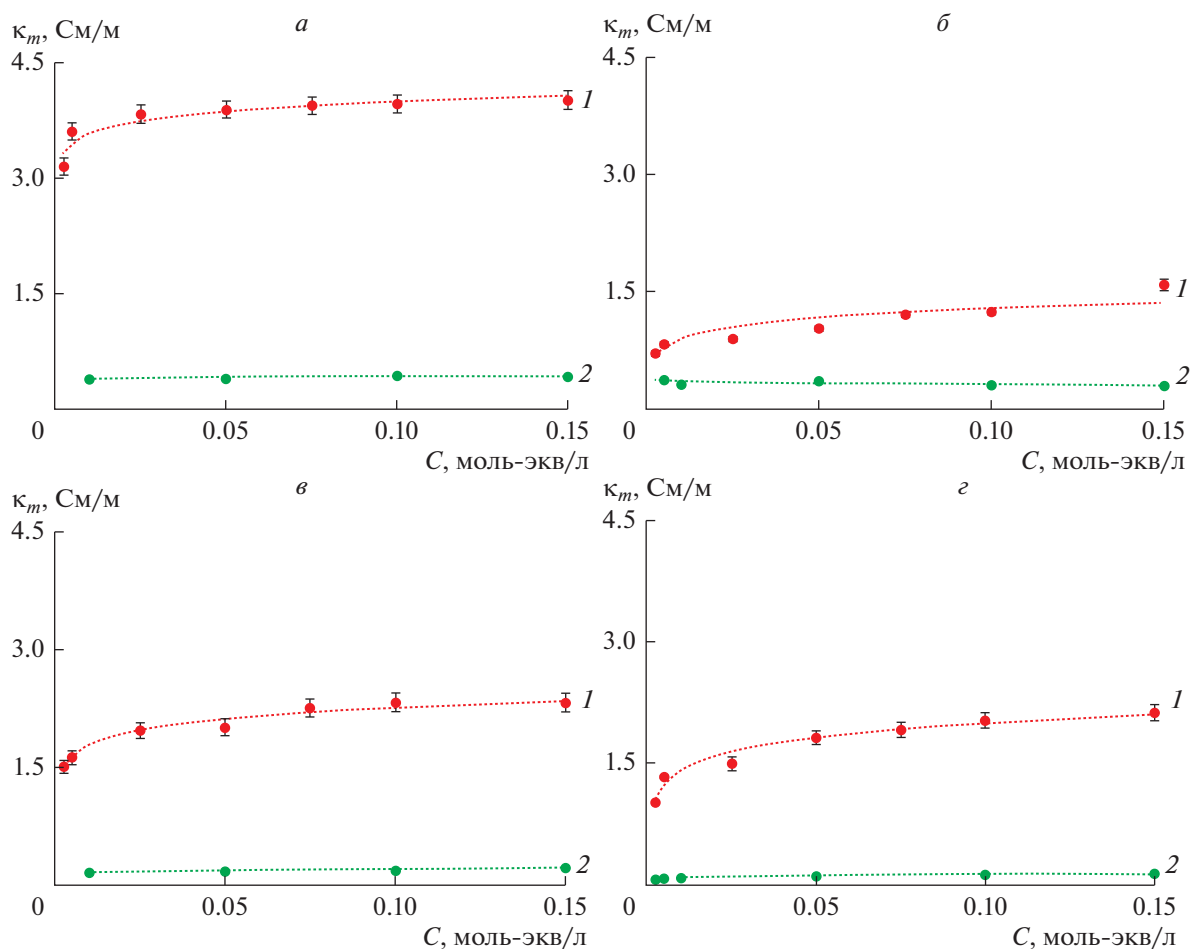


Рис. 4. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК (а), МФ-4СК/ПАНИ (б), МК-40 (в) и МК-40/ПАНИ (г) в растворах серной кислоты (1) и сульфата никеля (2).

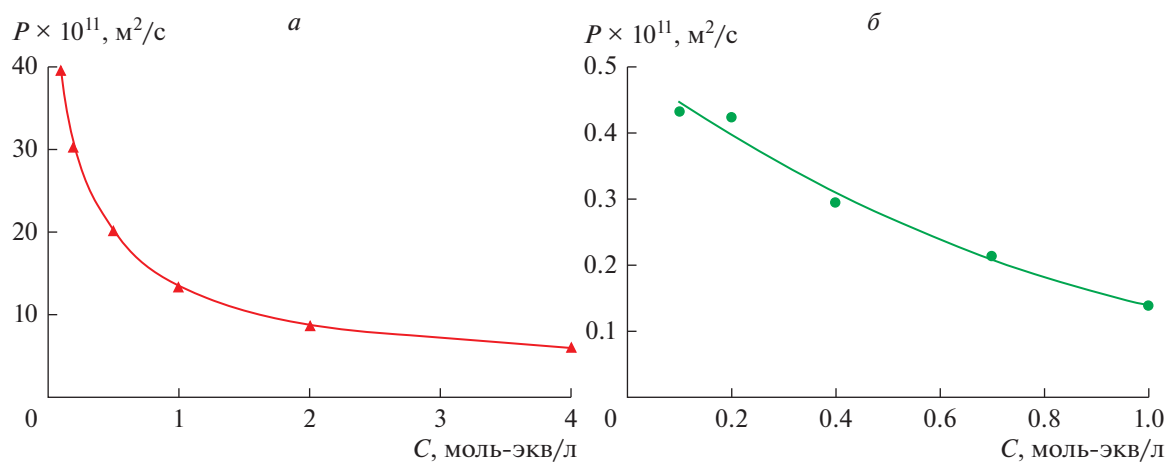


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МА-41 в растворах серной кислоты (а) и сульфата никеля (б).

Таблица 3. Значения транспортно-структурных параметров расширенной трехпроводной модели

Мембрана	κ_{iso} , См/м	f_1	α	a	b	c	d	e
H_2SO_4								
МК-40	2.27	0.84	0.44	0.30	0.68	0.015	0.46	0.54
МФ-4СК	4.03	0.97	0.34	0.072	0.93	1.76×10^{-5}	0.35	0.65
МК-40/ПАНИ	1.97	0.84	0.52	0.26	0.72	0.028	0.51	0.49
МФ-4СК/ПАНИ	1.09	0.82	0.52	0.28	0.69	0.035	0.51	0.49
NiSO_4								
МК-40	0.17	0.84	0.59	0.21	0.74	0.046	0.55	0.46
МФ-4СК	0.42	0.94	0.65	0.08	0.90	0.015	0.60	0.40
МК-40/ПАНИ	0.10	0.77	0.43	0.43	0.54	0.034	0.47	0.53
МФ-4СК/ПАНИ	0.31	—	—	—	—	—	—	—

Значение удельной электропроводности анионообменной мембраны в растворе 0.1 моль-экв/л серной кислоты составило 0.26 См/м, что на 20% выше, чем в растворе сульфата никеля с такой концентрацией эквивалентов. Это связано с более высокой электропроводностью раствора серной кислоты. Однако электропроводность анионообменной мембраны существенно ниже по сравнению с электропроводностью исходных катионообменных мембран МК-40 и МФ-4СК, что обусловлено низкой величиной обменной емкости МА-41 (табл. 1).

*Транспортно-структурные параметры
и селективность катионообменных мембран*

Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в индивидуальных растворах использованы для расчета транспортно-структурных параметров расширенной трехпроводной модели [56, 57]. Согласно данной модели, мембрана может быть представлена как микронеоднородный проводящий материал, состоящий из двух псевдофаз: фазы геля (фаза 1), который включает все компоненты полимерного материала помимо внутреннего равновесного раствора, по свойствам идентичного раствору за пределами мембраны, который выделяется в фазу 2. Каждая псевдофаза характеризуется объемной долей (f_1 и f_2) и проводимостью (κ_{iso} , κ_{sol}). Пространственная ориентация проводящих фаз описывается параметром α , характеризующим их взаимное расположение. В то же время с учетом пространственной ориентации проводящих фаз, ток в мембране может протекать по трем параллельным каналам: только через гель (канал b), только через раствор (канал c) и через последовательное чередование фаз геля и раствора (канал a). Рассчитать удельную электропроводность ионообменного

материала в рамках данной модели можно по формулам:

$$K_m = \frac{aK_d}{e + dK_d} + bK_d + c, \quad (12)$$

$$b = f_1^{1/\alpha}, \quad (13)$$

$$c = f_2^{1/\alpha}, \quad (14)$$

$$a = 1 - f_2^{1/\alpha} - f_1^{1/\alpha}, \quad (15)$$

$$d = 1 - (f - b)/a, \quad (16)$$

$$e = (f - b)/a, \quad (17)$$

где K_m и K_d — электропроводности мембраны и ее гелевой фазы, нормированные на электропроводность раствора: $K_m = \kappa_m/\kappa_{\text{sol}}$, $K_d = \kappa_{\text{iso}}/\kappa_{\text{sol}}$; κ_m , κ_{iso} , κ_{sol} — электропроводность мембраны, ее гелевых участков и внутреннего равновесного раствора соответственно; f_1, f_2 — объемные доли геля и раствора, $f_1 + f_2 = 1$; α — структурный параметр, отражающий взаимное расположение проводящих фаз в мембране: $\alpha = 1$ соответствует параллельному расположению фаз относительно транспортной оси, а $\alpha = -1$ — последовательному; a, b, c — геометрические параметры, характеризующие доли тока, проходящего через смешанный канал с последовательным чередованием фаз ионита и раствора, только через ионит и только через раствор ($a + b + c = 1$); d, e — доли раствора и ионита в смешанном канале ($d + e = 1$).

Рассчитанные значения модельных параметров представлены в табл. 3. Выполнить расчет модельных параметров для образца МФ-4СК/ПАНИ в растворе сульфата никеля не удалось, поскольку концентрационная зависимость имеет убывающий характер. На основании значений изоэлектропроводности мембран в различных растворах можно оценить соотношение подвижностей катионов водорода и никеля в гелевой фа-

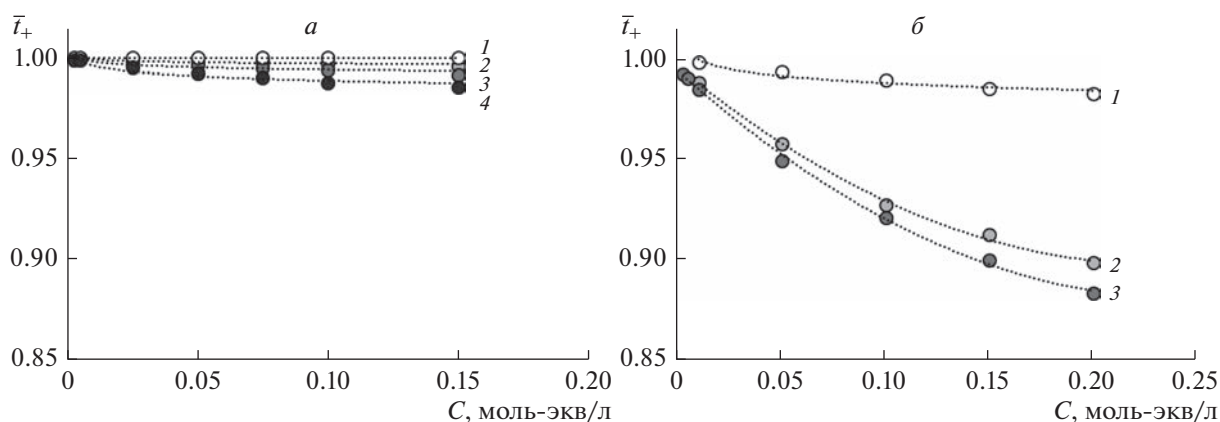


Рис. 6. Концентрационные зависимости чисел переноса катионов в растворах серной кислоты (а) и сульфата никеля (б) в исходных МФ-4СК (1), МК-40 (2) и модифицированных МК 40/ПАНИ (3), МФ-4СК/ПАНИ (4) катионообменных мембранах.

зе мембраны, которые составили 9.6 и 13 для мембран МФ-4СК и МК-40, что значительно превышает соотношение подвижностей этих ионов в растворе.

Природа электролита по-разному влияет на значения модельных параметров для гомогенной и гетерогенной мембран, и единой закономерности в изменении их значений не наблюдается. Во всех случаях величина вклада канала c несколько выше в растворе сульфата никеля по сравнению с серной кислотой.

Для модифицированных образцов величина объемной доли гелевой фазы и переноса по каналу геля (параметр b) ниже, по сравнению с немодифицированными образцами. При этом увеличивается доля раствора в смешанном канале a . Кроме того, в результате модифицирования мембран полианилином наблюдается возрастание параметра c . Исключение составляет образец МК-40/ПАНИ в растворе серной кислоты, для которого значения модельных параметров близки к исходной мембране в указанном растворе.

На основании значений параметра c , соответствующего переносу по каналу раствора, рассчитаны концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в исходных и модифицированных мембранах, которые представлены на рис. 6. Расчет чисел переноса противоионов выполняли в приближении, что транспорт коионов осуществляется только через канал раствора, а гелевая фаза является идеально селективной. Видно, что селективность мембран в растворах сульфата никеля ниже по сравнению с раствором серной кислоты. Это обусловлено, с одной стороны, более высокой подвижностью катиона водорода в растворе по сравнению с катионом никеля. С другой стороны, этот результат согласуется с предположением об облегчении транспорта катионов в мембране из-за взаимодействия двухзарядных ка-

тионов никеля с фиксированными группами, сделанном на основе результатов диффузионных исследований. Можно предположить, что при электродиализе смешанного раствора, содержащего катионы водорода и никеля, ионы никеля будут задерживаться мембраной, в то время как поток катионов водорода будет практически неизменным. В результате модифицирования происходит незначительное снижение селективности мембран, обусловленное появлением положительно заряженных цепей ПАНИ.

Конкурентный перенос ионов серной кислоты и сульфата никеля через исходные и модифицированные ионообменные мембраны в процессе электродиализного разделения

Было изучено электродиализное разделение компонентов раствора, содержащего серую кислоту и сульфат никеля, с исходными мембранами МК-40 и МФ-4СК. Поскольку в качестве анионообменной мембраны во всех случаях использовалась мембрана МА-41, все изменения характеристик процесса электродиализа будут обусловлены катионообменной мембраной. В ходе опытов были получены кинетические кривые изменения концентрации компонентов раствора на входе в КО и КК электродиализного аппарата (рис. 7). Концентрация ионов H^+ и Ni^{2+} на входе в камеры электродиализатора изменяется с постоянной скоростью, при этом соблюдается материальный баланс ионов между КО и КК (увеличение концентрации ионов на входе КК равно их убыли на входе КО).

На основании полученных кинетических зависимостей были рассчитаны выходы по току по отдельным катионам ($\eta_{Ni^{2+}}$ и η_{H^+}) (рис. 8). Анализ представленных данных показывает, что суммарный выход по току по катионам (η_+) (рис. 8, кр. 3),

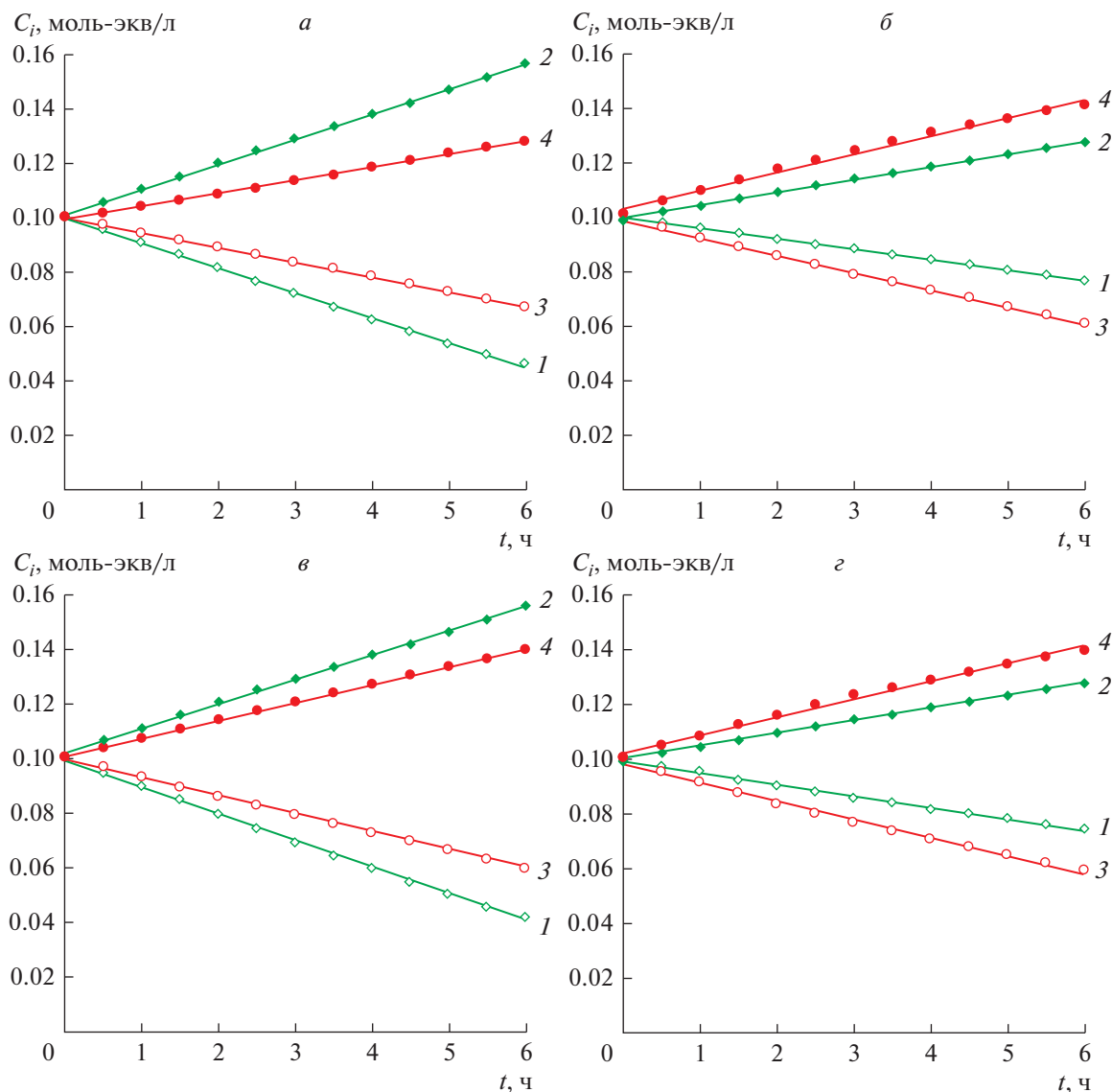


Рис. 7. Кинетические кривые изменения концентрации ионов Ni^{2+} (1, 2) и H^+ (3, 4) при электродиализном разделении на входе в КО (1, 3) и КК (2, 4) с использованием мембран МК-40 (а, б) и МФ-4СК (в, г) при $U_{\text{п.к}}$ 0.74 (а, в) и 6 В (б, г).

во всем диапазоне напряжений меньше единицы. Этот эффект объясняется тем, что часть катионов водорода, перенесенная в камеру концентрирования, продолжая движение в сторону отрицательно заряженного электрода, способна переноситься через анионообменные мембраны, попадая вновь в камеру обессоливания. При этом эффективное число переноса катионов водорода через катионообменную мембрану (выход по току) будет ниже фактического и тогда $\eta_{\text{H}^+} + \eta_{\text{Ni}^{2+}} < 1$.

Для исходных катионообменных мембран при низких напряжениях выход по току по катионам никеля больше, чем выход по току по катионам водорода (рис. 8), несмотря на более высокую подвижность последних в растворе. Это согласуется

с селективностью катионообменных мембран по отношению к полизарядным катионам по сравнению с однозарядными. Так при самом низком значении $U_{\text{п.к}}$ эта разница составляет 44% для мембран МК-40 и 29% для МФ-4СК. Однако с ростом напряжения происходит уменьшение значения $\eta_{\text{Ni}^{2+}}$ вследствие уменьшения концентрации ионов никеля у поверхности катионообменных мембран в обедненном диффузионном слое. До значения $U_{\text{п.к}} = 1.5$ В перенос сульфата никеля преобладает над переносом серной кислоты. При значении $U_{\text{п.к}}$, равном 2 В, выходы по току по обоим катионам становятся одинаковыми. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к росту переноса катионов водорода, которые обладают

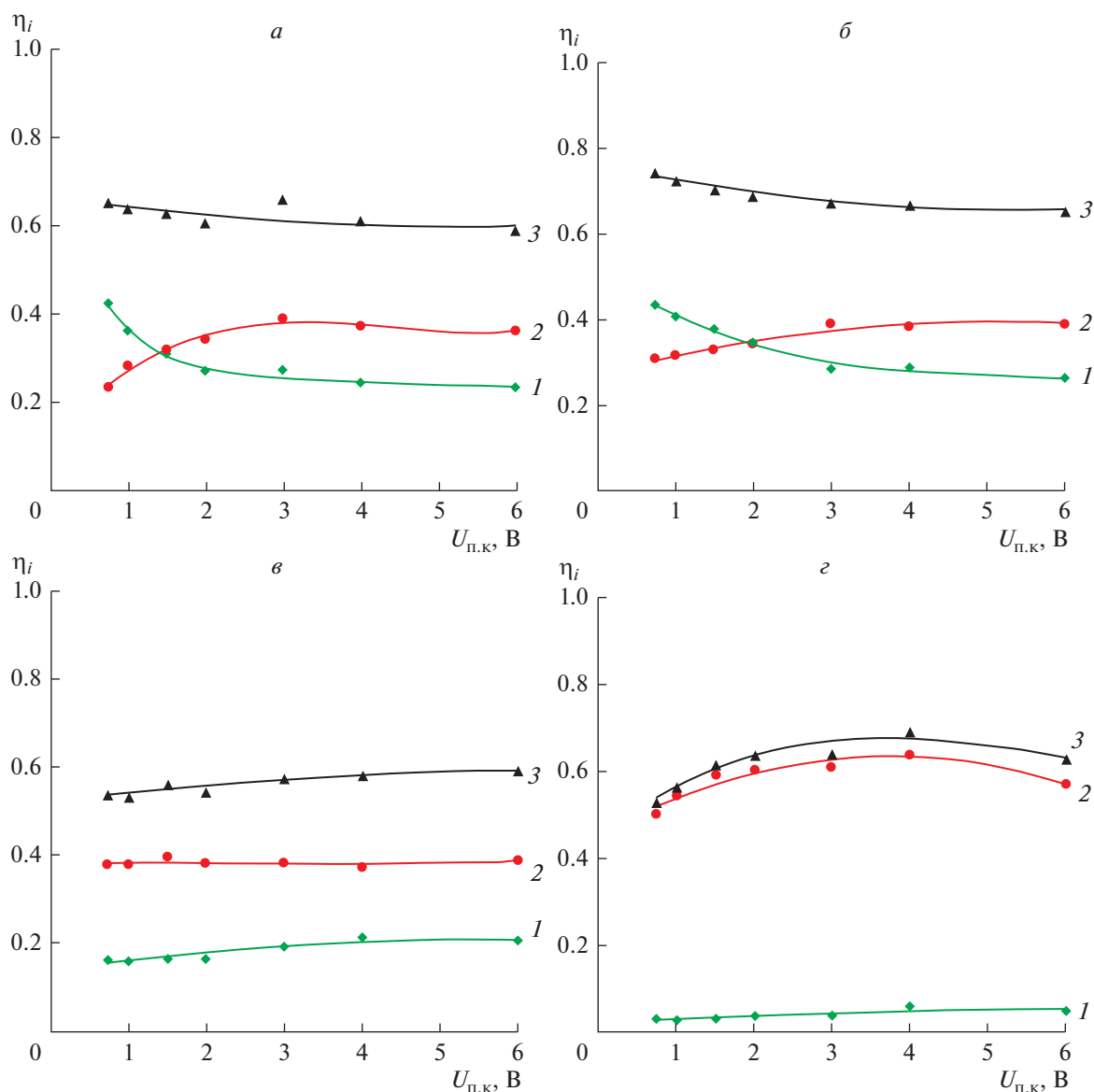


Рис. 8. Зависимости выходов по току по катионам Ni^{2+} (1), H^+ (2) и суммарного выхода по току $\text{H}^+ + \text{Ni}^{2+}$ (3) от $U_{п.к}$ в процессе электродиализного разделения с использованием мембран МК-40 (а), МФ-4СК (б), МК-40/ПАНИ (в) и МФ-4СК/ПАНИ (г).

большой подвижностью, и величина η_{H^+} превышает $\eta_{\text{Ni}^{2+}}$. При $U_{п.к}$ равном 3 В значения выхода по току для обоих ионов практически не меняются и выходят на плато для обеих катионообменных мембран (рис. 8).

Появление слоя ПАНИ на поверхности катионообменных мембран приводит к снижению $\eta_{\text{Ni}^{2+}}$ за счет их электростатического отталкивания положительно заряженным модификатором. При этом закономерно увеличивается выход по току по катионам водорода (рис. 8). Во всей области использованных напряжений выход по току по ионам никеля остается существенно ниже по

сравнению с выходом по току по ионам водорода в отличие от результатов, полученных с исходными мембранами. В случае гетерогенной мембраны МК-40/ПАНИ величины $\eta_{\text{Ni}^{2+}}$ во всей исследованной области напряжений находятся в диапазоне 0.16–0.23, что соответствует значениям для исходной мембраны МК-40 в области значений напряжения больше 4 В на парную камеру. В целом нанесение слоя ПАНИ на поверхность гетерогенной мембраны МК-40 позволяет снизить выход по току ионов никеля в 2.5–1.2 раза, что недостаточно для эффективного разделения этих электролитов.

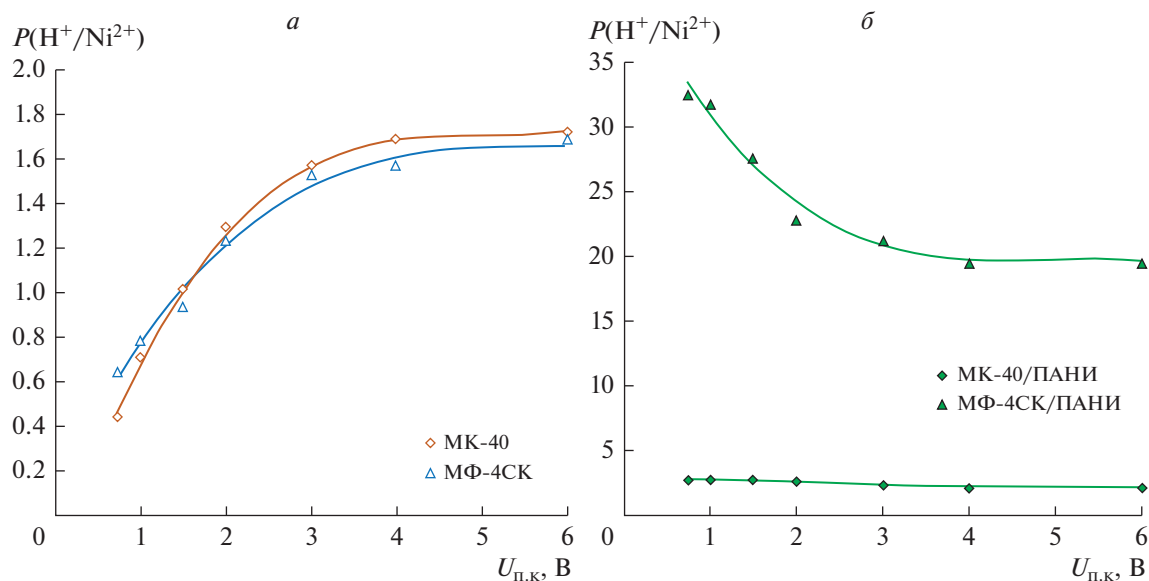


Рис. 9. Зависимость коэффициента избирательной проницаемости от напряжения на парной камере электродиализатора с исходными (а) и модифицированными (б) мембранами.

При электродиализном разделении с использованием модифицированной гомогенной мембраны выход по току катионов никеля, по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК, снижается в 15–5 раз в зависимости от приложенного напряжения. Максимальное значение $\eta_{Ni^{2+}}$ составляет 0.06 для МФ-4СК/ПАНИ, в то время как для МФ-4СК оно равно 0.43 (рис. 8г). Значение η_{H^+} для модифицированной мембраны слабо зависит от напряжения (рис. 8г) однако величина η_{H^+} находится в диапазоне 0.51–0.64, что примерно на 60% выше по сравнению со значениями, характерными для исходной мембраны (рис. 8б).

Коэффициент избирательной проницаемости для исходных мембран (рис. 9) увеличивается со значения 0.5–0.6 до 1.5–1.6 с увеличением значения $U_{п.к.}$ с 0.7 до 3 В. То есть при низких значениях напряжения (до 1 В) наблюдается селективный перенос сульфата никеля. Дальнейшее увеличение $U_{п.к.}$ до 3–6 В приводит к тому, что значения величины $P(H^+/Ni^{2+})$ для исходных катионообменных мембран перестают изменяться и зависимость выходит на плато рис. 9, как и в случае выходов по току. Это свидетельствует о наступлении сначала предельного, а затем и сверхпредельного состояния, когда процесс разделения ионов не зависит от величины приложенного напряжения, а определяется разницей коэффициентов диффузии электролитов в примембранном слое раствора [26, 58].

Величины коэффициентов избирательной проницаемости для мембраны МК-40/ПАНИ уменьшаются от 2.79 до 2.13 в исследованной об-

ласти напряжений. Это подтверждает невозможность эффективного разделения серной кислоты и сульфата никеля (рис. 9б). Наилучшее разделение катионов Ni^{2+} и H^+ достигается с использованием гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ при минимальном напряжении 0.74 В, где значение $P(H^+/Ni^{2+})$ составляет 32.5. По мере увеличения $U_{п.к.}$ коэффициент избирательной проницаемости уменьшается и имеет значение около 20 при 3–6 В. Таким образом, использование мембраны МФ-4СК/ПАНИ, позволяет обеспечить селективный перенос ионов водорода во всем диапазоне рабочих напряжений.

Причиной разной степени влияния модификатора на свойства мембран являются различия в микроструктуре их поверхности. Так на поверхности мембраны МФ-4СК, которая представляет собой сплошную среду ионообменного материала, образуются сплошной слой ПАНИ, препятствующий переносу двухзарядного катиона Ni^{2+} . В то время как на поверхности гетерогенной мембраны, которая содержит включения инертного связующего, ПАНИ образуется главным образом на зернах катионообменной смолы [48].

На рис. 10 представлены затраты электроэнергии при проведении электродиализного разделения с исходными и модифицированными мембранами. Анализ данных показывает, что несмотря на нанесение барьерного слоя ПАНИ, который приводит к уменьшению удельной электропроводности мембран, энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества для модифицированных мембран не увеличились по сравнению с исходными.

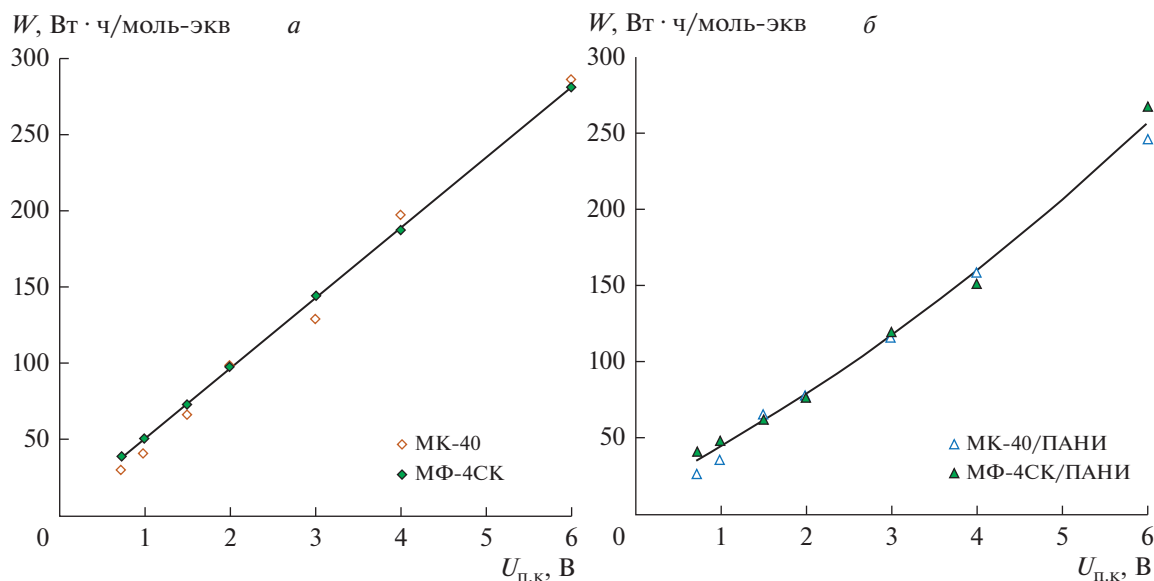


Рис. 10. Энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества в процессе электродиализного разделения с использованием гетерогенных (а) и гомогенных (б) катионообменных мембран.

Таким образом, слой ПАНИ, нанесенный на поверхность катионообменных мембран, способен удерживать двухзарядные ионы при электродиализном разделении кислоты и ее соли. Наибольший барьерный эффект достигается при использовании модифицированных гомогенных мембран, что связано с особенностями их структуры и образования на их поверхности сплошного слоя модификатора.

Предельное электродиализное концентрирование раствора сульфата никеля и серной кислоты

На рис. 11 представлена зависимость содержания серной кислоты и сульфата никеля в концентрате, полученном в ходе предельного электродиализного концентрирования раствора смеси 0.1 моль-экв/л серной кислоты и 0.1 моль-экв/л сульфата никеля с использованием исходных и модифицированных ПАНИ мембран МК-40 и МФ-4СК от плотности приложенного тока. Применение гетерогенных мембран МК-40 позволяет получить концентрат с суммарным содержанием H_2SO_4 и NiSO_4 2.9–4.6 моль-экв/л (рис. 11а). Суммарное содержание веществ в КК, получаемое с применением мембран МФ-4СК, существенно ниже и находится в диапазоне 1.6–2.9 моль-экв/л (рис. 11б).

При этом как для случая с гетерогенными, так и для случая с гомогенными мембранами в основном в КК переносится сульфат никеля (рис. 11а, 11б, кр. 1). Его концентрация в КК слабо зависит от плотности тока, и среднее значение $C_{\text{NiSO}_4}^{\text{КК}}$ составляет 2.5 при использовании МК-40 и 1.6 моль-

экв/л при использовании мембраны МФ-4СК. Содержание серной кислоты в КК зависит от плотности приложенного тока и увеличивается примерно в 5 раз для обеих мембран с увеличением значения i от 0.5 до 5 А/дм^2 (рис. 11а, 11б, кр. 2). При этом отношение концентрации сульфата никеля к серной кислоте в КК составляет 4.3–1.2 для МК-40 (рис. 11а) и 3.9–1.1 для МФ-4СК (рис. 11б) в исследованном диапазоне плотностей токов.

Применение в процессе предельного электродиализного концентрирования гомогенных мембран, поверхностно модифицированных слоем ПАНИ, позволяет увеличить содержание кислоты в получаемом концентрате в среднем в 2 раза по сравнению с концентрированием с применением исходных мембран, рис. 11г. При этом содержание сульфата никеля в КК снижается с 2.4 до 0.12 моль-экв/л по сравнению с исходной мембраной (рис. 11в, 11г, кр. 1). Для гетерогенных мембран МК-40/ПАНИ эффект уменьшения концентрации сульфата никеля по сравнению с исходной мембраной наблюдается только при низких плотностях тока (рис. 11а, 11б, кр. 1).

На основании данных о значениях концентраций веществ были рассчитаны выходы по току по серной кислоте и сульфату никеля для исходных и модифицированных мембран в процессе электродиализного концентрирования рис. 12. Величины η_{NiSO_4} и $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ при использовании исходных мембран МК-40 и МФ-4СК имеют близкие значения. При этом в случае мембраны МФ-4СК концентрация веществ, получаемая в КК ниже в 1.5 раза по сравнению с МК-40. Это может быть

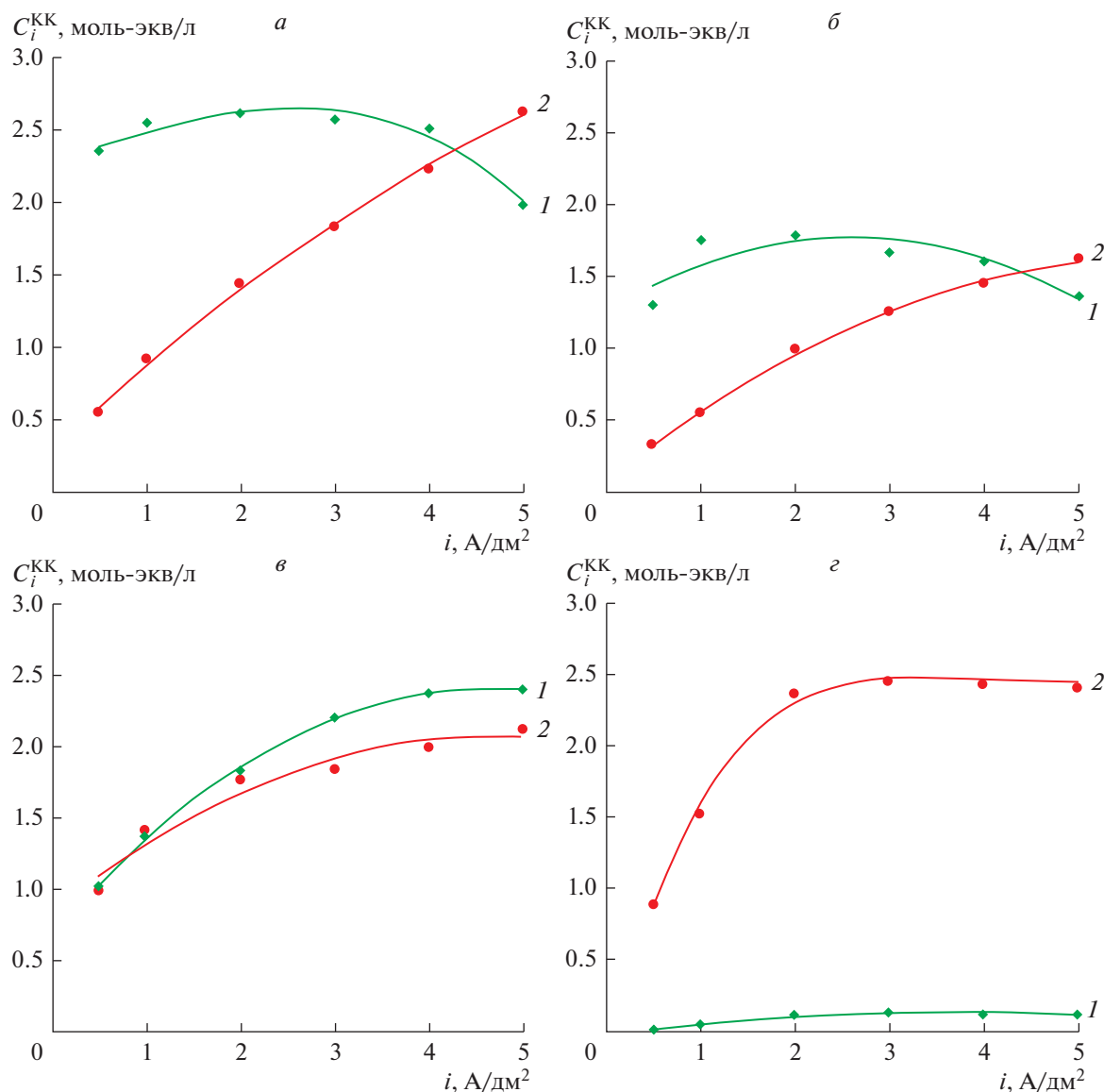


Рис. 11. Содержание сульфата никеля (1) и серной кислоты (2) в концентрате, получаемом с использованием мембран МК-40 (а), МФ-4СК (б), МК-40/ПАНИ (в) и МФ-4СК/ПАНИ (г).

обусловлено более высокими значениями диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК по сравнению с МК-40, что приводит к большему потоку обратной диффузии электролитов из КК в КО. Кроме того, возможен и более значительный поток воды в КК в случае гомогенных мембран.

Величины η_{NiSO_4} для обеих исходных мембран уменьшаются с ростом плотности тока. При этом при плотности тока до 3 А/дм² наблюдается преимущественный перенос в КК сульфата никеля, при $i = 4$ А/дм² значения η_{NiSO_4} и $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ становятся одинаковыми, а дальнейшее увеличение плотности тока приводит к некоторому увеличению $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ по сравнению с η_{NiSO_4} , которое не превышает 15% (рис. 12а, 12б).

Сравнение выходов по току по серной кислоте для модифицированных (рис. 12в, 12г) и исходных (рис. 12а, 12б) мембран показывает, что наблюдается уменьшение величины $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ во всем диапазоне плотностей тока, что должно приводить к возрастанию энергозатрат. При этом $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ для мембраны МК-40/ПАНИ практически не зависит от плотности тока, в то время как для МФ-4СК/ПАНИ наблюдается увеличение значения $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в 1.5 раза (рис. 12в, 12г). Величина η_{NiSO_4} уменьшается в среднем в 1.5 раза для мембраны МК-40/ПАНИ и в 58 раз для МФ-4СК/ПАНИ по сравнению с соответствующими значениями для исходных мембран. Это приводит к тому, что суммарный выход по току в случае МФ-4СК/ПАНИ

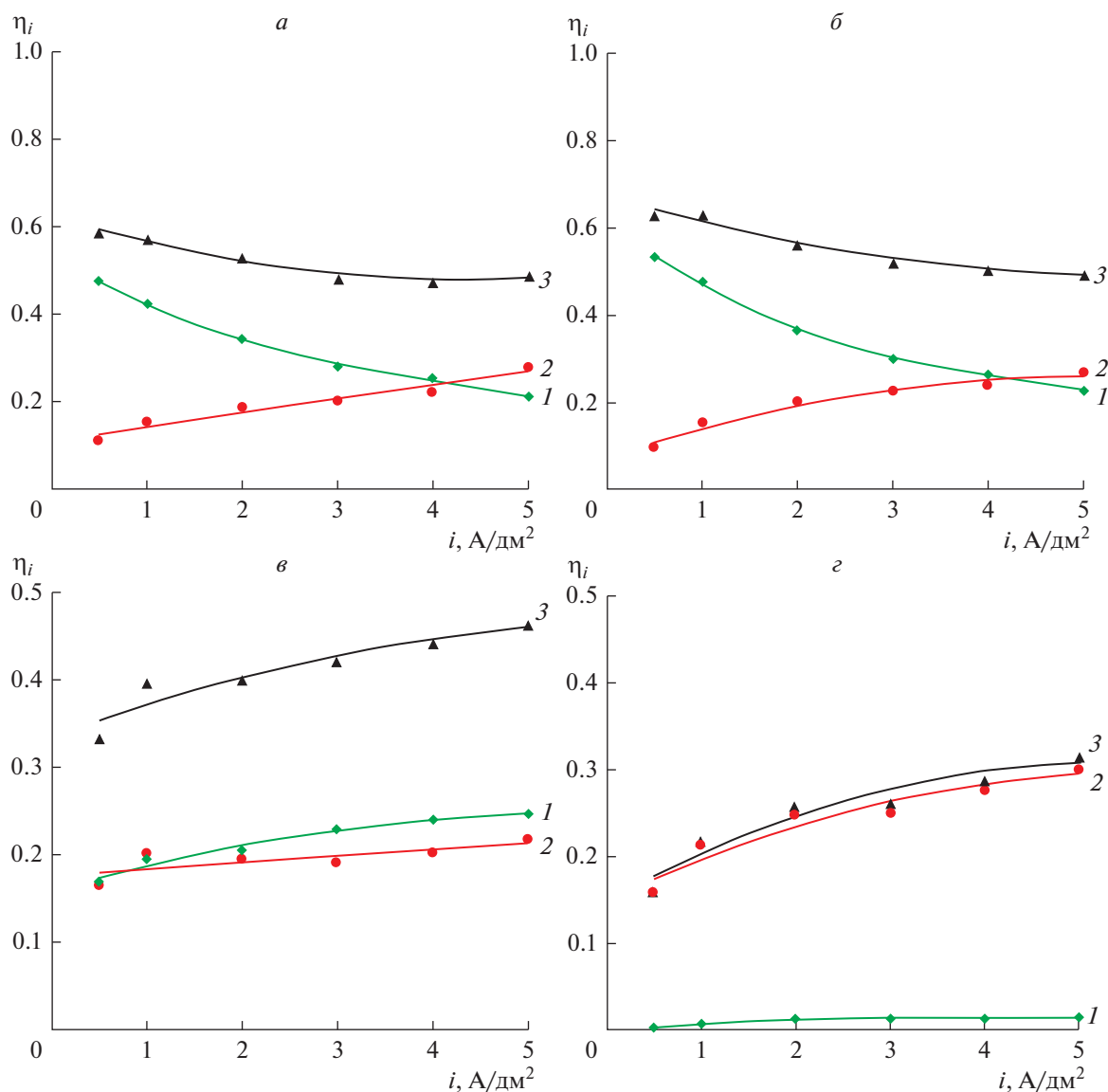


Рис. 12. Зависимости выходов по току по веществам: 1 – NiSO_4 , 2 – H_2SO_4 и 3 – суммарного выхода по току H_2SO_4 + NiSO_4 от плотности приложенного тока в процессе предельного электродиализного концентрирования, с использованием мембран МК-40 (а), МФ-4СК (б), МК-40/ПАНИ (в) и МФ-4СК/ПАНИ (г).

определяется выходом по току по серной кислоте, в то время как сульфат никеля практически не переносится в КК.

Для оценки вклада осмотического и электроосмотического потоков воды в процесс концен-

трирования использовали уравнения (1) и (2). Полученные результаты представлены в табл. 4. Поток воды в случае концентрирования с использованием гомогенной мембраны МФ-4СК в 1.6 раз больше, чем при использовании гетеро-

Таблица 4. Результаты расчета коэффициента осмотической проницаемости и числа переноса воды для различных мембранных пар

Мембранная пара	МК-40/МА-41	(МК-40/ПАНИ)/МА-41	МФ-4СК/МА-41	(МФ-4СК/ПАНИ)/МА-41
$P_w, 10^{-6} \text{ м/с}$	1.4	1.4	3.4	2.6
$\bar{t}_w$	2.1	2.2	3.4	2.0

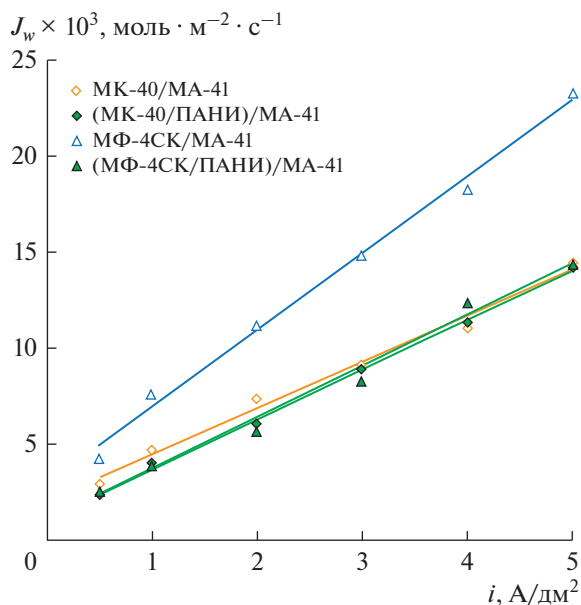


Рис. 13. Плотность потока воды при электродиализном концентрировании с использованием мембранных пар, состоящих из промышленных и модифицированных мембран.

генных мембран, что согласуется с результатами независимых исследований электроосмотической проницаемости [35, 59].

Обнаружено, что как для гетерогенных, так и для гомогенных мембран электроосмотический поток в 1.6–3.7 раза больше, чем осмотический в исследованном диапазоне плотностей токов. Полу-

ченные результаты о преимущественном переносе растворителя по электроосмотическому механизму в гидратных оболочках ионов хорошо согласуются с известными литературными данными [29–32]. Модифицирование гомогенных мембран ПАНИ приводит к снижению потока растворителя в 1.74 раза. Коэффициент осмотической проницаемости уменьшается при этом на 23%, а электроосмотическое число переноса воды – на 40%. При этом отношение потоков $J_w^o/J_w^e = 1.66$, тогда как в случае гетерогенных мембран модифицирование ПАНИ практически не оказывает влияния на перенос воды, рис. 13 и табл. 4.

Для оценки эффективности разделения был рассчитан коэффициент избирательной проницаемости для каждой мембраны (рис. 14). Анализ данных показывает, что использование коммерческих мембран МК-40 и МФ-4СК позволяет получить в КК преимущественно раствор сульфата никеля при низких плотностях тока (до 3 А/дм²). Однако с ростом плотности тока коэффициент избирательной проницаемости возрастает симбатно изменению выходам по току, и при плотности тока 4 А/дм² происходит изменение соотношения компонентов в растворе КК.

Модифицирование катионообменных мембран положительно заряженным слоем ПАНИ позволяет задержать двухзарядный катион никеля и увеличить значение $P(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4)$ (рис. 14). Более глубокое разделение компонентов смеси достигается в случае использования гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ, где коэффициент избирательной проницаемости составляет 39–19 в зависимо-

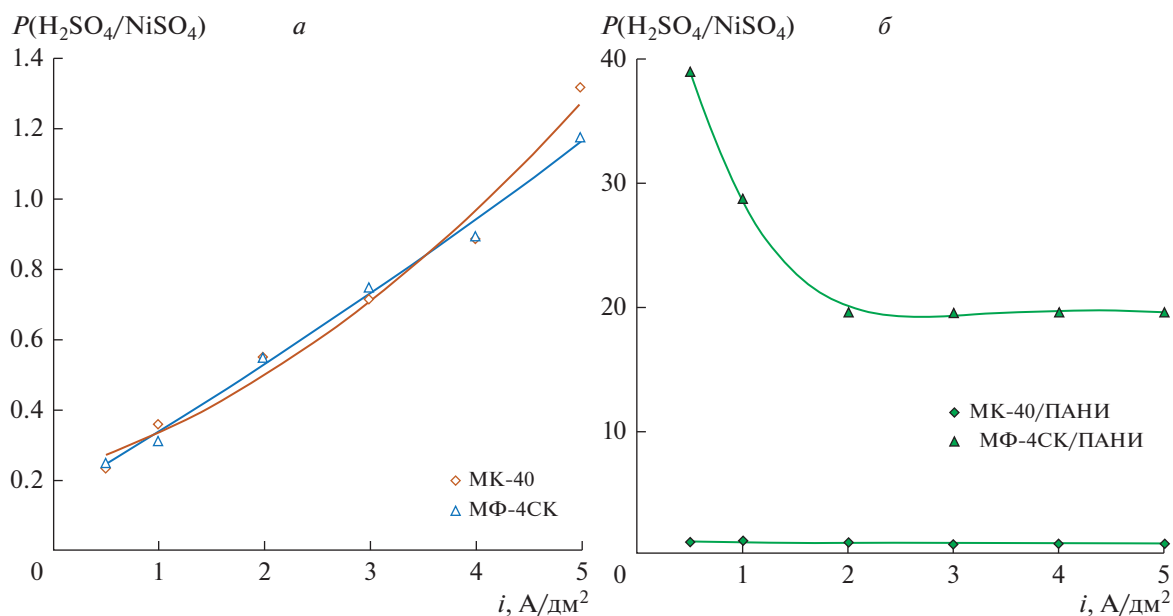


Рис. 14. Зависимость коэффициента избирательной проницаемости процесса предельного электродиализного концентрирования с применением исходных (а) и модифицированных (б) мембран от плотности приложенного тока.

Таблица 5. Значения энергозатрат (W , Вт · ч/моль-экв) и степени концентрирования (Y_i) в процессе электродиализного концентрирования для исходных и модифицированных мембран

Мембрана	i , А/дм ²	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
МК-40	W	34	46	70	97	125	344
	Y_i H_2SO_4	5.5	9.2	14.4	18.3	22.2	26.2
	$NiSO_4$	23.5	25.5	26.2	25.7	25.1	19.9
МК-40/ПАНИ	W	59	80	127	161	179	227
	Y_i H_2SO_4	9.9	14.1	17.5	18.3	19.9	21.1
	$NiSO_4$	10.2	13.7	18.3	22.0	23.6	24.0
МФ-4СК	W	39	41	67	99	154	246
	Y_i H_2SO_4	3.3	5.5	9.9	12.6	14.5	16.2
	$NiSO_4$	13.0	17.5	17.9	16.8	16.1	13.7
МФ-4СК/ПАНИ	W	124	125	178	507	662	799
	Y_i H_2SO_4	8.8	15.2	23.7	24.5	24.2	24.0
	$NiSO_4$	0.2	0.5	1.2	1.3	1.2	1.2

сти от плотности тока. При применении мембраны МК-40/ПАНИ значение $P(H_2SO_4/NiSO_4)$ находится в диапазоне 1.03–0.83, а суммарная концентрация веществ в КК составляет 2.0–4.5 моль-экв/л. Таким образом, использование гетерогенных модифицированных мембран позволяет сконцентрировать исходный раствор в соотношении $C_{H_2SO_4}^{KK}/C_{NiSO_4}^{KK} \approx 1$ во всем диапазоне плотностей тока.

Ранее в работе [42] было выполнено изучение конкурентного переноса в растворах $HCl/CaCl_2$ и $NaCl/CaCl_2$ с аналогичными мембранами. Было обнаружено, что более сильное торможение переноса катионов кальция происходит в случае $HCl/CaCl_2$. При этом, также как в данной работе, эффективное электродиализное разделение ионов кальция и водорода происходит во всей области исследованных значений $U_{п.к}$ (от 1 до 8 В). То есть барьерный эффект ПАНИ к переносу двухзарядных ионов проявляется в большей степени в том случае, когда конкурирующим однозарядным ионом является катион водорода. Независимые исследования мембран МФ-СК/ПАНИ и МК-40/ПАНИ показали, что на их вольтамперных характеристиках имеется два перегиба, первый из которых наступает при низких значениях падения напряжения на мембране (до 0.1–0.2 В) и соответствует обеднению внутренней границы мембрана/слой ПАНИ, затем наступает классическое для ионообменных мембран предельное состояние, связанное с развитием концентрационной поляризации и обеднением диффузионного слоя [48, 60, 61]. При этом наступление первого “квазипредельного” состояния сопровождается началом каталитической диссоциации воды на

биполярных контактах катионообменной исходной мембраны и анионообменного ПАНИ. Можно предположить, что основной причиной сильного торможения двухзарядных ионов при их конкурентном переносе с катионами водорода является именно реакция диссоциации воды на межфазной границе. В этом случае к потоку катионов водорода из раствора добавляется поток, образующийся внутри мембраны, а общая высокая концентрация катионов водорода обеспечивает протонированное состояние ПАНИ и соответственно дальнейшую диссоциацию воды.

Для процесса электродиализного концентрирования были рассчитаны энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества (табл. 5). Как и ожидалось, модифицирование обоих типов катионообменных мембран ПАНИ приводит к увеличению энергозатрат. Однако более существенно этот эффект проявляется в случае гомогенной мембраны МФ-4СК. Это связано в том числе с более существенным уменьшением удельной электропроводности гомогенных мембран в результате их модифицирования.

Сопоставление величин энергозатрат и достигаемых в процессе электродиализа концентраций серной кислоты и сульфата никеля позволяет определить оптимальный режим проведения процесса: 2 А/дм² с в случае мембран МФ-4СК/ПАНИ, при котором энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества равны 180 Вт · ч/моль-экв. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к существенному увеличению энергозатрат, при этом содержание серной кислоты в КК и величина $\eta_{H_2SO_4}$ практически не изменяется (рис. 11г и рис. 12э).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе промышленных катионообменных гетерогенных мембран МК-40 и гомогенных мембран МФ-4СК в условиях электродиализа получены поверхностно модифицированные катионообменные материалы методом окислительной полимеризации анилина *in situ*. Изучены проводящие и диффузионные характеристики исходных и модифицированных мембран в растворах серной кислоты и сульфата никеля. Показано, что модифицирование мембран полианилином приводит к снижению их удельной электропроводности и диффузионной проницаемости при сохранении высокой селективности. При этом эффект более выражен для гомогенных мембран, что обусловлено особенностями распределения модификатора по их поверхности. Обнаружено, что диффузионная проницаемость всех катионообменных мембран выше в растворах сульфата никеля, по сравнению с растворами серной кислоты, тогда как для анионообменных мембран обнаружена обратная зависимость.

Полученные материалы применены для электродиализной переработки раствора, содержащего смесь серной кислоты и сульфата никеля в одинаковой концентрации 0.05 моль/л. В качестве анионообменной мембраны во всех случаях использована гетерогенная промышленная мембрана МА-41, что позволило выявить влияние природы катионообменных мембран на параметры процессов разделения и концентрирования. В ходе электродиализного разделения сульфата никеля и серной кислоты с исходными сульфокатионитовыми мембранами при низких значениях напряжения наблюдается селективный перенос сульфата никеля. Однако с увеличением рабочего напряжения происходит сначала полная потеря селективности к ионам никеля ($P(H^+/Ni^{2+}) = 1$) при 1.5 В на парную камеру, а затем увеличение селективного переноса кислоты с выходом значения $P(H^+/Ni^{2+})$ на плато в сверхпредельном токовом режиме.

Оценка значений коэффициента избирательной проницаемости показывает, что проведение электродиализа с катионообменными мембранами, модифицированными слоем ПАНИ, позволяет селективно извлекать из смеси серную кислоту. При этом процесс разделения наиболее эффективно проводить с использованием мембран МФ-4СК/ПАНИ при низких значениях напряжения, 0.74 В на парную камеру, когда коэффициент избирательной проницаемости максимален и составляет 32.5. С ростом напряжения селективность процесса разделения снижается и значение $P(H^+/Ni^{2+})$ с наступлением предельного состояния выходит на плато.

Изучено предельное концентрирование с исходными и модифицированными катионообменными мембранами и показано, что применение исходных и модифицированных полианилином гетерогенных мембран МК-40 позволяет эффективно концентрировать раствор, содержащий сульфат никеля и серную кислоту (степень концентрирования достигает 26). Применение мембран МК-40 при плотностях тока до 4 А/дм² позволяет концентрировать преимущественно сульфат никеля. Применение модифицированных мембран МК-40/ПАНИ позволяет получить концентрат с примерно равным содержанием серной кислоты и сульфата никеля во всем диапазоне исследуемых плотностей тока, что может иметь практическое применение. Использование гомогенных мембран МФ-4СК позволяет увеличить концентрацию исходного раствора в 30 раз с наименьшими энергозатратами. Ограничением в использовании данных мембран является высокий поток растворителя, который приводит к разбавлению концентрата. Применение модифицированных мембран МФ-4СК/ПАНИ позволяют с высокой эффективностью извлечь из смеси серную кислоту ($C_{H_2SO_4}^{KK}/C_{NiSO_4}^{KK} = 20.8$) с одновременным ее концентрированием от 0.1 до 2.5 моль-экв/л.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-38-20069 мол_а_вед.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Под ред. Петрова Е.И., Тетеньки Д.Д. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2020 году: государственный доклад // М.: ФГБУ "ВИМС". 2021. С. 572. <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Files/File/7992.pdf>. Дата обращения: 05.03.2023.
2. Abidli A., Huang Y., Ben Rejeb Z. et al. // Chemosphere. 2022. V. 292. № 133102.
3. Rajoria S., Vashishtha M., Sangal V.K. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2022. V. 29. P. 72196.
4. Rawat A., Srivastava A., Bhatnagar A., Gupta A.K. // J. Cleaner Production. 2023. V. 383. № 135382.
5. Yu X., Hou Y., Ren X. et al. // J. Water Proc. Engin. 2022. V. 46. № 102577.
6. Li S., Dai M., Ali I. et al. // Process Safety and Environmental Protection. 2023. V. 172. P. 417.
7. Li C., Dai G., Liu R. et al. // Sep. Purif. Tech. 2023. V. 306. № 122559.
8. Cassayre L., Guzhov B., Zielinski M., Biscans B. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022. V. 170. № 112983.

9. Yan K., Huang P., Xia M. et al. // Sep. Purif. Tech. 2022. V. 295. № 121283.
10. Shaposhnik V.A., Kesore K. // J. Memb. Sci. 1997. V. 136. P. 35.
11. Xu T. // J. Memb. Sci. 2005. V. 263. P. 1.
12. Campione A., Gurreri L., Ciofalo M. et al. // Desalination. 2018. V. 434. P. 121.
13. Benvenuti T., Rodrigues M.A.S., Bernardes A.M., Zopas-Ferreira J. // J. Cleaner Production. 2017. V. 155. P. 130.
14. Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotsky V. et al. // Sep. Purif. Tech. 2017. V. 189. P. 74.
15. Achoh A., Petriev I., Melnikov S. // Membranes. 2021. V. 11. № 980.
16. Sedighi M., Usefi M.M.B., Ismail A.F., Ghasemi M. // Desalination. 2023. V. 549. № 116319.
17. Reig M., Valderrama C., Gibert O., Cortina J.L. // Desalination. 2016. V. 399. P. 88.
18. Ahmad M., Ahmed M., Hussain S. et al. // Desalination. 2023. V. 545. № 116159.
19. Golubenko D.V., Manin A.D., Wang Y., Xu T., Yaroslavtsev A.B. // Desalination. 2022. V. 531. № 115719.
20. Zhang S., Wang S., Guo Z. et al. // Sep. Purif. Tech. 2022. V. 300. № 121926.
21. Wang W., Hong G., Zhang Y. et al. // J. Memb. Sci. 2023. V. 675. № 121534.
22. Yan J., Wang H., Yan H. et al. // Desalination. 2023. V. 554. № 116513.
23. Stenina I.A., Yurova P.A., Novak L. et al. // Colloid. Polym. Sci. 2021. V. 299. P. 719–728.
24. Stenina I., Yurova P., Achoh A. et al. // Polymers (Basel). 2023. V. 15. № 647.
25. Zhang W., Miao M., Pan J. // Desalination. 2017. V. 411. P. 28.
26. Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S. // J. Memb. Sci. 2020. V. 608. № 118152.
27. Гребенюк В.Д., Вейсов Б.К., Чеботарева Р.Д. и др. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 916.
28. Gnusin N.P., Demina O.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2006. V. 40. P. 27.
29. Заболоцкий В.И., Демин А.В., Демина О.А. // Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 349.
30. Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В. // Электрохимия. 2011. Т. 46. С. 1044.
31. Заболоцкий В.И., Письменский В.Ф., Демина О.А., Новак Л. // Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 633.
32. Melnikov S.S., Mugtamon O.A., Zabolotsky V.I. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 235. № 116198.
33. Демин А.В., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1140.
34. Назырова Е.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Демина О.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. С. 165.
35. Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeyev S. // J. Memb. Sci. 1994. V. 86. P. 207.
36. Yeager H.L., O'Dell B., Twardowski Z. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 85.
37. Заболоцкий В.И., Шудренко А.А., Гнусин Н.П. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 744.
38. Березина Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В. и др. // Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 1066.
39. Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 1209.
40. Котов В.В., Шапошник В.А. // Коллоидный журн. 1984. Т. 46. № 6. С. 1116.
41. Luo T., Abdu S., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429.
42. Falina I., Loza N., Loza S. et al. // Membranes. 2021. V. 11. № 227.
43. Sata T., Sata T., Yang W. // J. Memb. Sci. 2002. V. 206. P. 31.
44. Farrokhzad H., Darvishmanesh S., Genduso G. et al. // Electrochim. Acta. 2015. V. 158. P. 64.
45. Kumar M., Khan M.A., Alothman A.Z., Siddiqui M.R. // Desalination. 2013. V. 325. P. 95.
46. Reig M., Farrokhzad H., Van der Bruggen B. et al. // Desalination. 2015. V. 375. P. 1.
47. Лоза Н.В., Лоза С.А., Кононенко Н.А. Пат. РФ № 2566415, заявл. 18.07.2014; опубл. 27.10.2015.
48. Andreeva M., Loza N., Kutenko N., Kononenko N. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 101.
49. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
50. Zabolotsky V.I., Pismenskaya N.D., Laktionov E.V., Nikonenko V.V. // Desalination. 1996. V. 107. P. 245.
51. Заболоцкий В.И., Мельников С.С., Демина О.А. // Электрохимия. 2014. Т. 50.
52. Andreeva M.A., Loza N.V., Pis'menskaya N.D. et al. // Membranes. 2020. V. 10. № 145.
53. Li F., Jia Y., He J., Wang M. // J. Cleaner Production. 2021. V. 320. № 128760.
54. Lorrain Y., Pourcelly G., Gavach C. // J. Memb. Sci. 1996. V. 110. P. 181.
55. Liu M., Wang J., Liu J. et al. // Polymer. 2023. V. 268. № 125721.
56. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Кононенко Н.А. и др. // Журн. физической химии. 2009. Т. 83. С. 122.
57. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. С. 83.
58. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М: Наука, 1996. 392 с.
59. Шкирская С.А., Сенчихин И.Н., Кононенко Н.А., Ролдугин В.И. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 89.
60. Лоза Н.В., Долгополов С.В., Кононенко Н.А., Андреева М.А., Коршикова Ю.С. // Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 615.
61. Andreeva M.A., Loza N.V., Pis'menskaya N.D., Damtak L., Larchet C. // Membranes. 2020. V. 10. 145.

Electrodialysis Separation and Selective Concentration of Sulfuric Acid and Nickel Sulfate Mixed Solution Using Membranes Modified by Polyaniline

S. A. Loza¹, N. A. Romanyuk¹, I. V. Falina¹, and N. V. Loza^{1, *}

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

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

The paper discusses the electrodialysis treatment of mixed nickel sulfate and sulfuric acid solution using polyaniline surface-modified cation exchange membranes. The modified membranes are obtained on the basis of industrial cation-exchange MK-40 heterogeneous and MF-4SK homogeneous membranes by in situ oxidative polymerization of aniline under electrodialysis conditions. The conductive and diffusion characteristics of the initial and modified membranes in solutions of sulfuric acid and nickel sulfate are studied. It is shown that the modification of membranes with polyaniline leads to a decrease in their electrical conductivity and diffusion permeability while maintaining high selectivity. The diffusion permeability of cation-exchange membranes is higher in nickel sulfate solutions compared to sulfuric acid one, while an inverse dependence is found for anion-exchange membranes. The competitive transfer of sulfuric acid and nickel sulfate during electrodialysis separation and concentration of their mixture using initial and modified cation-exchange membranes paired with anion-exchange MA-41 membrane are studied. It is shown that the applying a polyaniline layer with positively charged groups on the surface of the MK-40 or MF-4SK cation-exchange membranes suppresses the transport of doubly charged nickel ions both in the separation and concentration modes over the entire range of current densities. The greatest repulsion effect is observed for homogeneous modified membranes, where the selective permeability coefficient $P(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4)$ increases from 0.7–1.7 to 32.5–19.7 depending on the current density. It is established that the use of polyaniline modified cation-exchange membranes permits to concentrate the solution containing 0.1 mol-eq/L (4.9 g/L) H_2SO_4 and 0.1 mol-eq/L (7.7 g/L) NiSO_4 , with simultaneous separation into sulfuric acid with concentration about 2.4 mol-eq/L (120 g/L) and nickel sulfate solutions. The content of nickel sulfate in the concentrate does not exceed 0.13 mol-eq/L (10 g/L).

Keywords: ion-exchange membrane, polyaniline, modification, electrodialysis concentration, selectrodialysis, diffusion permeability, conductivity, selectivity, transport number

УДК 697.499,621.3

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ПРЕДПОДГОТОВКА ВОЛОКНИСТЫХ СИСТЕМ ПРИ СОЗДАНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. Д. В. Терин^а, М. М. Кардаш^{а, *}, Т. А. Тураев^а, Д. В. Айнетдинов^а

^аСаратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

*e-mail: m_kardash@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Предложен оригинальный способ получения катионообменных композиционных гетерогенных мембран при низкотемпературной ионно-плазменной предподготовке волокнистых систем. Мембраны созданы методом поликонденсационного наполнения полимерных композитов, путем синтеза и отверждения сильнокислотного сульфокатионита на поверхности и в структуре новолачной фенолформальдегидной волокнистой системы. Исследовано влияние низкотемпературной ионно-плазменной предподготовки на изменение гидрофильности, капиллярности и структуры гетерогенных катионообменных композиционных материалов Поликон.

Ключевые слова: ионно-плазменная обработка, волокнистая система, полимерный композит, армированная ионообменная мембрана Поликон, новолачное фенолформальдегидное волокно

DOI: 10.31857/S2218117223040065, **EDN:** RTDLSR

ВВЕДЕНИЕ

С началом разработки и применения мембран фактически сложилось новое направление в науке и технике — мембранная технология, которая поставила перед специалистами различного профиля ряд сложных задач: поиск путей формирования мембран с заданным комплексом свойств, разработка технологических процессов получения мембран, исследование свойств гетерогенных мембран, определение взаимосвязи структуры-транспортные свойства, закономерности массо- и электропереноса в них.

Высокая селективность обычно свойственна ионообменным мембранам с высокой электрохимической активностью, низкой гидродинамической, диффузионной и осмотической проницаемостью, т.е. в первую очередь, мембранам регулярной структуры с большим числом сильно ионизированных функциональных групп.

Наибольшее применение в технологии обессоливания вод находят ионообменные мембраны на основе сильно- и слабоионизованных анионитов, и катионитов. Существующие технологии получения волокнистых полимерных композитов по смешевому принципу многостадийны, связаны с применением дорогостоящих растворителей, трудо- и энергоемки, характеризуются значительной экологической напряженностью [1–6].

В последние годы бурно развивается направление формирования ионообменных мембран, основанное на заполнении пор между волокнами инертного наполнителя гомогенным ионообменным материалом. Примерами таких серийно выпускаемых мембран являются анионо- и катионообменные мембраны, производимые Fudjifilm, Netherlands BV; Astom, Japan и др. В том случае, если производителям не удается обеспечить высокую адгезию между ионообменным материалом и армирующими волокнами, на границе этих материалов возникают протяженные макропоры. Их наличие приводит к увеличению диффузионной проницаемости и фаулинга, а также к снижению селективности мембран [7–9]. Эти и другие возникающие противоречия возможно нивелировать, в том числе предварительной обработкой армирующих волокон низкотемпературной плазмой.

Перспективность различных методов модификации полимерных материалов с использованием физических и химических воздействий описывается в монографии [10]. В этой работе представлен комплексный подход по исследованию полимерных поверхностей, от фундаментальной теории до практических приложений, что сделало ее незаменимой для всех, кто исследовал подобные материалы в последующие десятилетия. Важность применения плазменной обработки по-

верхностей обсуждена в статье [11], в которой описаны преимущества плазмохимического метода по сравнению с другими, основным достоинством этого метода является возможность использования для модификации широкого ряда как органических, так и неорганических соединений.

В работе [12] показано, что с помощью плазменной низкотемпературной обработки можно получить как более грубую, так и более гладкую поверхность химических и текстильных волокон. Можно изменить не только морфологию поверхности, но и химический состав обрабатываемой поверхности подложки путем введения различных функциональных групп.

Авторами работы [13] описан процесс плазменной обработки целлюлозной ткани для улучшения процессов осаждения на ее поверхность. Согласно результатам спектров РФЭС, кислородная плазма, безусловно, изменила химическую структуру поверхности тестируемых хлопчатобумажных целлюлозных тканей, в результате чего стало возможным осаждение мономерного нанослоя акриловой кислоты на поверхности волокна.

Поверхностные характеристики смесей поликапролактона и полимолочной кислоты могут быть улучшены после модификации плазмой, в частности, изменялся угол смачивания, увеличивалась шероховатость, увеличивалась гидрофильность [14].

В работе [15] проведено исследование свойств полиэтилентерефталатных трековых мембран, подвергнутых воздействию плазмы ВЧ-разряда в аллиловом спирте с предварительной активацией их поверхности в плазме кислорода. Изучено влияние условий обработки плазмой на основные характеристики мембран: размер и форму пор, смачиваемость, водопроницаемость. Показано, что использование обработки мембран в плазменном разряде позволяет значительно улучшить их эксплуатационные характеристики.

В работе [16] проведены исследования влияния плазменной обработки высокочастотного емкостного разряда на полипропиленовые и сверх высокомолекулярные волокна и нити с целью активации их поверхности.

Для установления влияния плазменной обработки на физико-механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтиленового волокна (СВМПЭ) определяли прочность на растяжение и относительное удлинение образцов, обработанных плазмой в различных режимах [17]. Установлено, что при обработке СВМПЭ волокон неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) в оптимальном режиме, в среде аргона, не происходит существенного ухудшения прочностных характеристик, что важно для сохранения высоких исходных свойств СВМПЭ волокна при со-

здании композиционных материалов. Плазменная обработка дает возможность бесклеевого соединения синтетических материалов. В работе [18] исследовалось влияние плазмообразующего газа на структуру текстильных кордов и адгезионную прочность в системе резина–текстильный корд. Исследовалось [19] влияние плазменной модификации на прочность в системе резина–текстильный корд без пропитки специальными адгезивами. Определены оптимальные режимы обработки, при которых улучшение процесса смачивания волокон, обработанных плазмой, находится в соответствии с ростом прочностных показателей волокон. Для установления влияния плазменной обработки на физико-механические свойства стекловолокна определяли капиллярность образцов волокон, обработанных плазмой в различных режимах. Установлено [20], что при обработке стекловолокна ННТП в различных режимах в среде аргона либо азота происходит увеличение капиллярности и удаление с поверхности стекловолокна технологических замасливателей, что важно для повышения адгезии при армировании композиционных материалов.

Целью данной работы является изучение роли низкотемпературной ионно-плазменной предподготовки волокнистой системы в развитие оригинального способа получения катионообменных материалов Поликон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись ткань из новолачных фенолформальдегидных волокон “Kynol” [21] и гетерогенные катионообменные материалы Поликон [22, 23]. Экспериментальные образцы гетерогенных катионообменных материалов Поликон, полученные методом поликонденсационного наполнения на волокнистой системе (ВС, ткань “Kynol”), содержат катионообменную матрицу, формируемую непосредственно на поверхности и в объеме ВС, катионообменная матрица является полимером аналогом известного сильнокислотного катионита, содержащего сульфогруппу SO_3H (рис. 3а).

Впервые ткань из новолачных фенол-формальдегидных волокон была использована для создания гетерогенных катионообменных материалов Поликон в работе [24], в которой исследованы структура и свойства, показана перспективность их применения в качестве волокнистой основы.

Особенность данной работы — предварительная базовая подготовка ВС при низкотемпературных ионно-плазменных условиях. Обработка проводилась низкотемпературной ВЧ аргоновой плазмой при мощности 400 Вт в течение 10 мин при давлении 5×10^{-5} мбар в компактной высоко-



Рис. 1. Внешний вид установки для обработки низкотемпературной плазмой (слева). Вид образцов ткани с теневой стороны (в центре). Процесс плазменной обработки (справа).

вакуумной установке MTI VTC-600-PVD (Южная Корея) плазменного магнетронного распыления. С теневой стороны образцы были закрыты от прямого воздействия плазмы. Внешний вид установки представлен на рис. 1.

Методы исследования. Морфология и геометрия необработанных и обработанных образцов ВС исследовались на аналитическом комплексе на базе растрового электронного микроскопа MIRA 2LMU (рис. 2), Чехия.

При исследовании гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности, исследуемых ВС до и после обработки плазмой, а также полученные на них гетерогенные катионообменные материалы Поликон применялся прецизионный оптический тензиометр Theta Lite Optical Tensiometer TL 100 [25]. Видеоизображения подвергались обработке с помощью специализированной компьютерной программы AttensionThetta, позволяющей получать аппроксимацию экспериментальных кривых уравнением Юнга–Лапласа, определять краевые углы смачивания с погрешностью $\pm 0.1^\circ$ в диапазоне от 0° до 180° (рис. 3б, 3в).

ИК спектры пропускания исследуемых ВС до и после обработки плазмой, а также гетерогенные катионообменные материалы Поликон (получаемые по технологии, детально описанной ранее в работах [22–24, 26]) снимались на быстродействующем Фурье спектрофотометре FTIR-840051

Shimadzu в диапазоне частот 600 до 4000 см^{-1} с разрешением 0.5 см^{-1} .

Гетерогенные катионообменные материалы Поликон, полученные на ВС (обработанной и не обработанной плазмой) были подвергнуты термogravиметрическому анализу на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) марки Q-1500D. Образцы массой 0.1 г в порошкообразной форме помещались в керамический тигель и нагревались в среде воздуха от 20 до 1000°C с постоянной скоростью нагрева 10°C в минуту, чувствительность по каналу ДТГ – $1/10$, точность измерения 0.1% .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами наработаны экспериментальные партии образцов гетерогенных катионообменных композиционных материалов Поликон, которые получены на волокнистой наволачной фенолформальдегидной системе (ткань “Kynol”), прошедшей низкотемпературную ионно-плазменную предобработку и партия-спутник, в которой волокнистая система плазменную обработку не проходила. На рис. 2 представлены типичные СЭМ изображения ВС до и после низкотемпературной плазменной обработки.

СЭМ изображения (рис. 2а, 2б (вставка слева)) получены в режиме вторичных электронов, энергия которых меньше 50 эВ , позволяющем харак-

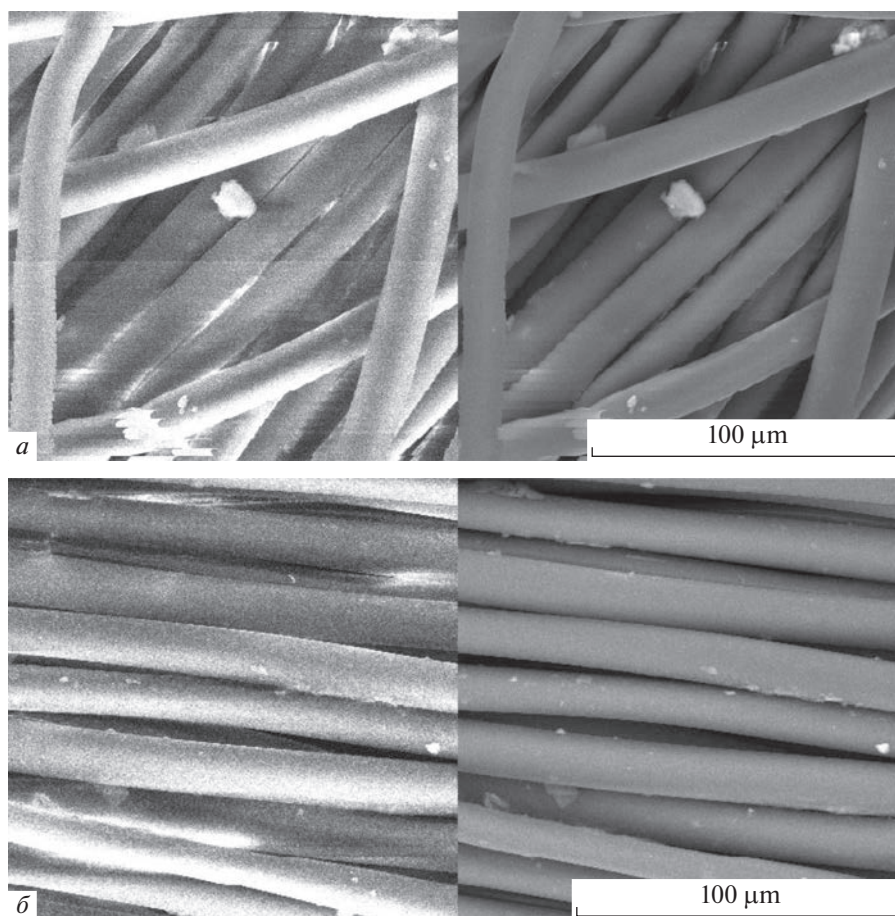


Рис. 2. СЭМ изображения необработанной (а) и обработанной низкочастотной плазмой ВС (б).

теризовать развитость морфологии рельефа поверхности, изображения на рис. 2а, 2б (вставка справа) получены в режиме обратно-отраженных электронов с энергии ~ 30 эВ с большей глубины (до 1 мкм), при этом контрастность и резкость изображения зависит от атомного номера химического элемента на исследуемой поверхности, все это дает возможность предполагать наличие более развитой поверхности обработанных в плазме волокон ВС, что хорошо согласуется с результатами изучения гидрофильно/гидрофобного баланса.

Практический интерес представляет основная особенность волокнообразующего полимера ВС, а именно наличие вакантных параположений ароматических колец (см. рис. 3а). Гидрофильно/гидрофобный баланс поверхности исследован на ВС до и после обработки плазмой (рис. 3б), а также на полученных на них гетерогенных катионообменных материалах Поликон.

Динамический краевой угол смачивания исследовался на основе оцифровки кадров изображений в полуавтоматическом режиме путем ап-

проксимации экспериментальных кривых уравнением Юнга–Лапласа [27] (рис. 3в).

Микрофотографии капель представлены в едином масштабе (рис. 4), изображение иглы, находящейся на верхней границе представленных рисунков, является единым масштабным показателем.

Типичные микрофотографии динамического краевого угла смачивания, θ_i , поверхности гетерогенного катионообменного материала Поликон, полученного на обработанной в плазме ВС представлены на рис. 4. Значения θ_i равны 128° и 126° (что соответствует времени экспозиции 180 и 420 с), 124° и 117° (соответственно для 660 и 1140 с), 111° и 89° (для 1380 и 2040 с).

Изменения краевого угла смачивания от времени экспонирования в изучаемых системах представлены на рис. 5.

Для исследуемых образцов была рассчитаны работа смачивания поверхности материала водой (при поверхностном натяжении воды — 72.7 мДж/м² по уравнению Дюпре–Юнга [28]). Скорости изменения работы смачивания (мДж/(м² с)) для обра-

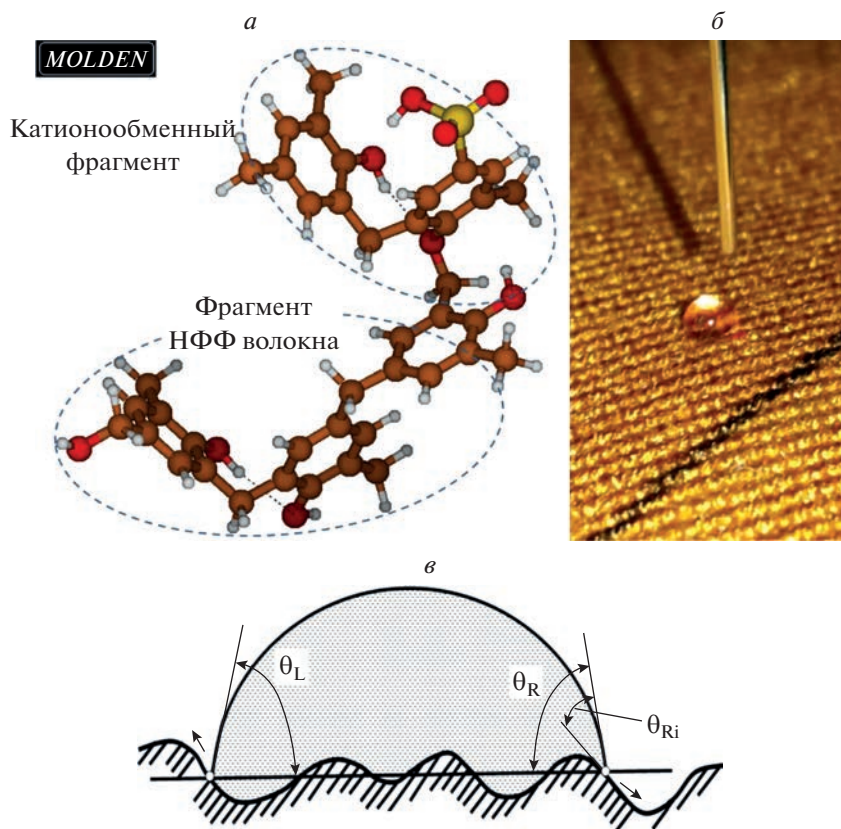


Рис. 3. Элементарные оптимизированные фрагменты рассчитанной структуры прореагировавших с новолачным фенолформальдегидным волокном катионообменной составляющей (а), капля воды на поверхности обработанной в плазме ВС (б), схематическое изображение формы капли жидкости на шероховатой поверхности ВС (в).

ботанных в плазме ВС и материала Поликон, полученного на этой ВС, лежат в пределах: 0.025 и 0.019, а для необработанных ВС и гетерогенного катионообменного материала Поликон, полученного на этой ВС, лежат в пределах: 0.087 и 0.079 соответственно.

Изучение влияния предобработки низкотемпературной плазмой волокнистой системы на угол смачивания показало наличие существенных отличий как в структуре волокнистой системы, так и получаемых на ней материалов.

Известно, что из корреляции между смачиваемостью и адгезионной прочностью на межфазном пространстве волокнистый наполнитель/ионообменная матрица закономерно получение материалов с высокой степенью межфазного взаимодействия за счет доступных гидроксильных групп, участвующих как в химической реакции поперечной сшивки с реакционными группами формируемой на нем матрицы материала, так и в образовании значительного количества Ван-дер-Ваальсовых связей [24].

Проведенные спектроскопические исследования показали незначительные изменения в ИК спектрах, обработанных в плазме образцов как

самих тканей, так и материалов Поликон, полученных на этих ВС (рис. 6). Для всех образцов наблюдается интенсивность полос поглощения, которая обусловлена деформационными колебаниями $-\text{OH}$ (в области 1640 см^{-1}), связанных водородной и донорно-акцепторной связями с катионами разной природы. Интенсивная полоса (1200 см^{-1}) валентных колебаний $\text{C}-\text{OH}$ фенольных звеньев перекрывается с не менее интенсивной полосой группы SO_3 (асимметричные колебания), которая также имеет частоту 1200 см^{-1} . Максимум 1210 см^{-1} с широкой полосой свидетельствует об увеличении доли колебаний групп SO_3 , т.к. полоса по сути является суперпозицией двух указанных полос. Симметричные колебания заряженной сульфогруппы SO_3 характеризуются одиночной интенсивной полосой 1040 см^{-1} . При 570 и 625 см^{-1} наблюдаются слабой интенсивности колебания, определяемые связью $\text{C}-\text{S}$ сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом (паразамещение). Валентные колебания CH -связей порождают полосу поглощения при 2924 см^{-1} , что подтверждается фактом их деформационных колебаний на частоте 1472 и 1456 см^{-1} . Полосы при

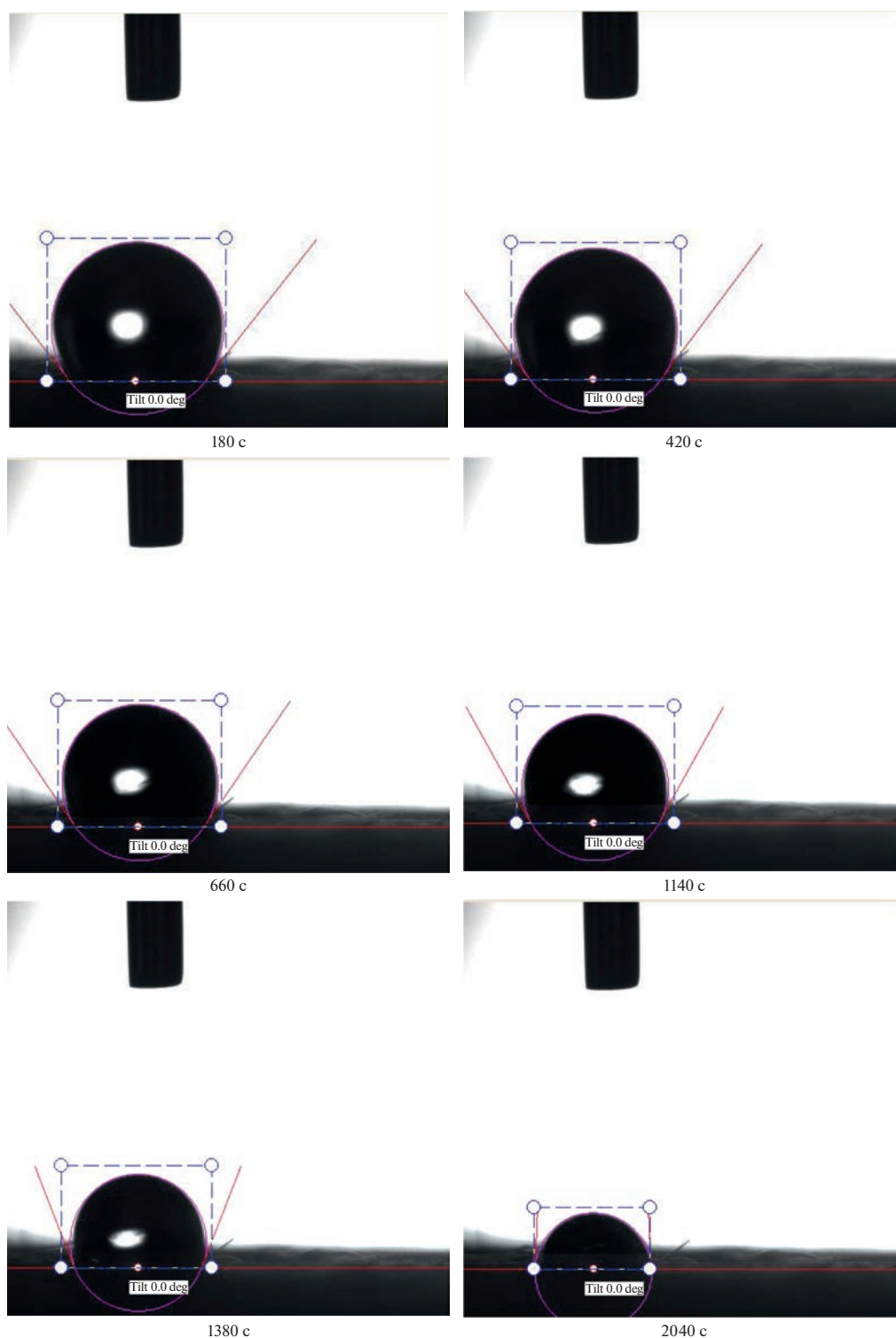


Рис. 4. Зависимость измеряемого контактного угла прикрепленной капли бидистиллированной воды на поверхности катионообменного материала Поликон от времени экспозиции.

1492, 1528, 1536, 1592 и 1608 см^{-1} можно соотнести с колебаниями (плоскостными) бензольного кольца; ОН колебания фенильного кольца при 1360 см^{-1} ; валентные колебания С—О-связей и

ОН-деформационные колебания при 1228 см^{-1} . Полосы при частотах 1012 и 1096 см^{-1} говорят о наличии метиловых групп. Деформационные колебания (неплоскостные) ароматических

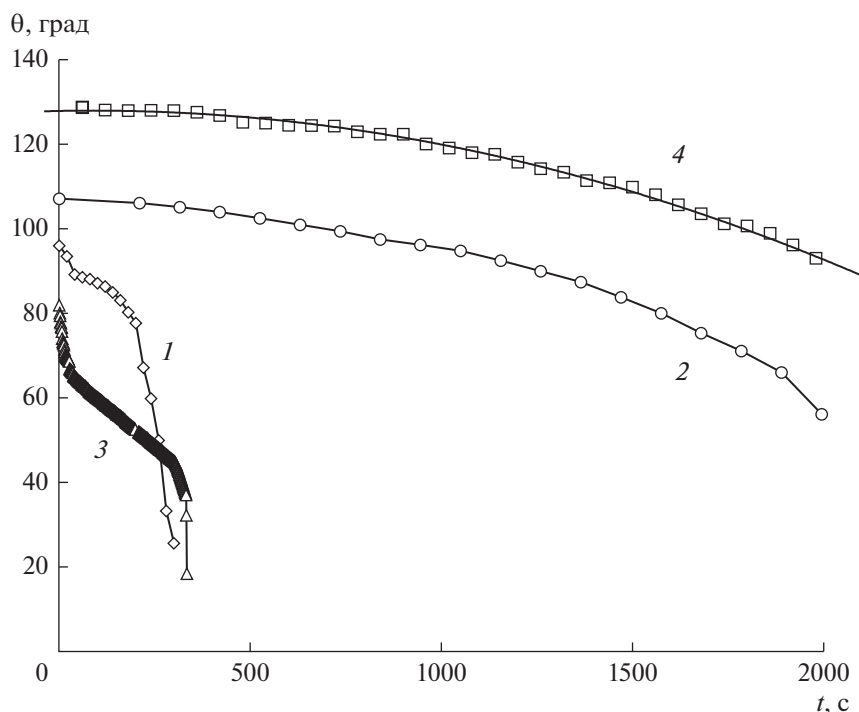


Рис. 5. Влияние предобработки низкотемпературной плазмой волокнистой системы на угол смачивания для ВС: 1 — необработанной, 2 — обработанной; а также гетерогенного катионообменного материала Поликон: 3 — на не обработанной и 4 — обработанной ВС.

СН-связей характерны для различных типов замещенного кольца и проявляются в области $\sim 900\text{--}750\text{ см}^{-1}$.

Поверхностные валентно ненасыщенные атомы образуют координационные химические связи с функциональными группами матрицы, что объясняется уменьшением относительных интенсивностей деформационных колебаний групп валентных и $-\text{CH}$, $-\text{CH}_3$, и $-\text{CH}_2$ и смещением полос поглощения в сторону больших длин волн. Появление слабых максимумов валентных колебаний бензольных ядер при 1548.43 и 1531.41 см^{-1} указывает на то, что у бензольных ядер образуются новые связи. Существенно изменяется полоса поглощения деформационных колебаний СН и валентных $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ при 1101.3 см^{-1} на необработанной и на обработанной плазмой ВС (кривые 3, 4, рис. 6).

Следует обратить особое внимание на участок $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, который в нашем случае соответствует валентным колебаниям HSO_3 групп. Характер эволюции ИК спектров (рис. 6) не обработанная (кривая 1) и обработанная (кривая 2) ВС, а также материала Поликон, полученного на не обработанной (кривая 3) и обработанной (кривая 4) ВС говорит о существенном влиянии низкотемпературной ионно-плазменной обработки волокнистой

системы на структуру новолачных фенолформальдегидных волокон и материалов Поликон.

Проведенный термогравиметрический анализ полученных систем показал, что на кривых ТГ четко выражены несколько характерных участков отличных по скоростям потери массы см. рис. 7.

В диапазоне температур $90\text{--}135^\circ\text{C}$ наблюдается удаление влаги из материалов (первичный этап), в интервале от 230 до 350°C имеем начало деструктивных процессов. Далее ступени на термогравиметрических кривых соответствуют интенсификации деструктивных процессов на участке температур $350\text{--}420^\circ\text{C}$. Последующие высокотемпературные диапазоны фиксируют изменение скорости деструкции и образование $\sim 15\text{--}20\%$ коксового остатка при температуре 740°C (рис. 7, кривая 2) для гетерогенного катионообменного материала Поликон на обработанной плазмой ВС, что не наблюдается в материале на необработанной ВС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование катионообменных материалов Поликон, полученных на волокнистой системе, прошедшей предподготовку низкотемпературной ионной плазмой при мощности 400 Вт в течение 10 мин при давлении $5 \times 10^{-5}\text{ мбар}$. В качестве волокнистой системы использована

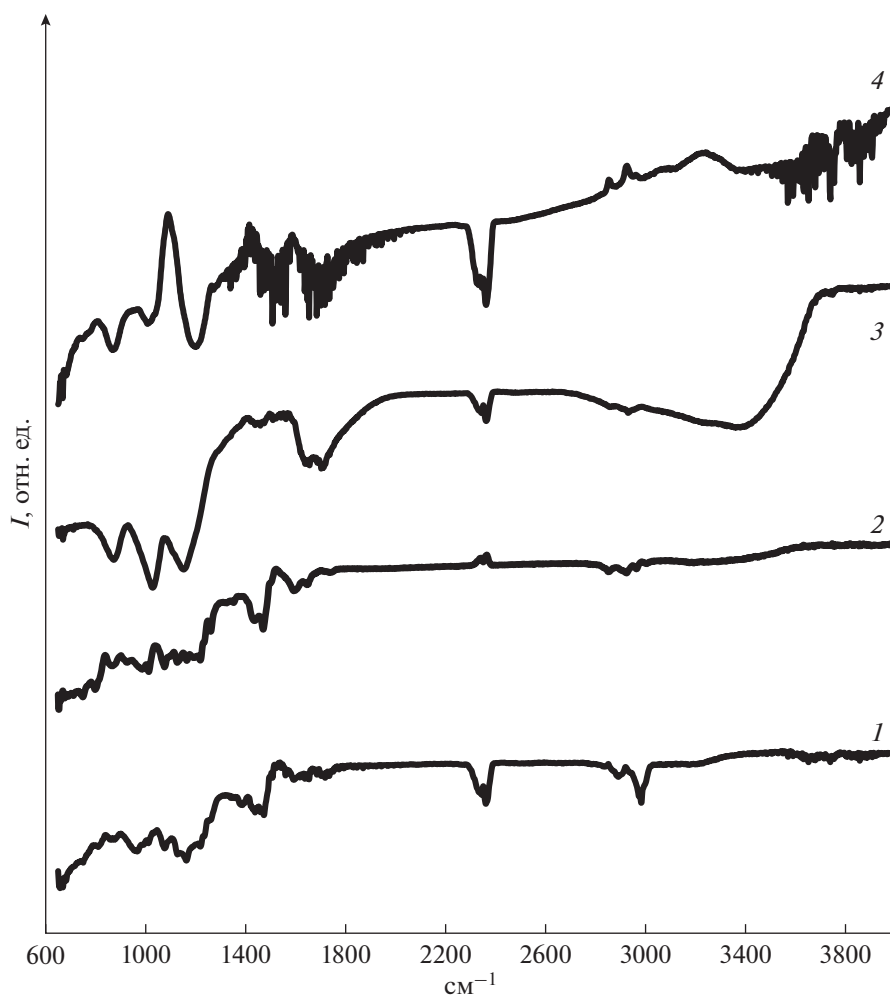


Рис. 6. ИК-спектроскопия исследуемых образцов: 1 – ВС, 2 – ВС обработанная низкотемпературной плазмой, 3 – гетерогенный катионообменный материал Поликон на необработанной плазмой ВС, 4 – гетерогенный катионообменный материал Поликон на обработанной плазмой ВС.

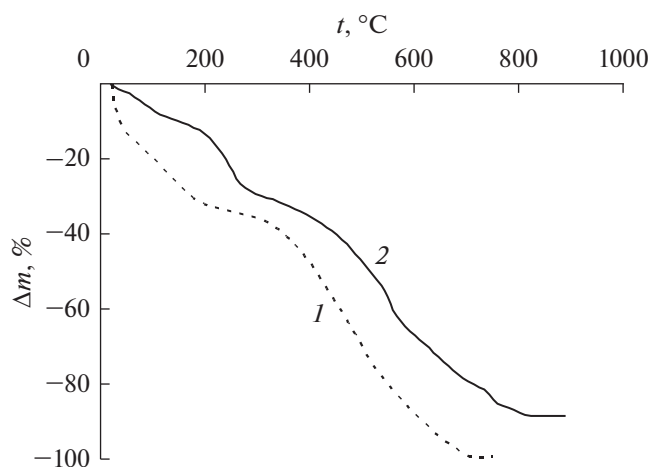


Рис. 7. Результаты термогравиметрического исследования гетерогенного катионообменного материала Поликон на не обработанной (1) и обработанной плазмой (2) ВС.

ткань из новолачных фенолформальдегидных волокон “Купол”.

Охарактеризована поверхность ВС системы до и после плазменной обработки с помощью сканирующей электронной микроскопии в режиме вторичных электронов, показана развитость морфологии рельефа поверхности, а исследование в режиме обратно-отраженных электронов дало возможность предполагать наличие более развитой поверхности обработанных в плазме волокон ВС, что хорошо согласуется с результатами изучения гидрофильно/гидрофобного баланса.

Изучен гидрофильно/гидрофобный баланс на поверхности ткани из новолачных фенолформальдегидных волокон “Купол” (до обработки и после) и на гетерогенных катионообменных материалах Поликон, динамический краевой угол смачивания определен на основе оцифровки кадров изображений в полуавтоматическом режиме

путем аппроксимации экспериментальных кривых уравнением Юнга–Лапласа.

Рассчитана работа смачивания поверхности материала водой по уравнению Дюпре–Юнга (без учета шероховатости поверхности). Показано, что скорости изменения работы смачивания для обработанных в плазме ВС и материала Поликон, полученного на этой ВС, лежат в пределах 0.025 и 0.019 мДж/(м² с), а для необработанных ВС и гетерогенного катионообменного материала Поликон, полученного на этой ВС – 0.087 и 0.079 соответственно, что говорит о снижении скорости изменения работы смачивания для обработанных ВС и материалов.

Характер эволюции ИК спектров (участок 1000–1100 см^{–1} – валентные колебания HSO₃ групп) на не обработанной и обработанной ВС, а также материале Поликон, полученного на не обработанной и обработанной ВС, говорит о влиянии ионно-плазменной обработки на структуру волокон и катионообменных материалов Поликон.

В работе приведены результаты термогравиметрического анализа гетерогенных катионообменных материалов Поликон (полученных на волокнах до и после обработки в плазме). Мы наблюдали получение ~15–20% коксового остатка (при 740°C) для гетерогенного катионообменного материала Поликон на обработанной плазмой ВС, что не обнаружено в материале на необработанной ВС.

Полученные результаты говорят о существенном влиянии низкотемпературной ионно-плазменной обработки на структуру новолачных фенолформальдегидных волокон и материалов Поликон на их основе.

Выражаем искреннюю благодарность к.ф.-м.н., доценту Синеву Илье Владимировичу за низкотемпературную ионно-плазменную обработку волокнистых систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-29-00346.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tewari P.K.* Nanocomposite. Membrane. Technology. Fundamentals and applications. Boca Raton: CRC Press, 2016. 312 p.
2. Nanostructured polymer membranes / ed. by P.M. Viasakh, O. Nazarenko. Wiley, 2016. 527 p.
3. Membranes science and technology series, V. 14. Elsevier B.V., 2011. 373 p.
4. Advanced membranes science and technology for sustainable energy and environmental applications / by ed. Angelo Basile, Suzana Pereira Nunes. Woodhead Publishing Ltd., 2011. 818 p.
5. Membranes technology. A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing. Elsevier Ltd., 2010. 289 p.
6. Advanced membrane technology and application / Ed. by Nerman N. Li. et al. Wiley, 2008. 994 p.
7. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеєва Т.В., Никоненко В.В., Паришина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106.
8. *Сарапулова В.В., Титорова В.Д., Никоненко В.В., Письменская Н.Д.* Транспортные характеристики гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран в растворах NaCl, CaCl₂ и Na₂SO₄ // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9 № 3. С. 198–213.
9. *Sarapulova V., Shkorkina I., Mareev S., Pismenskaya N., Kononenko N., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V.* Transport Characteristics of Fujifilm Ion-Exchange Membranes as Compared to Homogeneous Membranes AMX and CMX and to Heterogeneous Membranes MK-40 and MA-41 // Membranes. 2019. V. 9. P. 84.
10. *Garbassi K., Morra M., Ochiello E.* Polymer Surfaces: From Physics to Technology, Revised and Updated Edition // Polymer Surfaces. New York, USA. 1994. 462 p.
11. *Ocada И.* Плазменная полимеризация и плазменная обработка полимеров // Высокомолек. соед. 1988. Т. (А)XXX. № 9. С. 1815–1831.
12. Danmei Sun Surface Modification of Natural Fibers Using Plasma Treatment / In book Biodegradable Green Composites Editor(s): Susheel Kalia, Ch. 2. 2016. P. 1–27. <https://doi.org/10.1002/9781118911068.ch2>
13. *Sanja Ercegović Ražić, Ružica, Čunko, Lorenzo Bautista, Vili Bukošek* Plasma effect on the chemical structure of cellulose fabric for modification of some functional properties // Procedia Engineering. 2017. V. 200. P. 333–340.
14. *Luis Alfonso Can-Herrera, Andrés Iván Oliva, José Manuel, Cervantes-Uc* Enhancement of chemical, physical, and surface properties of electrospun PCL/PLA blends by means of air plasma treatment // Polym Eng Sci. 2022. V. 62. P. 1608–1618. <https://doi.org/10.1002/pen.25949>
15. *Елинсон В.М., Слепцов В.В., Дмитриев С.Н., Кравец Л.И.* Ионно-плазменная модификация полимерных трековых мембран – создание новых материалов для технологии микроэлектроники // https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/051/32051670.pdf
16. *Абдуллина В.Х., Давлетбаев Р.С.* Плазменные методы активации поверхности полиолефиновых волокон // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12. № 4 (3). 201. С. 656–659.
17. *Сергеева Е.А., Букина Ю.А., Ибатуллина А.Р.* Влияние плазменной обработки на физико-механические свойства волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Вестник Казанского технологического университета. 2012. С. 116–119.

18. Фазылова Д.И., Зенитова Л.А., Штейнберг Е.М., Абдуллин И.Ш. Изучение влияния плазмобразующего газа на структуру текстильных волокон // Вестник Казанского технологического университета, 2011. С. 52–57.
19. Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Ершов И.П., Шаехов М.Ф. Зависимость прочности связи армирующего наполнителя с матрицей от параметров плазменной обработки // Вестник Казанского технологического университета. 2013. С. 89–91.
20. Ершов И.П., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Влияние плазменной обработки на поверхностные свойства стекловолокна // Вестник Казанского технологического университета. 2013. С. 97–99.
21. <http://www.kynol.de/>.
22. Application of viscose nonwoven fabrics as a fibrous frame of Polykon mosaic membranes / Kardash M.M., Terin D.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 1. P. 63–69.
23. Influence of the Process Parameters of Obtaining Polykon Mosaic Membranes on Their Structure and Properties / Terin D.V., Tsylyayev S.V., Cherkasov V.V., Kardash M.M. // Fibre Chemistry. 2022. V. 53. № 6. P. 434–436.
24. Kardash M.M., Aleksandrov G.V., Vol'fkovich Y.M. Intentional regulation of the structure and properties of Polykon materials // Fibre Chemistry. 2011. V. 42. № 5. P. 308–312.
25. Surface Science Instruments [Электронный ресурс] // Biolin Scientific [Электронный ресурс]: [сайт]. — URL: www.biolinscientific.com (дата обращения: 15.03.2023). — Загл. с экрана. — Яз. англ.
26. Features of synthesis of anion exchange matrix “Polykon A” with oxidated ultrafine additives on lavsan textile bases / Strilets I.D., Kardash M.M., Terin D.V., Tsylyayev S.V., Druzhinina T.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 5. P. 325–331.
27. Sumit Parvate, Prakhar Dixit. Sujay Chattopadhyay Superhydrophobic surfaces: insights from theory and experiment // The Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 124. № 8. P. 1323–1360. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08567>
28. Пономарева М.А., Шрагер Г.Р., Якутенок В.А. Использование уравнения Дюпре–Юнга для решения задачи о растекании жидкости при ограниченном смачивании // Вестник Томского государственного университета. 2008. № 1 (2). С. 90–96.

Low-Temperature Ion-Plasma Pretreatment of Fibrous Systems during the Creation of Composite Heterogeneous Membranes

D. V. Terin¹, M. M. Kardash¹*, T. A. Turaev¹, and D. V. Ainetdinov¹

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

*e-mail: m_kardash@mail.ru

In this paper, the objects of study are heterogeneous cation-exchange materials Polykon, obtained on a fibrous system that has undergone preliminary preparation by low-temperature high-frequency argon plasma at power of 400 W for 10 min at a pressure of 5×10^{-5} mbar. As a fibrous system, a fabric made of novolac phenol-formaldehyde fibers—Kynol was used. The surface of the fibrous system before and after plasma treatment using scanning electron microscopy was studied. The hydrophilic/hydrophobic balance was examined on the surface of a fabric made of phenol-formaldehyde novolac fibers—Kynol (before and after treatment) and on heterogeneous cation-exchange materials Polykon, it was noted that on the treated FS and materials, a decrease in the rate of change in the work of wetting was observed. The paper presents the characteristic IR spectra of the samples under study, as well as a thermogravimetric analysis of heterogeneous cation-exchange materials Polykon (obtained on fibers before and after plasma treatment). The presented results indicate a significant effect of low-temperature ion-plasma treatment on the structure of novolac phenol-formaldehyde fibers and Polykon materials based on them.

Keywords: ion-plasma treatment, fibrous system, polymer composite, reinforced ion-exchange membrane Polykon, novolac phenol-formaldehyde fiber

УДК 544.6.076.342,66.087.97,544.725.2

ВЛИЯНИЕ ЛАКТОЗЫ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. Н. В. Лоза^а *, Н. А. Кутенко^а, М. А. Бровкина^а, А. А. Самков^а, М. Н. Круглова^а

^аФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: Nata_Loza@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 28.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Изучено влияние лактозы на основные транспортные характеристики ионообменных мембран, в том числе катионообменных мембран, поверхностно модифицированных полианилином. Обнаружено в разной степени выраженное положительное влияние модифицирования полианилином мембран МК-40 и Ralex CMHPES на их биообращение клетками культур *Bacillus* sp. или *Shewanella oneidensis* MR-1, что обусловлено разной площадью проводящей поверхности этих мембран. Выявлено, что присутствие в растворе лактозы приводит к снижению удельной электропроводности всех исследованных мембран, однако наиболее существенно эффект проявляется для мембраны МК-40, модифицированной полианилином: ее электропроводность, снижается на 15–25%. Диффузионная проницаемость анионообменных и исходных катионообменных мембран слабо зависит от присутствия лактозы в растворе, однако в случае модифицированных полианилином катионообменных мембран наблюдается ее снижение в 2–2.5 раза. Обнаружено существенное влияние лактозы на вольтамперные характеристики анионообменных мембран, что указывает существенную адсорбцию лактозы на их поверхности в условиях внешнего постоянного электрического поля. Показано, что ионообменные мембраны остаются достаточно эффективными для электродиализа растворов молочной сыворотки, однако более эффективным будет их использование в допредельных токовых режимах.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, полианилин, лактоза, диффузионная проницаемость, удельная электропроводность, вольтамперная характеристика, биообращение, *Bacillus*, *Shewanella*

DOI: 10.31857/S2218117223040041, EDN: RTBTES

ВВЕДЕНИЕ

Анализ литературы показывает, что интерес к электромембранной переработке продуктов питания, таких как соки и вино или сырья пищевой промышленности, а также отходов пищевых производств в последние годы существенно вырос [1–3]. Это связано с экологичностью и эффективностью электромембранных методов, которые позволяют без использования реагентов скорректировать кислотность продуктов и/или их состав, выделять отдельные компоненты, получать концентраты [2, 4, 5].

Одним из распространенных отходов молочного производства является молочная сыворотка, которая образуется при производстве белковых продуктов (сыр, творог, казеин), и в зависимости от вида этого продукта получают подсырную, творожную или казеиновую сыворотку [6]. Молочная сыворотка может являться сырьем для получения белков и лактозы [2, 7, 8], но относительно

высокая концентрация солей (до 2% в подсырной сыворотке) отрицательно влияет на ее функциональность и органолептические свойства и ограничивает ее использование в пищевой промышленности [9, 10]. Высокое содержание соли приводит к повышенным затратам на дополнительную подготовку сыворотки, направленную на удаление солей и молочной кислоты [9].

В настоящее время разработаны и используются в производстве технологии переработки молочной сыворотки, одним из этапов которых является электродиализное обессоливание ее ультрафильтрата, что позволяет снижать содержание в ней солей [1, 11]. При этом существенной проблемой электродиализной переработки является осаждение белка на поверхности мембран из-за электростатических взаимодействий между функциональными группами мембран и белков [12, 13]. Использование импульсного режима электродиализа [14] или гибридной технологии, включающей

электродиализ с биполярными мембранами в сочетании с ультрафильтрацией [15], позволяет уменьшить этот негативный эффект. Биообращение также снижает эффективность электродиализа и может приводить к выходу из строя оборудования. Для его снижения процесс электродиализа проводят при температуре 10–15°C [16], однако это приводит к появлению дополнительных энергозатрат, связанных с уменьшением эффективности электродиализа.

Еще одной проблемой является выпадение осадков на поверхности мембран в результате изменения pH раствора вблизи межфазной границы из-за развития концентрационной поляризации электромембранной системы [17, 18]. Появление осадков нерастворимых соединений на мембране ведет к уменьшению эффективной полезной площади поверхности мембран, увеличению электрического и гидродинамического сопротивления электромембранной системы, что вызывает существенное возрастание энергозатрат и в конечном итоге приводит к необходимости замены мембранного пакета. Частично решить эту проблему помогает применение биполярных мембран для коррекции pH раствора и использование импульсных токовых режимов работы [14, 15, 17]. Другим путем уменьшения осадкообразования является создание условий для развития электроконвекции, которая будет препятствовать диссоциации воды, а также модифицирование поверхности анионообменных мембран для снижения их каталитической активности к реакции диссоциации воды [1, 19].

Анализ литературы показывает, что мало внимания уделяется исследованию свойств ионообменных мембран в растворах с компонентами неорганической и органической природы, в то время как именно ионообменные мембраны являются основной частью электродиализаторов и обеспечивают эффективность их работы. Так же недостаточно информации имеется об особенностях электропереноса в таких системах. При этом известно, что органические неэлектролиты могут оказывать заметное влияние на транспорт ионов через ионообменные мембраны. Так в работе [20] показано, что концентрация сахарозы влияет на перенос аминокислоты и ионов минеральной соли при электродиализном обессоливании. При этом происходит уменьшение потока фенилаланина и увеличение степени обессоливания раствора с увеличением концентрации сахарозы.

В литературе имеются данные о применении в электродиализе сывотки мембран, поверхность которых модифицирована функциональными группами, имеющими знак заряда, противоположный фиксированным ионам мембраны [12].

Однако до сих пор не проводилось изучение влияния органических неэлектролитов на свойства катионообменных мембран, модифицированных полианилином (ПАНИ). Кроме того, открытым является вопрос о влиянии модификатора на биообращение мембран, которое является одной из проблем, возникающих при переработке молочной сыворотки. Известно, что полианилин и его производные в большинстве случаев оказывают негативное воздействие на биологические объекты и связанные с ними процессы. Так в работе [21] было установлено, что покрытие полиэтилентерефталата полианилином ингибировало адгезию и образование биопленок грамотрицательных бактерий рода *Pseudomonas* в среде LB. Известно прямое антимикробное действие полианилина [22, 23], распространяющееся как на грамположительные, так и на грамотрицательные бактерии. В то же время известны прецеденты положительного влияния ПАНИ на некоторые процессы, осуществляемые отдельными эукариотическими культурами клеток [24, 25].

В связи с этим целью данной работы является изучение влияния лактозы на удельную электропроводность, диффузионную проницаемость и вольтамперные характеристики (ВАХ) гетерогенных катионо- и анионообменных мембран и композитов на основе катионообменных мембран и полианилина, а также оценка влияния модификатора на биообращение мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использованы гетерогенные исходные и поверхностно модифицированные ПАНИ катионообменные мембраны МК-40 (АО “Щекиноазот”, г. Щекино, Россия) и Ralex CMHPES (MEGA as, Прага, Чехия), а также анионообменные мембраны МА-41 (АО “Щекиноазот”, г. Щекино, Россия) и Ralex AMHPES (MEGA as, Прага, Чехия). Все базовые мембраны являются промышленно производимыми гетерогенными мембранами и представляют собой композицию из измельченных ионообменных смол и полиэтилена. Для обеспечения оптимальных прочностных свойств мембраны дополнительно армированы капроновой тканью в случае мембран МК-40 и МА-41 и полиэстром в случае мембран Ralex. Характеристики мембран приведены в табл. 1.

Ионообменные смолы представляют собой сульфированный в случае катионообменных или аминированный в случае анионообменных мембран полистирол, сшитый дивинилбензолом. Основным отличием между мембранами является

Таблица 1. Физико-химические свойства базовых и модифицированных мембран

Мембрана	Ионообменная смола	Q , ммоль/г _{сух}	W , %	l , мкм
МК-40	КУ-2	2.06	35	530
МК-40/ПАНИ			36	550
Ralex СМНРЕS	Lewatit S100	1.78	35	530
Ralex СМНРЕS/ПАНИ			36	560
МА-41	АВ-17	0.87	38	450
Ralex АМНРЕS	Lewatit M500	1.36	40	545

более высокая степень измельчения смол в случае мембран Ralex чешского производства по сравнению с отечественными [26, 27] и более низкая обменная емкость анионообменной мембраны МА-41 по сравнению с импортным аналогом.

Все мембраны прошли стандартную предподготовку: с поверхности сухих мембран удаляли масляную пленку четыреххлористым углеродом, далее на 6 ч помещали в спирт для удаления остатков мономеров и других веществ, участвующих в синтезе составляющих мембраны. Затем по 48-ми часовому циклу мембраны последовательно погружали в насыщенный раствор хлорида натрия и в растворы NaCl с концентрацией 100 и 30 г/л. После этого мембраны отмывали деионизованной водой. Далее катионообменные мембраны помещали в 10% раствор соляной кислоты, а анионообменные — в 10% раствор гидроксида натрия. Затем их отмывали деионизованной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину для анионообменных мембран и метиловому оранжевому для катионообменных мембран соответственно. Для перевода мембран в нужную ионную форму их помещали в 2 М раствор соответствующего реагента на 48 ч, после чего отмывали деионизованной водой.

Для определения обменной емкости исходные катионообменные и анионообменные мембраны переводили в H^+ и OH^- форму соответственно. Далее катионообменные мембраны помещали в раствор 0.1 М гидроксида натрия, а анионообменные — в раствор 0.1 М соляной кислоты на 24 ч. После чего определяли концентрацию оставшегося гидроксида натрия или соляной кислоты кислот-основным титрованием и рассчитывали обменную емкость (Q) по формуле

$$Q = \frac{\Delta n(W + 1)}{m \times 100\%},$$

где m — масса набухшей мембраны, Δn — изменение количества вещества соляной кислоты или гидроксида натрия в растворе в случае анионо- или катионообменных мембран соответственно,

W — общее влагосодержание мембраны. Поскольку модифицирование полианилином не приводит к изменению количества сульфогрупп в мембране, то обменная емкость модифицированных образцов принималась равной исходным мембранам. Общее влагосодержание мембран (W) определялось для катионообменных мембран в Na^+ -форме и анионообменных мембран в Cl^- -форме соответственно.

Модифицированные ПАНИ катионообменные мембраны получены двухстадийным методом окислительной полимеризации анилина *in situ* в условиях последовательной диффузии раствора мономера (0.1 М анилин в 0.05 М серной кислоты) и окислителя (0.1 М персульфат аммония) через мембрану в воду в течение 3 ч по методике, описанной в [28].

Так как условия получения модифицированных мембран являются одинаковыми, состав и структура катионообменных смол близкие, обменная емкость мембраны МК-40 незначительно превышает обменную емкость Ralex СМНРЕS (на 15%), то количество сорбированного мономера, которое зависит от обменной емкости, будет примерно одинаковым для обеих мембран. На этапе окислительной полимеризации в системе присутствует только то количество мономера, которое было поглощено мембраной на первой стадии. Соответственно, можно полагать, что количество образующегося ПАНИ будет примерно одинаковым для обеих катионообменных мембран. Однако разная степень дисперсности смол будет определять его различное распределение на поверхности мембран, поскольку известно, что модификатор образуется на зернах ионообменных смол [29].

Краевой угол смачивания набухших мембран (θ) был определен методом покоящейся капли. На поверхность ионообменной мембраны с помощью шприца падала капля дистиллированной воды. Через 5 с регистрировался профиль капли и определялся угол смачивания [19].

Измерение диффузионной проницаемости и удельной электропроводности (ЭП) мембран вы-

полнялись по методикам, подробно описанным в работе [30]. Погрешность определения ЭП и коэффициентов диффузионной проницаемости (КДП) на одном образце мембраны не превышала 5% для исходных мембран и 10% — для модифицированных. Все эксперименты проводились в изотермических условиях при 25°C.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) мембран измерялись в проточной четырехкамерной ячейке по методике, описанной в [29]. В качестве основных параметров ВАХ были использованы величина предельного тока (i_{lim}), наклоны омического и сверхпредельного участка (di_{ohm}/dE_{ohm} и $di_{overlim}/dE_{overlim}$), а также протяженность плато предельного тока (Δ), которые определялись методом касательных. Погрешность определения i_{lim} не превышает 5% для исходных и 10% — для модифицированных мембран, для остальных параметров погрешность составляет не более 10%.

Для выявления влияния лактозы на электротранспортные свойства мембран использовались растворы электролитов с добавкой лактозы с концентрацией 40 г/л, что примерно соответствует ее содержанию в молочной сыворотке [17, 31]. Эксперименты по изучению влияния лактозы на ЭП проводились следующим образом. Сначала мембраны приводились в равновесие с раствором хлорида натрия с концентрацией 0.1 М в случае исходных образцов и 0.5 М в случае модифицированных. Контроль за установлением равновесия осуществлялся на основании измерения ЭП раствора. Критерием установления равновесия между раствором и мембраной являлось равенство ЭП раствора до и после суток контакта раствора с мембраной. После этого измерялась ЭП мембран. Далее раствор заменялся на раствор с такой же концентрацией хлорида натрия, но с добавлением лактозы в концентрации 40 г/л. Затем выполнялись измерения ЭП мембран через определенные промежутки времени. После каждого измерения порция раствора заменялась на свежую и перед каждым измерением контролировалась ЭП растворов. По критерию неизменности величины ЭП раствора до и после контакта с мембраной во всех случаях равновесие между мембраной и раствором сохранялось. Для учета влияния неоднородности структуры и свойств исходных гетерогенных мембран во всех экспериментах использовалось по 2 образца каждой мембраны, которые обозначены в тексте как образец 1 и образец 2.

Для выявления влияния лактозы на диффузионную проницаемость и ВАХ исследуемая мембрана уравнивалась с раствором электролита без лактозы, после чего выполнялся эксперимент по измерению КДП мембраны или ВАХ в этом растворе. После этого мембрана на сутки помещалась в раствор электролита с такой же концентрацией, но с добавлением лактозы. Затем

повторялся эксперимент по изучению диффузионной проницаемости или ВАХ мембраны в присутствии лактозы в рабочем растворе.

Для оценки влияния модифицирования поверхности мембраны ПАНИ на адгезию бактериальных клеток и формирование микробных биопленок проводилось моделирование иммобилизации клеток в условиях предварительного формирования на поверхности исходных и модифицированных полианилином мембран МК-40 и Ralex СМНРЕS микрослоя загрязняющих веществ, образующегося при нахождении в молочной сыворотке. Эксперименты проводились в стерильных условиях. Химическая стерилизация мембран проводилась путем погружения в 70% этиловый спирт на 10 мин, после чего этиловый спирт удалялся стерильной дистиллированной водой.

Для проведения эксперимента в качестве модельного биологического объекта были выбраны культуры с разным типом клеточной стенки — чистые культуры грамположительных *Bacillus* sp., а также грамотрицательных *Shewanella oneidensis* MR-1, выращенных в течение трех суток при температуре 30°C на питательном агаре. В качестве среды иммобилизации использовали стерилизованную молочную сыворотку (ТУ 9229-110-04610209-2002). Стерилизацию среды иммобилизации проводили автоклавированием при 0.5 атм в течение 30 мин. После выдерживания мембран в молочной сыворотке в течение суток в стерильных условиях при перемешивании вносили суспензии клеток *Bacillus* sp. или *Shewanella oneidensis* MR-1 в конечной концентрации около 10^6 кл/мл. После двухсуточной иммобилизации и формирования биопленок, при перемешивании на орбитальном шейкере, мембраны извлекали и смывали водой неадгезированные клетки. Для учета количества иммобилизованных на мембранах клеток использовали светлопольную и люминесцентную микроскопию с окрашиванием метиленовыми синим и акридиновым оранжевым соответственно. Для получения изображений использовали микроскоп Olimpus CX-41 с люминесцентной приставкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния полианилина на биообрастание гетерогенных мембран

Выполнено экспериментальное исследование биообрастания мембран МК-40 и Ralex СМНРЕS в молочной сыворотке для выявления влияния ПАНИ на поверхности мембран на этот процесс. Анализ полученных данных показал (рис. 1), что появление слоя полианилина на поверхности мембраны МК-40 разнонаправленно влияет на адгезию бактерий с разным типом строения кле-

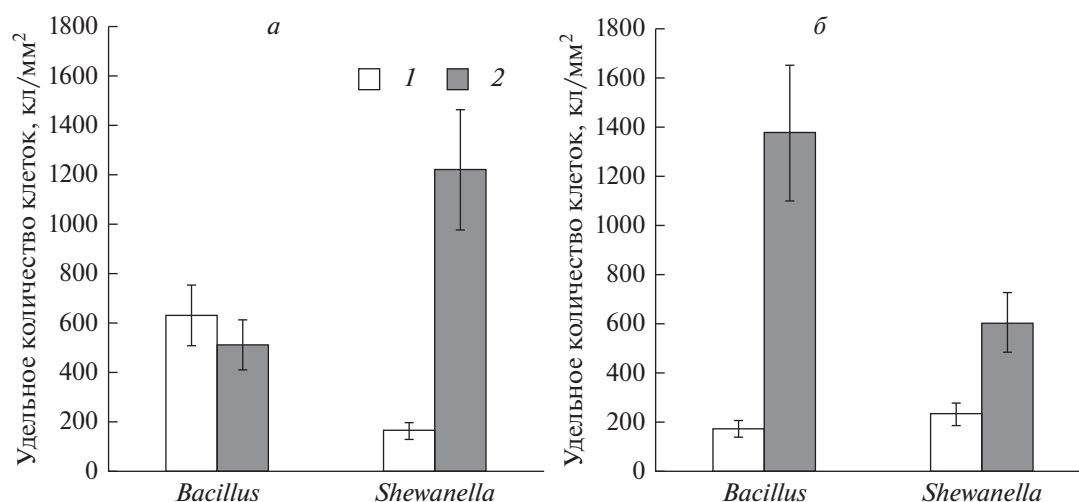


Рис. 1. Удельные показатели биообрастания исходных (1) и модифицированных ПАНИ (2) мембран МК-40 (а) и Ralex CMHPES (б) клетками культур *Bacillus* sp. и *Shewanella oneidensis* MR-1.

точной стенки. В случае с грамположительными бактериями рода *Bacillus* модифицирование мембраны несколько снизило биообрастание поверхности: удельное количество клеток на исходной мембране составило 628 кл/мм², в то время как на модифицированной 512 кл/мм². Однако при этом существенно усилилось биообрастание бактериями рода *Shewanella*, которые обладают клеточной стенкой грамтрицательного типа: удельное количество клеток на исходной мембране составило 166 кл/мм², а на модифицированной — 1217 кл/мм².

Однако для мембран Ralex CMHPES обнаружено существенное увеличение клеток на поверхности после модифицирования полианилином: удельное количество бактерий рода *Bacillus* достигало 1373 кл/мм², а бактерий рода *Shewanella* — 603 кл/мм², а в случае исходной мембраны — 173 и 233 кл/мм² соответственно.

Таким образом, появление слоя ПАНИ на поверхности мембран приводит к возрастанию показателей биообрастания клетками *Bacillus* sp. или *Shewanella oneidensis* MR-1, что может коррелировать с возрастанием адгезии лактозы и других компонентов, содержащихся в среде иммобилизации — молочной сыворотке, на более развитой поверхности. Более выраженное положительное влияние ПАНИ на биообрастание Ralex CMHPES по сравнению с МК-40 обусловлено тем, что большая часть поверхности Ralex CMHPES по сравнению с МК-40 покрыта зернами катионообменной смолы, на которой образуется модификатор. Площадь модифицированной поверхности мембраны больше в случае мембран Ralex CMHPES по сравнению с МК-40, что приводит к большему биообрастанию поверхности мембран.

Влияние лактозы на удельную электропроводность, диффузионную проницаемость и вольтамперные характеристики исходных и модифицированных мембран

На рис. 2 приведена ЭП базовых мембран в растворах, содержащих только хлорид натрия и хлорид натрия с добавлением лактозы. Оказалось, что добавка лактозы в раствор хлорида натрия приводит к снижению ЭП исходных мембран (рис. 2). Однако повторные измерения на протяжении нескольких дней показали, что невозможно получить воспроизводимые величины, поскольку результаты измерений отличались более чем в пределах погрешности их определения. При этом более значительное уменьшение ЭП наблюдалось для катионообменных мембран, которое составило 15 и 20% для мембран Ralex CMHPES и МК-40 соответственно. Для анионообменных мембран уменьшение ЭП составило около 10%.

Наблюдаемое снижение величины ЭП можно объяснить адсорбцией лактозы на поверхности мембран, величина которой, по-видимому, больше для катионообменных мембран. Так снижение ЭП для катионообменных мембран составляет 15–17%, в то время как для анионообменных — не более 10%. При этом в случае анионообменных мембран зависимость величины ЭП от времени контакта с раствором, содержащим лактозу, практически отсутствует и изменения носят случайный характер. В случае катионообменных мембран наблюдается уменьшение ЭП с увеличением времени контакта с раствором с лактозой. Это может указывать на увеличение количества адсорбируемой лактозы при увеличении времени контакта с раствором на катионообменных мембранах.

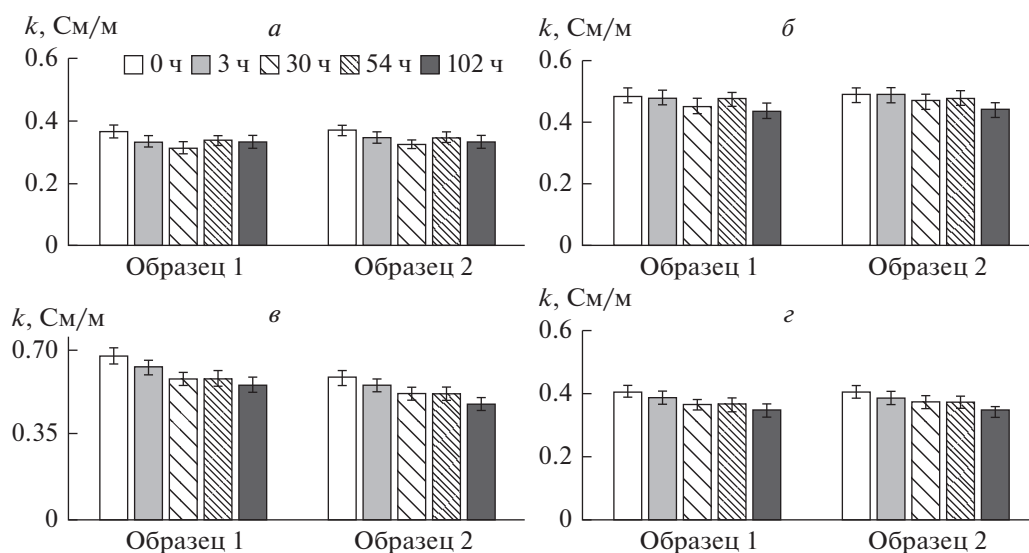


Рис. 2. ЭП мембран МА-41 (а), Ralex AMHPES (б), МК-40 (в) и Ralex CMHPES (г) в растворе 0.1 М NaCl (0 ч) и в растворе 0.1 М NaCl + 40 г/л лактозы. Время контакта с раствором, содержащим лактозу, указано на рисунке, время контакта 0 ч соответствует ЭП мембран в растворе 0.1 М NaCl.

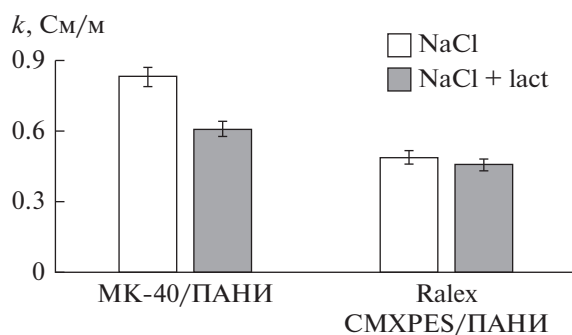


Рис. 3. ЭП мембран МК-40/ПАНИ и Ralex CMHPES/ПАНИ в растворе 0.5 М хлорида натрия и 0.5 М хлорида натрия с лактозой (NaCl + lact). Время контакта с раствором 0.5 М NaCl + 40 г/л лактозы составило 4 сут.

Аналогичные результаты получены и для модифицированных образцов: добавление лактозы приводит к некоторому понижению их ЭП. При этом более сильное снижение, до 15–25%, наблюдается для композитов на основе мембраны МК-40, в то

время как для мембраны Ralex CMHPES/ПАНИ уменьшение ЭП составляет 7–10% (рис. 3). Это может указывать на большую величину адсорбции лактозы на поверхности мембраны МК-40. Как и в случае с исходными мембранами, получить стабильные значения ЭП не удалось.

Изменение гидрофобно-гидрофильных свойств поверхности мембран может являться причиной изменения сорбции лактозы. В табл. 2 и на рис. 4 приведены результаты определения краевых углов смачивания (θ) модифицированной и немодифицированной поверхностей катионообменных мембран.

Величина θ для немодифицированной поверхности мембраны Ralex CMHPES/ПАНИ на 16% меньше, чем для этой же поверхности МК-40/ПАНИ, что указывает на большую гидрофильность мембраны Ralex CMHPES. Полученные результаты согласуются с приведенными в работе [32], где приведены результаты определения краевых углов смачивания на поверхности исходных мембран и также показано, что большей гидрофильностью обладает мембрана Ralex CMHPES по сравнению с МК-40. Поскольку состав мембран МК-40 и Ralex CMHPES примерно одинаковый, разница в гидрофильности может быть обусловлена более высокой степенью измельчения катионообменной смолы в случае Ralex CMHPES и, как следствие, большим ее содержанием на поверхности мембраны [26].

Краевой угол смачивания полианилина в форме эмеральдина составляет 65° [33]. Можно предположить, что синтез ПАНИ на поверхности

Таблица 2. Краевые углы смачивания модифицированных катионообменных мембран

Образец	Поверхность	θ°
МК-40/ПАНИ	Модифицированная	64 ± 3
	Немодифицированная	72 ± 3
Ralex CMHPES/ПАНИ	Модифицированная	58 ± 3
	Немодифицированная	60 ± 3

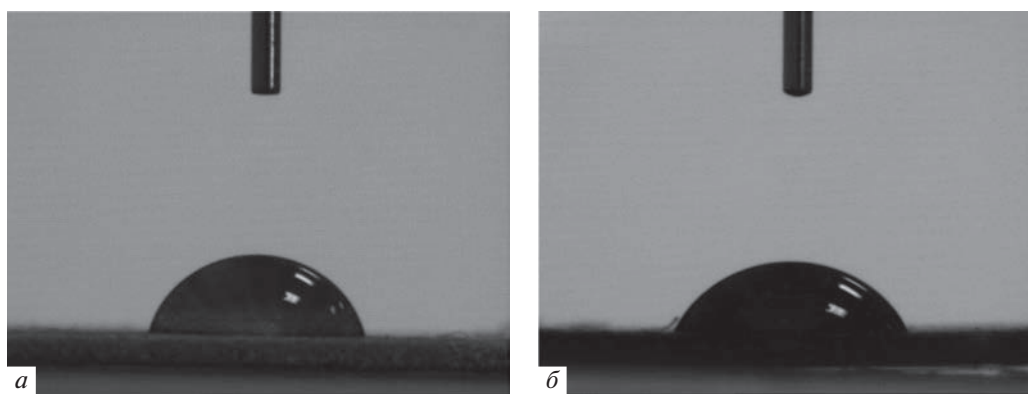


Рис. 4. Капля воды на немодифицированной (а) и модифицированной (б) поверхности мембраны МК-40/ПАНИ.

мембраны должен приводить к уменьшению значения краевого угла смачивания и увеличению гидрофильности ее поверхности. Действительно, модифицирование поверхности мембраны МК-40 приводит к уменьшению θ на 11%. Вместе с тем, появление ПАНИ на поверхности мембраны Ralex CMHPES не влияет на величину θ . Увеличение гидрофильности поверхности мембраны МК-40/ПАНИ, по-видимому, способствует лучшей адсорбции лактозы на ее поверхности, что приводит к существенному изменению ее транспортных свойств в отличие от мембраны Ralex CMHPES/ПАНИ.

Важным вопросом в случае ухудшения свойств мембран в ходе эксплуатации является возможность их регенерации. В качестве критерия восстановления свойств использовалась величина ЭП мембран. Процедура регенерации включала выдерживание каждого образца в индивидуальной емкости с раствором хлорида натрия при интенсивном перемешивании. Объем используемого раствора превышал объем образца примерно в 20 раз. Порции раствора менялись на свежие примерно 2 раза в сутки. Перед каждой сменой раствора измерялось значение ЭП образцов. Оказалось, что для полного восстановления значений ЭП понадобилось в среднем не менее 16 порций раствора хлорида натрия.

Изучение диффузии раствора хлорида натрия через исходные катионообменные мембраны показало, что в присутствии лактозы наблюдается незначительное, около 10–15%, возрастание КДП по сравнению с раствором хлорида натрия той же концентрации. При этом величина КДП мембран не зависит от времени контакта с раствором лактозы и остается одинаковой в пределах погрешности ее определения. В случае анионообменных мембран добавление лактозы приводит к небольшому, в пределах 5–7% снижению КДП, что практически не выходит за пределы погрешности изме-

рения. Так для мембраны МА-41 величина КДП снижается от 8.5×10^{-12} до 7.9×10^{-12} м²/с в 0.5 М растворе NaCl в результате добавления лактозы. Для мембраны Ralex AMHPES КДП снижается от 8.4×10^{-12} до 8.0×10^{-12} м²/с в тех же условиях.

Однако в случае модифицированных катионообменных мембран наличие в растворе лактозы приводит к существенному, в 2–2.5 раза, снижению КДП по сравнению с раствором хлорида натрия (рис. 5). Объяснением этому факту может быть то, что на модифицированной поверхности в результате ее развития полианилином создаются благоприятные условия для адсорбции лактозы, что затрудняет диффузию электролита. При этом очевидно, что адсорбция лактозы в случае модифицированных мембран будет больше, чем на исходных. Кроме того, как и в случае с ЭП, более выраженное уменьшение КДП наблюдается в случае мембраны МК-40.

Для оценки влияния лактозы на поляризационное поведение исходных и модифицированных мембран были измерены их ВАХ в растворе хло-

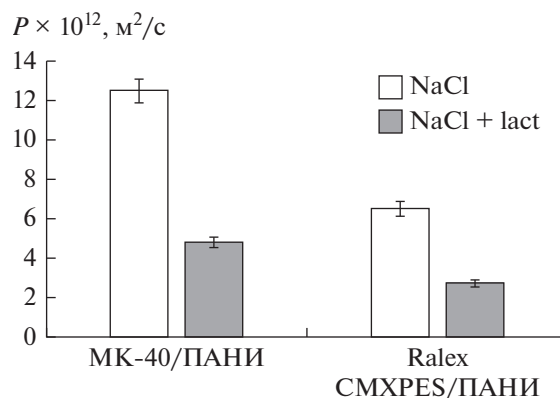


Рис. 5. КДП модифицированных мембран в растворе 0.5 М NaCl и 0.5 М NaCl с лактозой (NaCl + lact).

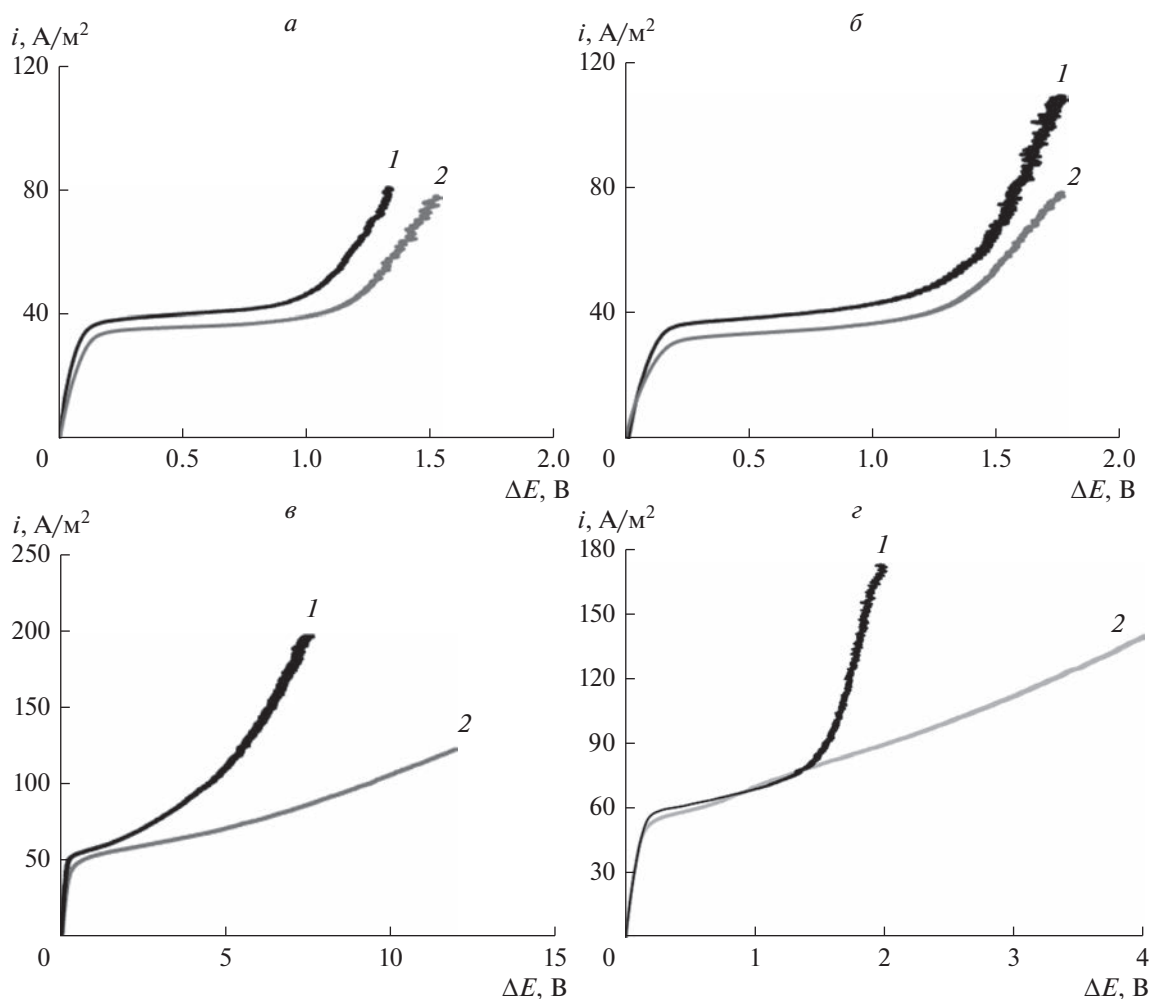


Рис. 6. ВАХ исходных катионообменных мембран МК-40 (*а*) и Ralex CMHPES (*б*), а также анионообменных мембран МА-41 (*в*) и Ralex AMHPES (*г*) в растворе 0.05 моль/л NaCl без лактозы (1) и с лактозой (2).

рида натрия с концентрацией 0.05 моль/л, содержащих 40 г/л лактозы. Обнаружено, что в целом присутствие лактозы практически не оказывает влияния на параметры ВАХ исходных и модифицированных катионообменных мембран (рис. 6а, 6б, табл. 3). Однако в случае обеих анионообменных мембран происходит существенное, в 4.5–7 раз, уменьшение наклона сверхпредельной области форма ВАХ в присутствии лактозы в растворе (рис. 6в, 6г). Такое изменение указывает на затруднение развития сопряженных эффектов концентрационной поляризации и в первую очередь электроконвекции [18, 34]. Поскольку единственным изменением в системе является появление лактозы, такие изменения ВАХ можно объяснить только адсорбцией лактозы на поверхности анионообменной мембраны под действием электрического поля. Поскольку существенных изменений ЭП и КДП анионообменных мембран в растворе,

содержащем лактозу, не наблюдалось, то адсорбция, по-видимому, возникает в результате наложения постоянного электрического поля на систему мембрана/раствор.

Можно предположить, что основной причиной адсорбции лактозы на поверхности анионообменных мембран является ион-дипольное взаимодействие между гидроксогруппами лактозы и аминогруппами, находящимися на поверхности мембран. В постоянном электрическом поле происходит ориентация молекул лактозы в соответствии с линиями напряженности электрического поля, что способствует их адсорбции в области ионогенных групп мембран. Не исключено также проникновение лактозы в селективные нанопоры [35]. В целом, наблюдаемая адсорбция лактозы сходна с адсорбцией белков на поверхности анионообменной мембраны [36]. В данном случае эффект начинает развиваться при плотностях то-

Таблица 3. Влияние лактозы на величину i_{lim} и Δ модифицированных катионообменных мембран при их ориентации немодифицированной (1) и модифицированной (2) поверхностью к потоку противоионов

Параметр	Раствор	МК-40/ПАНИ		Ralex CMHPES/ПАНИ	
		ориентация 1	ориентация 2	ориентация 1	ориентация 2
$i_{\text{lim}}, \text{A}/\text{m}^2$	NaCl	34.64 ± 0.35	33.08 ± 0.28	34.45 ± 0.16	34.54 ± 0.55
	NaCl + lact	33.23 ± 0.15	31.93 ± 0.25	33.39 ± 0.27	31.16 ± 0.35
$\Delta, \text{В}$	NaCl	1.01 ± 0.02	1.33 ± 0.03	1.60 ± 0.08	1.53 ± 0.02
	NaCl + lact	1.14 ± 0.02	1.33 ± 0.06	1.45 ± 0.09	1.57 ± 0.04

ка, близких к предельному значению, поскольку на омическом участке изменения ВАХ не наблюдаются. Возможно, это связано с повышением напряженности электрического поля в отдающем диффузионном слое раствора в результате уменьшения концентрации хлорида натрия вследствие развития концентрационной поляризации. Однако данное предположение требует дополнительного изучения.

Поскольку в случае анионообменных мембран в сверхпредельной области токов наблюдается значительное увеличение сопротивления электромембранной системы из-за адсорбции лактозы, более эффективно будет использование допредельных режимов электродиализа молочной сыворотки для исключения возрастания энергозатрат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияния лактозы на основные транспортные характеристики ионообменных мембран, такие как удельная электропроводность, диффузионная проницаемость и вольтамперные характеристики. В ходе проведенных исследований было выявлено значительное положительное влияние модифицирования поверхности мембран МК-40 и RalexCMHPES полианилином на адгезию и формирование биопленок из клеток *Bacillus* sp. и *Shewanella oneidensis* MR-1 в молочной сыворотке. Модифицирование Ralex CMHPES привело к усилению формирования обоих типов биопленок по сравнению с исходной мембраной. Однако более существенно эффект был выражен для грамположительных микробных клеток *Bacillus*. В то же время модифицирование МК-40, достоверно не изменяя адгезию *Bacillus*, значитель-

но увеличивало такой показатель для *Shewanella*. Обнаруженный эффект может быть связан с экранированием полианилина, который негативно влияет на бактерии, слоем органических соединений, которые более интенсивно адсорбируются из среды иммобилизации по сравнению с исходными мембранами.

Обнаружено, что добавление лактозы ведет к снижению удельной электропроводности исходных и модифицированных мембран, которое изменяется в ряду: МА-41, Ralex AMHPES < МК-40, Ralex CMHPES, Ralex CMHPES/ПАНИ < МК-40/ПАНИ. Диффузионная проницаемость анионообменных и исходных катионообменных мембран слабо зависит от присутствия лактозы в растворе, однако в случае модифицированных полианилином катионообменных мембран наблюдается снижение коэффициента диффузионной проницаемости в 2–2.5 раза. Добавка лактозы приводит к большему снижению транспортных характеристик модифицированных мембран МК-40 по сравнению с мембранами Ralex CMHPES. Это является подтверждением более существенной адсорбции лактозы на модифицированной полианилином поверхности мембраны МК-40, что обусловлено увеличением гидрофильности ее поверхности в результате модифицирования ПАНИ.

Параметры вольтамперных характеристик исходных и модифицированных полианилином катионообменных мембран не зависят от присутствия лактозы в растворе. Однако в случае анионообменных мембран наблюдается существенное уменьшение проводимости электромембранной системы в области сверхпредельных токов, которое обусловлено адсорбцией лактозы на поверхности анионообменных мембран в условиях электродиа-

лиза. Таким образом, адсорбция лактозы на анионо-обменных мембранах происходит преимущественно в условиях наложения постоянного внешнего электрического поля и приводит к существенному изменению электротранспорта ионов при плотностях тока выше предельного значения.

В целом полученные результаты показывают, что несмотря на наблюдаемое снижение транспортных характеристик, ионообменные мембраны остаются достаточно эффективными для электродиализа растворов молочной сыворотки, однако более эффективным будет их использование в допредельных токовых режимах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края (проект № 19-48-230040 p_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Jiang C., Bazinet L., Xu T. // Elsevier Inc. 2018. ISBN 9780128150566.
2. Chen G.Q., Eschbach F.I.I., Weeks M., Gras S.L., Kentish S.E. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 158. P. 230.
3. Wang Z., He P., Zhang H., Zhang N., Lü F. // Chem. Eng. J. 2022. V. 446. P. 136996.
4. Pelletier S., Serre É., Mikhaylin S., Bazinet L. // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 186. P. 106.
5. Serre E., Rozoy E., Pedneault K., Lacour S., Bazinet L. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 163. P. 228.
6. Chen G.Q., Talebi S., Gras S.L., Weeks M., Kentish S.E. // J. Environ. Manage. 2018. V. 224. P. 406.
7. Faucher M., Perreault V., Ciftci O.N., Gaaloul S., Bazinet L. // Futur. Foods. 2021. V. 4. P. 100052.
8. Merkel A., Vavro M., Ondrušek M., Voropaeva D., Yaroslavtsev A., Dvořák L., Stulac M., Bauer S.A.W. // Int. Dairy J. 2021. V. 121. P. 105102.
9. Ozel B., McClements D.J., Arıkan C., Kaner O., Oztop M.H. // Food Res. Int. 2022. V. 160. P. 111682.
10. Blaschek K.M., Wendorff W.L., Rankin S.A. // J. Dairy Sci. 2007. V. 90. P. 2029.
11. Fidaleo M., Moresi M. // Adv. Food Nutr. Res. 2006. V. 51. P. 265.
12. Persico M., Bazinet L. // J. Memb. Sci. 2018. V. 549. P. 486.
13. Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81.
14. Ruiz B., Sistat P., Huguet P., Pourcelly G., Araya-Farias M., Bazinet L. // J. Memb. Sci. 2007. V. 287. P. 41.
15. Mikhaylin S., Nikonenko V., Pourcelly G., Bazinet L. // Green Chem. 2015. V. 18. P. 307.
16. Šimová H., Kysela V., Černín A. // Desalin. Water Treat. 2010. V. 14. P. 170.
17. Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L. // J. Dairy Sci. 2018. V. 101. P. 7833.
18. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденнова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Пурсели Ж. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 10. С. 1266.
19. Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Sharafan M.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // Desalination. 2022. V. 537. P. 115821.
20. Харина А.Ю., Чарушина О.Е., Елисеева Т.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 145.
21. Gallarato L.A., Mulko L.E., Dardanelli M.S., Barbero C.A., Acevedo D.F., Yslas E.I. // Colloids Surf. B. 2017. V. 150. P. 1.
22. Gizdavic-Nikolaidis M.R., Bennett J.R., Swift S., Eastel A.J., Ambrose M. // Acta Biomater. 2011. V. 7. P. 4204.
23. Gizdavic-Nikolaidis M.R., Pagnon J.C., Ali N., Sum R., Davies N., Roddam L.F., Ambrose M. // Colloids Surf. B. 2015. V. 136. P. 666.
24. Milakin K.A., Morávková Z., Acharya U., Kašparová M., Breitenbach S., Taboubi O., Hodan J., Hromádková J., Unterwieser C., Humpolíček P., Bober P. // Polymer (Guildf). 2021. V. 217. P. 123450.
25. Yslas E.I., Cavallo P., Acevedo D.F., Barbero C.A., Rivala V.A. // Mater. Sci. Eng. C. 2015. V. 51. P. 51.
26. Akberov E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L. // J. Membr. Sci. 2018. V. 566. P. 317.
27. Заболоцкий В.И., Новак Л., Коваленко А.В., Никоненко В.В., Уртенев М.Х., Лебедев К.А., Бут А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 4. С. 265.
28. Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirkaya S.A., Falina I.V., Khanukaeva D.Y. // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 2623.
29. Andreeva M.A., Loza N.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Larchet C. // Membranes. 2020. V. 10. № 7. 145.
30. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Ghusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
31. Kravtsov V., Kulikova I., Mikhaylin S., Bazinet L. // J. Food Eng. 2020. V. 277. P. 109891.
32. Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., Nikonenko V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Pismenskaya N. // Membranes. 2022. V. 12. Iss. 8. P. 765.
33. Jamadade V.S., Dhawale D.S., Lokhande C.D. // Synth. Metals. 2010. V. 160. Iss. 9–10. P. 955.
34. Письменская Н.Д., Мареев С.А., Похидня Е.В., Ларше К., Даммак Л., Никоненко В.В. // Электрохимия. 2019. V. 55. С. 1471.
35. Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Pismenskaya N., Grande D. // J. Memb. Sci. 2013. V. 446. P. 255.
36. Persico M., Mikhaylin S., Doyen A., Firdaous L., Hamtami R., Bazinet L. // J. Memb. Sci. 2016. V. 520. P. 914.

The Effect of Lactose on the Transport Properties of Ion-Exchange Membranes

N. V. Loza¹ *, N. A. Kutenko¹, M. A. Brovkina¹, A. A. Samkov¹, and M. N. Kruglova¹

¹Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: Nata_Loza@mail.ru

The influence of lactose on the basic transport characteristics of ion exchange membranes, including cation-exchange membranes modified by polyaniline, has been studied. A positive effect on biofouling by *Bacillus* sp. or *Shewanella oneidensis* MR-1 cell cultures of modified MK-40 and Ralex CMHPES membranes has been found. That is mainly due to the different area of the conductive surface of these membranes. It has been revealed that the presence of lactose in a solution leads to a decrease in the conductivity of all studied membranes. However, the most significant effect is manifested for MK-40 membrane modified by polyaniline: its electrical conductivity is reduced by 15–25%. The diffusion permeability of the anion-exchange and initial cation-exchange membranes is poorly dependent on the presence of lactose in the solution. However, its decrease is observed by 2–2.5 times in the case of cation-exchange membranes modified by polyaniline. A significant effect of lactose on the current-voltage characteristics of the anion-exchange membranes has been found. This fact indicates significant adsorption of lactose on membrane surface in an external electric field. It is shown that ion-exchange membranes remain quite effective for electrodialysis of hydrochloric serum solutions, but their use is more effective at under limiting current modes.

Keywords: ion-exchange membrane, polyaniline, lactose, diffusion permeability, conductivity, current-voltage characteristics, biofouling, *Bacillus*, *Shewanella*

УДК 628.165:66.081.63

ПРЯМОЙ ОСМОС СЕГОДНЯ: ПЕРСПЕКТИВЫ И ОГРАНИЧЕНИЯ

© 2023 г. А. П. Андрианов^{а,*,**}, О. В. Янцен^{а, b}, Р. В. Ефремов^с

^аООО “ВТ эксперт”, ул. Саморы Машела, 2а, пом. 611, Москва, 117198 Россия

^бФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе”,
ул. Миклухо-Маклая, 23, Москва, 117997 Россия

^сФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет” (НИУ МГСУ),
Ярославское ш., 26, Москва, 129337 Россия

*e-mail: laerimarum@mail.ru

**e-mail: apa@wtexpert.ru

Поступила в редакцию 10.02.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Прямой осмос рассматривают как новую, передовую технологию, способную составить конкуренцию существующим на мировом рынке методам опреснения, обессоливания, очистки и концентрирования природных и сточных вод. В настоящем обзоре представлены возможные области применения прямого осмоса, технологические схемы и наиболее яркие примеры внедрения. Рассмотрены вопросы разработки мембран для прямого осмоса, составов осмотических агентов и их регенерации, загрязнения мембран. Особое внимание уделено проблемам, возникающим при работе мембран прямого осмоса, энергетической и экономической оценке рассматриваемой технологии. Сделаны выводы о текущем статусе коммерческого внедрения прямого осмоса и основных барьерах, встающих на пути его освоения.

Ключевые слова: обессоливание, опреснение, обратный осмос, осмотический агент, прямой осмос, технико-экономическая оценка

DOI: 10.31857/S2218117223040028, EDN: RSYSKA

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема опреснения морской и солоноватой воды, очевидно, не стоит так остро перед водной отраслью в России, как во многих зарубежных странах, испытывающих дефицит пресной воды. В особенности это касается стран Ближнего Востока и Северной Африки, где располагается около половины существующих опреснительных станций [1], а также США, Китая и Австралии. Тем не менее, задачи совершенствования процессов обессоливания и опреснения также актуальны и в отечественной практике, в особенности в сфере утилизации концентратов и солоноватых производственных стоков, дренажных вод хвостохранилищ и полигонов ТБО и т.д. В настоящее время бесспорным лидером в области обессоливания является обратный осмос, обеспечивающий более двух третей всех установленных мощностей в мире [2]. Этому способствуют относительно низкие приведенные затраты, компактность оборудования и удобство эксплуатации. При наличии

дешевых источников тепловой энергии (как, например, в Саудовской Аравии, ОАЭ, Кувейте) экономически выгодным становится использование многоступенчатых испарительных установок мгновенного вскипания или многоступенчатых дистилляционных установок, в том числе термокомпрессионных, на которые суммарно приходится четверть установленной мощности опреснительных станций [1]. Несмотря на успехи этих технологий и большой объем научно-технических разработок, выполненных в последние несколько десятилетий [2, 3], обеспечивший как широкомасштабное внедрение обратного осмоса, так и повышение энергоэффективности термической дистилляции, имеющиеся недостатки и ограничения заставляют вести активный поиск и разработку новых методов обессоливания. Так, за последние 10–15 лет существенно, до 25%, возросла доля публикаций, посвященных новым технологиям опреснения, к которым относят нанофильтрацию (как метод частичного обессоливания мор-

ской воды), прямой осмос (FO – forward osmosis, в некоторых публикациях – direct osmosis) и мембранную дистилляцию [2]. Одна из активно исследуемых технологий – прямой осмос: так, начиная с 2005 г., появляются первые систематические сообщения о проводимых исследованиях, а с 2011 г. начинается бурный рост числа публикаций, число которых в настоящее время приближается к 6000 (по результатам поиска в базе ScienceDirect). Между тем в отечественной литературе эта технология практически не упоминается, за исключением нескольких обзорных статей и единичных сообщений о проводимых исследованиях [4–6].

Несмотря на относительную “молодость” этого направления мембранной науки, оно имеет давнюю историю. Как известно, явление прямого осмоса было обнаружено и описано в 1748 г. французским священником и физиком Жаном-Антуаном Ноле, а его соотечественник Огюстен-Пьер Дюбрюнфо в 1853 г. впервые применил принцип осмотического разделения для очистки патоки (мелассы) от ее солей и предложил конструкцию плоскостранного мембранного аппарата [7]. Здесь, строго говоря, имеет место не совсем прямой осмос в современном инженерном представлении, а диализ, так как через полупроницаемую перегородку в направлении, обратном току воды, проходят минеральные и низкомолекулярные органические соли, от которых и очищается патока. В дальнейшем аппаратура для мембранного разделения патоки неоднократно совершенствовалась.

Один из первых патентов, где прямой осмос предлагалось использовать для концентрирования растворов с использованием раствора хлорида кальция и описывается изготовление неорганической полупроницаемой мембраны относится к 1909 г. [8]. Впоследствии отдельные исследования стали появляться уже одновременно с развитием технологии обратного осмоса [9–11], и здесь следует особо отметить роль Синдея Лоеба, который является изобретателем т.н. осмоса с “задержкой” давления (PRO – pressure retarded osmosis), основанного на прямом осмосе [12, 13]. Помимо Лоеба системные исследования в 70-е гг. проводили Кеслер и Муди [14]. Однако вплоть до 21 века работы в области применения прямого осмоса для обессоливания воды оставались единичными и не стали сколько-нибудь заметным направлением мембранной науки.

В последние десятилетия во всем мире больше внимания стало уделяться вопросам энергоэффективности методов обессоливания, поиску альтернативных источников энергии для опреснения, гибридным технологиям [15–17]. К числу последних относят и применение прямого осмоса

для разбавления исходной соленой воды перед обратноосмотическими установками или для выработки энергии для электроснабжения опреснительной станции (технология PRO) [18–20]. Несмотря на “многообещающие” заголовки, опреснение на основе возобновляемых ресурсов в настоящее время не более чем простые комбинации “зеленых” источников энергии и известных технологий водоподготовки, обеспечивающих снижение потребления “традиционной” электроэнергии [17, 21, 22].

Прямой осмос пропагандируется и в качестве низкоэнергетического метода опреснения. Приведем здесь данные по энергопотреблению станций опреснения морской воды на основе прямого и обратного осмоса. Если обратноосмотические установки оснащены устройствами для рекуперации энергии концентрата, то удельное потребление электроэнергии составляет в идеальном случае 3.5–4.5 кВт ч/м³, но может быть 4–6 кВт ч/м³ и более при отсутствии рекуператоров, достигая 10–15 кВт ч/м³ для станций малой производительности [21, 22]. Для случая обессоливания солоноватых вод потребление энергии лежит в пределах 1.5–2.5 кВт ч/м³. Для дальнейшего снижения удельного энергопотребления (оценочно до 2 кВт ч/м³ для морской воды), а также уменьшения сброса концентрата ведутся разработки в области технологии обратного осмоса с замкнутым контуром (CC-RO – closed circuit reverse osmosis) или полупериодического обратного осмоса (HBSRO – hybrid batch/semi-batch reverse osmosis), то есть с рециркуляцией концентрата и периодическим его сбросом [23, 24]. В сравнении с обратным осмосом сам процесс прямого осмоса требует очень мало энергии (порядка 0.1 кВт ч/м³ и менее), необходимой для работы насосов низкого давления, однако с учетом остальных процессов, главным из которых является стадия регенерации, энергопотребление может варьироваться от 3 до 8 кВт ч/м³ [25]. Ниже этот вопрос будет освещен подробнее, а сейчас перейдем к рассмотрению сущности самой технологии прямого осмоса.

2. СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА ПРЯМОГО ОСМОСА

Процесс прямого осмоса (рис. 1) заключается в проникновении растворителя (воды) через полупроницаемую мембрану из раствора с более низким осмотическим давлением (с более низкой концентрацией растворенных веществ) в раствор с более высоким осмотическим давлением (с более высокой концентрацией растворенных веществ). Для этого процесса не требуется приложения какой-либо внешней движущей силы, бо-

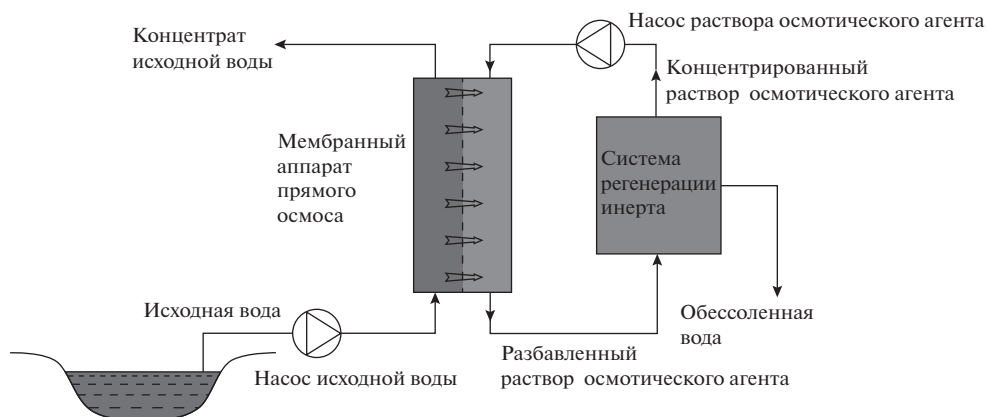


Рис. 1. Упрощенная схема опреснения воды прямым осмосом.

лее того, при разбавлении концентрированного раствора проникающим через мембрану растворителем возможно получить механическую энергию, на чем основан принцип работы осмотической электростанции. Главная задача возникает при дальнейшем отделении растворителя от раствора осмотического агента¹ (соли или неэлектролита). Для этого используют термические, мембранные (ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос) и физические (магнитные поля) методы и их комбинации. В результате получается исходный концентрированный раствор, который направляют обратно в аппараты прямого осмоса и чистый растворитель (пресная вода). Раствор осмотического агента, с одной стороны, должен иметь большое осмотическое давление (превышающее осмотическое давление опресняемой воды), и как следствие, высокую концентрацию осмотического агента, который в свою очередь должен иметь отличную растворимость в воде, а с другой стороны, должен легко отделяться от воды, по крайней мере, это разделение должно быть проще и энергетически выгоднее, чем разделение исходной морской воды термическим, мембранным или иным методом. И наконец, отделенная пресная вода не должна содержать заметных количеств осмотического агента, то есть это разделение должно быть высокоселективным, а сам осмотический агент — сохранять свои свойства в течение многих и многих циклов регенерации, не быть токсичным и не разрушать мембрану. Все вышеперечисленное делает техноло-

гию опреснения прямым осмосом совсем не такой простой, как может показаться с первого взгляда.

Несмотря на то, что технология прямого осмоса выглядит более сложной по сравнению с традиционным обратноосмотическим обессоливанием, тем не менее у прямого осмоса есть и свои преимущества. Во-первых, так как движущей силой процесса является разность концентраций (разность осмотических давлений), а не разность статических давлений, как при обратном осмосе, то и загрязнение мембран коллоидными и органическими примесями будет меньше, и оно будет легче устраняться [26]. Это позволяет упростить предварительную подготовку опресняемой воды. Во-вторых, ступень регенерации работает на чистой воде, содержащей в основном только осмотический агент, что при использовании мембранного разделения позволяет повысить выход фильтра и не беспокоиться о осадкообразовании на мембранах и не расходовать антискалант. В-третьих, та часть исходных примесей, которые смогут проникнуть через мембраны прямого осмоса, будут встречены вторым барьером разделения на стадии регенерации осмотического агента. Наконец, по теоретическим расчетам, возможно получить более низкое энергопотребление в сравнении с обратным осмосом и тем более — в сравнении с термической дистилляцией [27]. Еще одно преимущество прямого осмоса — возможность обработки потоков с очень высоким содержанием, например, 240 г/л и более [28, 29].

Обсуждая проблему обработки высокоминерализованных вод, следует упомянуть о такой технологии, как обратный осмос с осмотической поддержкой (OARO — Osmotically assisted reverse osmosis или OMRO — Osmotically mediated reverse osmosis) [30, 31], так как он включает в себя принципы работы как прямого, так и обратного осмо-

¹ В отечественной литературе нет устоявшегося термина, обозначающего «вытяжной раствор» (если переводить дословно с английского термин «draw solution»). В более ранней зарубежной литературе иногда встречается термин «осмотический агент» («osmotic agent»), который предлагается использовать здесь для обозначения концентрированного раствора или суспензии, используемых при прямом осмосе.

са. Кратко, суть метода состоит в том, что со стороны пермеата циркулирует раствор с содержанием, меньшим, чем в исходной воде. За счет этого обратный осмос может работать при более низком трансмембранном давлении. Циркулирующий раствор затем отправляется на вторую ступень “обычного” обратного осмоса, где получается пресная вода, или же еще на одну ступень OARO. По сравнению с прямым осмосом, при OARO циркулирующий раствор менее концентрирован, чем исходный раствор, и, следовательно, легче поддается обработке.

На эффективность процесса прямого осмоса влияют несколько основных факторов: характеристики мембраны прямого осмоса, в частности, ее селективность и проницаемость, свойства осмотического агента и параметры эксплуатации, описывающие стадию прямого осмоса и стадию регенерации раствора осмотического агента. Рассмотрим эти факторы подробнее.

3. ОСМОТИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ПРЯМОГО ОСМОСА

В качестве веществ, обеспечивающих высокое осмотическое давление раствора, могут применяться минеральные и органические соли, растворенные газы, органические вещества и наночастицы [32, 33]. Самыми ранними осмотическими агентами были растворенные газы, такие как аммиак и диоксид углерода [34]. В водном растворе эти газы находятся в виде бикарбонат-ионов и ионов аммония, а регенерация производится путем нагревания смеси и выделения газообразного аммиака и углекислого газа, оставляющих после себя очищенную воду. Для получения питьевой воды этот осмотический агент не очень пригоден, ввиду его проникновения в очищенную воду и возникающей необходимости обеспечивать в ней нормативные требования по иону аммония. В качестве альтернативы испытывалась возможность использования смеси третичных аминов и CO_2 . Ее преимущество заключается в более высоком осмотическом давлении и более низкой температуре, необходимой для ее регенерации [32].

Теоретически в качестве осмотического агента можно использовать любую хорошо растворимую минеральную соль: хлориды (KCl , NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , LiCl), нитраты ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KNO_3), соли аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3), некоторые сульфаты (K_2SO_4 , MgSO_4) и дигидрофосфаты (KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) и др. [32]. Однако для опреснения морской воды многие из этих солей непригодны, так как содержатся в самой исходной воде, а соли кальция, сульфаты и (гидро)карбонаты могут вызывать солеотложе-

ния на мембранах. Кроме того, одновалентные ионы лучше проникают через осмотическую мембрану и труднее концентрируются обратным осмосом при регенерации осмотического агента. Наиболее подходящей минеральной солью при обессоливании природных вод, по мнению, высказанному в [35], является MgCl_2 . В случае обработки вод с высоким содержанием и использованием минеральных растворов с концентрацией, близкой к пределу растворимости, одним из возможных методов их регенерации является мембранная дистилляция [28].

Для случаев, когда прямой осмос используется как метод концентрирования сточных вод, исследователями рассматриваются осмотические агенты, не требующие последующей разделительной обработки. В этом качестве можно использовать концентрированный раствор калийных или нитратных удобрений (KCl , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.), при этом в процессе прямого осмоса он разбавляется водой, прошедшей через мембрану из обрабатываемой воды (солончатая вода или очищенная сточная вода) и полученный раствор можно использовать для фертигации при орошении сельскохозяйственных культур [32]. Этот подход имеет ряд ограничений, в том числе из-за высокой степени проникновения удобрений в обрабатываемую воду, что вызывает экологические проблемы при ее сбросе, и в ряде случаев — из-за необходимости в дальнейшем разбавлении раствора осмотического агента перед его внесением в почву [36].

Для целей опреснения скорее могут найти применение растворы органических веществ: сахарозы, фруктозы или глюкозы, ЭДТА, полиакрилатов, полиэтиленгликоля, этанола, альбумина, ацетата натрия или кальция, 2-метилимидазола и др. [32, 33]. Некоторые органические осмотические агенты способны генерировать высокое осмотическое давление и при этом их можно сконцентрировать ультра- или нанофильтрацией.

Перспективная группа полимерных осмотических агентов — это термочувствительные полимеры, например, на основе поли-N-изопропилакриламида (PNIPAM-полимеры), способных переходить из формы водорастворимой спирали в гидрофобную глобулу при небольшом нагреве. Это позволяет существенно упростить процедуру разделения раствора осмотического агента. К термочувствительным полимерам относятся PSS-PNIPAM (PSS — полистиролсульфонат натрия), тетрабутилполистиролсульфонат натрия, цвиттерионные полимеры — например, полисульфобетаин [32, 37], гидрогели на основе PNIPAM-полимеров [38].

Термочувствительные полимеры характеризуются нижней критической температурой растворения, ниже которой они полностью растворены в воде, а при ее превышении происходит их отделение от воды. Для разных соединений, испытываемых для процесса прямого осмоса, эта температура лежит в пределах от 20 до 100°C [39]. Очевидно, что температура ниже 25–30°C нежелательна, так как при некоторых применениях она приближается к температуре обрабатываемой воды, а слишком высокая — энергетически невыгодна. Растворы осмотических агентов на основе термочувствительных полимеров привлекают возможностью использования для их регенерации источников низкопотенциальной тепловой энергии — сточных вод, вод из оборотных систем охлаждения, солнечной энергии и, наконец, температуры самой окружающей среды для их охлаждения или нагрева [40].

Известно также о применении термочувствительных полимеров с верхней критической температурой растворения [41–43]. В этом случае процесс прямого осмоса ведут при повышенной температуре (50–60°C), а для регенерации раствора осмотического агента его охлаждают до 20–25°C, при этом он разделяется на две фазы: одну, обогащенную полимером, и вторую — с низкой концентрацией полимера; последнюю дополнительно подвергают обработке методом нанофильтрации или обратного осмоса для получения чистой воды.

Большой потенциал в качестве термочувствительных растворов осмотических агентов продемонстрировали неионные амфифильные блок-сополимеры [39, 44, 45]. Эти сополимеры могут быть линейные [39, 44, 45] или разветвленные [45] и состоят из гидрофильных мономеров (групп оксида этилена), так и из гидрофобных мономеров (групп оксида пропилена или оксида бутилена) в определенной последовательности. Растворимость этих сополимеров зависит от изменения их гидрофильности при нагреве, а их свойства в значительной степени определяются гидрофильных сегментами [39]. Для случая обработки концентратов или опреснения морской воды содержание данного сополимера в растворе должно быть не менее 55–60 мас. % [39, 44], а при приближении к 65–75 мас. % его осмотическое давление резко возрастает, достигая в отдельных случаях 100 атм [45].

К достоинствам термочувствительных полимеров относят их стабильность, очень низкую обратную диффузию в обрабатываемую воду (молекулярная масса от 1000–2000 Да), нетоксичность [43] и коммерческую доступность — ряд из них выпускается в промышленных масштабах [39]. Один из существенных недостатков “обычных” неионогенных полимерных осмотических аген-

тов — низкий поток воды через мембрану прямого осмоса (1–2 л/м² ч), в лучших случаях он достигает 3–4 л/м² ч [43, 45]. В этой связи большие надежды связывают с органическими осмотическими агентами, относящимися к группе ионных жидкостей [40, 46, 47]. Благодаря своей диссоциации на ионы, они способны обеспечивать высокое осмотическое давление и хорошо растворимы, они стабильны в растворе и малолетучи, и потенциально должны обеспечивать больший поток воды через мембрану. Однако сравнение результатов испытаний различных термочувствительных растворов осмотических агентов, приведенное в [43], показывает, что при опытах на деионизованной воде поток через мембрану для ионных жидкостей действительно больше, чем для других термочувствительных полимерных осмотических агентов, но на имитатах морской или солоноватой воды производительность мембран примерно одинаковая. Исключение составили результаты, полученные в [46] для группы олигомеров, относящихся к группе глубоких эвтектических растворителей (DES — deep eutectic solvent).

Глубокие эвтектические растворители — это разновидность ионных жидкостей, но являющаяся смесью нескольких компонентов (кислот и оснований) [48]. Чаще всего их получают комплексованием соли четвертичного аммония (хлорида холина) с солью металла или донором водородной связи (мочевина, глицерин, этиленгликоль, малоновая, щавелевая или уксусная кислоты), или соли металла с донором водородной связи. Они отличаются простым синтезом, нетоксичностью и главное — способностью к биологическому разложению, что важно при их утилизации [40, 48]. Растворы осмотических агентов типа DES, синтезированных на основе хлорида холина и итаконовой кислоты, смогли обеспечить поток через мембрану 10–15 л/м² ч для случаев обработки имитатов морских вод [46] и до 5 л/м² ч — при концентрации сточных вод [49]. Интересной особенностью последних разработок в этой области является создание на основе глубоких эвтектических растворителей “умных” гидрогелей, изменяющих свое состояние в зависимости от выбранного воздействия — света, тепла, величины pH, напряженности магнитного поля [50]. Термочувствительные гидрогели создаются путем сополимеризации DES и N-изопропилакриламида (NIPAM) [51].

Еще одно направление в области осмотических агентов — это использование магнитных наночастиц, синтезированных из оксидов железа (маггемит (γ -Fe₂O₃), магнетит (Fe₃O₄) и гематит (α -Fe₂O₃)) и покрытых пленкой на основе полиакриловой кислоты, 2-пирролидона, триэтиленгликоля, полиглицерина, полиакрилата натрия

или других полимерных соединений [33, 52–54]. Полимерная пленка стабилизирует коллоидные частицы, защищает оксидное ядро и за счет частичной ионизации полимерных групп увеличивает осмотическое давление, которое в основном зависит от поверхностного заряда наночастиц, их размера и гидрофильности [53, 55]. Размеры магнитных частиц в различных исследованиях варьируются от 1 до 200 нм, но оптимальным размером считается 15–20 нм [53]. И хотя эти частицы не являются электролитами, главным их преимуществом является чрезвычайно высокое отношение площади поверхности к объему и большие размеры сравнению с неорганическими солями и органическими молекулами, что облегчает их извлечение с использованием магнитных полей, а в ряде случаев — мембранными процессами низкого давления, такими как микро-, ультра- или нанофильтрация. Более того, суспензии таких наночастиц способны создавать очень высокое осмотическое давление, до 70 атм (для частиц на основе полиакриловой кислоты), что намного выше осмотического давления морской воды в 26 атм, что делает их очень привлекательными для опреснения [56]. Для создания такого высокого осмотического давления концентрация магнитных частиц в растворе должна достигать 25–33 мас. % [53, 57].

Так как мелкие (например, 5 нм) магнитные частицы труднее удерживаются магнитным полем, то для их временного укрупнения (агрегации) перед магнитной сепарацией предлагается использовать покрытия на основе термочувствительных полимеров, меняющих свою гидрофильность при изменении температуры [52, 57]. Последние могут активироваться не только прямым нагревом суспензии, но с помощью солнечного излучения, для это в состав ядра магнитных частиц вводят наночастицы серебра [52].

Еще одним способом отделения магнитных частиц путем их агрегации является продувка суспензии осмотического агента газами [52, 58]. Для этого магнитная наночастица покрывается ПАВ с гидрофобными алкильными цепями со свободными аминогруппами, которые вызывают агрегацию наночастиц в водном растворе. При продувке раствора CO_2 эти аминогруппы вступают в реакцию с CO_2 с образованием ионов алкиламмония, которые обеспечивают хорошую гидрофильность наночастиц для их диспергирования в воде [52]. Обратное восстановление гидрофильности наночастиц при регенерации суспензии осмотического агента осуществляется его продувкой азотом.

Эффективное и экономичное отделение остаточных количеств магнитных наночастиц от чистой воды остается проблемой и использование

ультрафильтрации здесь могло бы быть хорошим решением, но оно имеет ограничения, так как отдельные наночастицы и следовые количества полимера могут проходить в очищенную воду. В этой связи разрабатываются суспензии осмотического агента на основе углеродных нанотрубок, в которые внедрены частицы оксида железа (Fe_3O_4) и функционализированные карбоксильными группами, переведенными в соли калия [59]. Суспензии на основе таких модифицированных нанотрубок продемонстрировали высокое осмотическое давление при низких концентрациях (0.75–1 г/л), а их размер (диаметр — 4.5 мкм и длина — десятки мкм) позволяет легко отделять их остаточные количества от очищенной воды с помощью низконапорной микро- или ультрафильтрации [59].

Вместо магнитных наночастиц возможно использовать и немагнитные коллоидные частицы, для отделения которых использовать традиционные приемы сепарации, гидрогели с наполнителями из углеродных частиц или коллоидные частицы, растворимость которых очень чувствительна к температуре [33]. Высокую производительность прямого осмоса показал с осмотическими агентами на основе углеродных квантовых точек с карбоксильными функциональными группами в натрий-форме [52]. Углеродные квантовые точки имеют размеры менее 10–20 нм и обладают химической инертностью, гидрофильностью, стабильностью и характеризуются высоким осмотическим давлением, что обеспечивает высокий поток воды через мембрану при относительно низких концентрациях осмотического агента [60]. Их используют и в синтезе самих мембран прямого и обратного осмоса для формирования бездефектного, гладкого селективного слоя с высокой гидрофильностью, обеспечивающей большую производительность [61, 62]. Они могут обладать и другими интересными свойствами: например, углеродные квантовые точки, работающие как катализаторы или искусственные ферменты, вырабатывали радикалы кислорода для защиты мембран прямого осмоса от биообрастания [63].

В качестве раствора осмотического агента могут выступать концентраты обратноосмотических установок, и если это реализуется в одной установке, то это фактически “обычная” технология прямого осмоса, где обратноосмотическая установка работает в циркуляционном режиме и производит пресную воду [33]. Подобная схема была реализована компанией “Modern Water” на первой производственной установке производительностью 100 м³/сут в Эль-Халуфе (Оман) для опреснения воды Аравийского моря [64].

Поиск наиболее подходящего осмотического агента является сложной задачей, оптимального

решения не существует, так как потенциальные области применения прямого осмоса многообразны, что обуславливает и многообразие требований к свойствам осмотических агентов. Каждый год появляется такое множество сообщений об разработке новых рецептур или применении известных соединений, что даже простое их перечисление выходит за рамки данной статьи. Большинство описанных осмотических агентов еще находятся на стадии лабораторных испытаний из-за их высокой стоимости, низкой производительности основного процесса или малой эффективности при регенерации. Причем эффективность основного процесса (прямого осмоса) и энергозатраты на регенерацию являются ключевым фактором.

Например, полиэлектролиты хорошо задерживаются с помощью ультрафильтрации, которая считается экономичным низконапорным мембранным методом. Однако при той концентрации исходного раствора полиэлектролитов его осмотическое давление, которое помогает процессу прямого осмоса, так же мешает процессу ультрафильтрации, заставляя повышать рабочее давление до уровня, соответствующего давлению на обратноосмотических мембранах, разделяющих раствор осмотического агента на основе минеральных солей. Таким образом, переход на органический осмотический агент и ультрафильтрацию оказывается энергетически невыгодным [65].

Несмотря на большое число испытанных осмотических агентов, растворы на основе простых минеральных солей остаются наиболее популярными в применении. Это объясняется их двумя главными преимуществами: во-первых, растворы минеральных солей имеют достаточно высокое осмотическое давление и при этом, в отличие от растворов органических солей, высокомолекулярных соединений и суспензий коллоидов, имеют низкую вязкость, близкую к вязкости чистой воды. Это немаловажно как при мембранном разделении, так и при прямом осмосе, так как низкая вязкость обеспечивает более низкие гидравлические потери и лучшую перемешиваемость растворов у поверхности мембраны. Во-вторых, растворы минеральных солей имеют высокий коэффициент диффузии, что обеспечивает большой поток соли к поверхности мембраны прямого осмоса, где наблюдается эффект концентрационной поляризации: поток пресной воды, прошедшей через мембрану, разбавляет раствор осмотического агента в поверхностном слое и в крупнопористой подложке мембраны, снижая тем самым движущую силу процесса. К сожалению, коэффициент диффузии растворов на основе более крупных молекул или наночастиц гораздо ниже, что провоцирует концентрационную поляризацию, но их применение

имеет то неоспоримое преимущество, что обратный поток осмотического агента через мембрану прямого осмоса практически исключается. Однако с разработкой тонкопленочных композитных мембран, имеющих высокую селективность по минеральным солям, это преимущество значительно нивелируется [32, 33, 65]. Тем не менее простота и низкие затраты энергии на регенерацию раствора осмотического агента являются мощным стимулом исследований в области термочувствительных полимеров и магнитных наночастиц, а также гибридных осмотических агентов, что дает основание считать эти направления перспективными для опреснения морской воды прямым осмосом.

4. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ПРЯМОМ ОСМОСЕ

Продолжая тему диффузии солей через мембрану прямого осмоса и явления концентрационной поляризации, сделаем еще несколько замечаний. Поток растворенного осмотического агента является важным параметром, который необходимо учитывать при оценке производительности основного процесса прямого осмоса. Обратная диффузия осмотического агента снижает фактическую разность осмотических давлений, что приводит к снижению потока через мембрану. Обратный поток осмотического агента не только приводит к его потере, но и усложняет утилизацию концентрата.

Поток воды в процессе прямого осмоса генерируется градиентом осмотического давления между исходной водой и раствором осмотического агента. Мембрана для прямого осмоса, как правило, асимметричная и состоит из двух слоев: тонкого плотного активного слоя, обеспечивающего селективность, и толстого крупнопористого поддерживающего слоя. Мембрана может ориентирована тонким селективным слоем либо к исходной воде (режим FO), либо к раствору осмотического агента (режим PRO). В зависимости от ее ориентации, в мембране и вблизи ее поверхности наблюдаются различные профили концентрации растворенных веществ (рис. 2) [66–69]. Здесь различают наружную концентрационную поляризацию (ECP), которая имеет место с обеих сторон мембраны, и внутреннюю концентрационную поляризацию (ICP), которая наблюдается в поддерживающем крупнопористом слое. Причем последняя более критична для процесса, так как она значительно выражена и на нее не влияет стандартный технический прием борьбы с внешней концентрационной поляризацией — активное перемешивание жидкости в примембранном слое [66]. Фактически внутренняя концентрационная

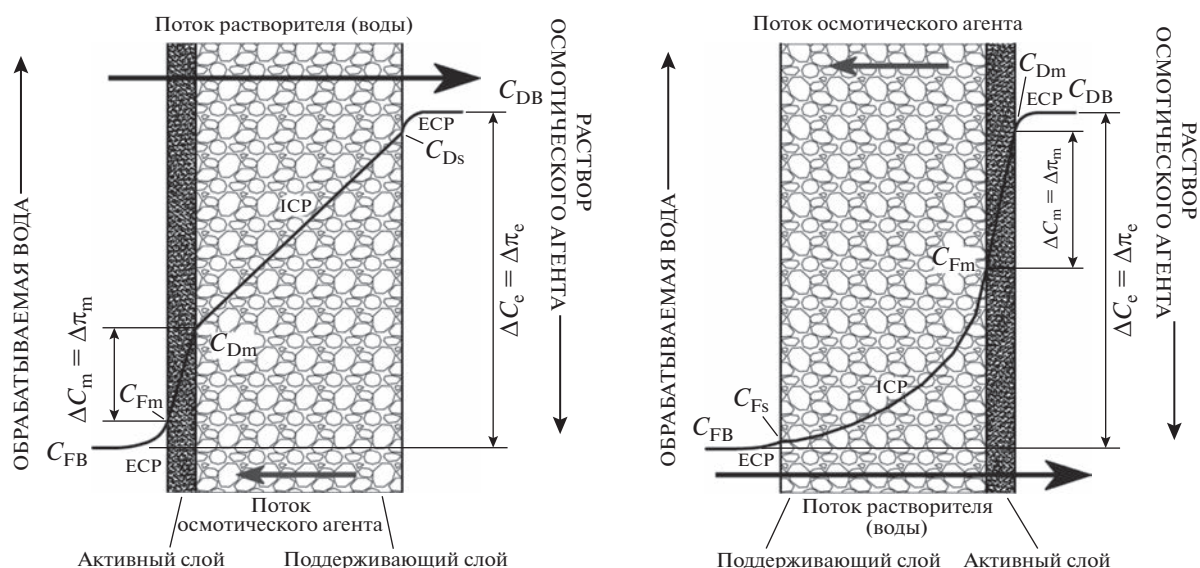


Рис. 2. Профили концентраций растворенных веществ при разной ориентации мембраны прямого осмоса. Концентрации: C_{FB} – в исходной воде, C_{DB} – в растворе осмотического агента, C_{Fm} , C_{Dm} – у поверхности активного слоя со стороны обрабатываемой воды или раствора осмотического агента соответственно, C_{Fs} , C_{Ds} – у поверхности поддерживающего слоя со стороны обрабатываемой воды или раствора осмотического агента соответственно, ΔC_e , $\Delta \pi_e$ – разница концентраций и осмотических давлений между раствором осмотического агента и исходной водой, ΔC_m , $\Delta \pi_m$ – разница концентраций и осмотических давлений на активном слое мембраны. Обозначения взяты из [28].

поляризация возникает из-за высокой проницаемости крупнопористого слоя, как для растворителя, так и для растворенных веществ. Поток растворенного вещества (прямой, совместно с исходной водой, или обратный, за счет диффузии осмотического агента), встречая на своем пути плотный активный слой, задерживается и за счет затрудненной диффузии обратно в основной объем раствора накапливается у поверхности плотного слоя (рис. 2). Наличие с наружной стороны активного слоя мембраны внешней концентрационной поляризации, хотя и не такой выраженной, как внутренней, тоже оказывает негативное влияние на производительность процесса и в свою очередь требует мер противодействия.

Расположение мембраны существенно влияет на ее производительность. Так при экспериментах на модельных растворах NaCl было обнаружено, что более высокий поток через мембрану наблюдался при ориентации мембраны активным слоем к раствору осмотического агента, чем наоборот [66]. Кроме того, свойства осмотического агента, его молекулярный вес и вязкость раствора, оказывали существенное влияние на величину внутренней концентрационной поляризации и, следовательно, на поток через мембрану, величина которого при различной ориентации мембраны изменялась в несколько раз [66].

Для более полного понимания процессов, происходящих у поверхности и внутри мембраны, исследователи прибегают как к различным инструментам (Рамановская спектроскопия, рентгенодифракционный анализ, магнитно-резонансная томография, оптическая когерентная томография, лазерно-индуцированная флуоресценция и др.), позволяющим визуализировать профили концентрации и процессы загрязнения мембран [70], так и к экспериментальному и численному моделированию [71–73]. Помимо описанных выше методов для минимизации концентрационной поляризации и загрязнения мембран изучается воздействие ультразвука [70, 74, 75].

5. МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРЯМОГО ОСМОСА

В связи с вышесказанным большой простор для исследований представляет выбор типа и конфигурации мембран для прямого осмоса. Идеальные мембраны должны иметь активный слой высокой селективности, тонкий несущий слой (подложку) с минимальной пористостью для ограничения внутренней концентрационной поляризации и гидрофильными свойствами для увеличения потока и минимизации загрязнения мембраны. Для прямого осмоса используют ассиметричные мембраны из триацетата целлюлозы и композитные мембраны из ароматического полиамида, полисульфона, полиэфtersульфона, поли-

амид-имида и многих других соединений [76, 77]. Мембраны на основе триацетата целлюлозы, мало используемые в наши дни в обратном осмосе, получили “второе дыхание”, так как обладают нужными гидрофильными свойствами. Для снижения их гидравлического сопротивления их отливают прямо на специальной сетке из нетканого или тканого полимерного материала, что дает возможность уменьшить их толщину до 50 мкм и получить такую же проницаемость, как и у композитных мембран [69, 78].

Для улучшения эксплуатационных свойств мембран, придания композитным мембранам гидрофильных свойств, увеличения селективности и проницаемости применяют цвиттерионные полимеры, проводят модификацию активного слоя мембран с помощью поливинилового спирта (PVA), глутаральдегида (GA), полиэтиленimina (PEI), полистиролсульфоната натрия (PSS), поли(этиленгликоль) диглицидилового эфира (PEGDE), этилендиамина (EDA), а также графена, нанонитей, нанопленок, нанотрубок, наночастиц и углеродных квантовых точек [61–63, 69, 76, 79, 80]. Для модификации крупнопористого поддерживающего слоя с целью уменьшения размера пор и придания им гидрофильных свойств применяют дофамин, аквапорины (аквапорин Z), заряженный сверхразветвленный полиглицерин (CHPG), цвиттерионные полимеры [76]. Упомянутые выше ионные жидкости также находят свое применение при синтезе мембран прямого осмоса [81, 82]. Для снижения гидравлического сопротивления селективного слоя в него вводят полимерные или минеральные мезопористые наносферы [83, 84].

Важная задача при синтезе мембран — это создание бездефектного селективного слоя на крупнопористой подложке. Одним из новых решений является добавление углеродных квантовых точек в водный раствор при формировании селективного слоя методом межфазной поляризации [62, 80]. Другое решение — это синтез межслойных композитных мембран, где некий промежуточный слой наносится на подложку перед формированием тонкой пленки. Для формирования промежуточного слоя используют оксид графена [85, 86], углеродные [87, 88] и галлуазитовые [89] нанотрубки, наночастицы других форм, а также межфазные покрытия, например, на основе комплекса железа с дубильной кислотой [90], альгината натрия [91] и других соединений.

Одним из новых направлений в синтезе композитных мембран, которое находит свое применение и для изготовления мембран для прямого осмоса — это послойное нанесение, то есть многократное повторение операций по формированию микрослоев промежуточного [91] или селек-

тивного [61, 92] слоя мембраны, что обеспечивает получение заданных характеристик и его минимальной толщины.

В качестве решения по борьбе с внутренней концентрационной поляризацией были разработаны мембраны с двумя активными слоями — внутренним и наружным. Так в работе [93] описывается создание полуволоконных мембран из полиамид-имида с внутренним обратноосмотическим слоем и внешним нанопористым слоем. Испытания мембраны показали, что лучшая производительность обеспечивается, когда обратноосмотический слой обращен к раствору осмотического агента. Весьма подробную информацию о достижениях в области синтеза мембран для прямого осмоса можно найти в обзоре [94]. В заключении авторы обзора делают вывод, что несмотря на огромное количество имеющихся разработок, большинство из них не достигло коммерческой стадии: производство мембран прямого осмоса с нужными для широкого промышленного внедрения характеристиками пока еще сложно и недешево.

Среди компаний, производящих мембраны для прямого осмоса, известны Asahi Kasei, Aquaporin, Berghof Membranes Technology, Fluid Technology Solutions, Koch Membrane Systems, Hydration Technology Innovations, Porifera, SideStroem Water Technologies, Toray, Toyobo и др. [78, 94]. Мембраны выпускаются двух типов: плоские и полуволоконные. Необходимость создавать проточный режим как для исходной воды, так и для раствора осмотического агента, формирует определенные требования в конструкции мембранных аппаратов прямого осмоса, поэтому обычные аппараты рулонного типа здесь не подходят [26]. Кроме того, рулонные элементы не выдерживают больших давлений со стороны пермеата, которые могут возникать при некоторых режимах работы прямого осмоса. Первая проблема решается довольно простым путем (рис. 3): внутри мембранного пакета делается по центру дополнительный клеевой шов, не доходящий края пакета, а центральную трубку разделяют на две изолированные части [95, 96]. Разрабатываются и более сложные конструкции, например, в [97] описывается рулонный элемент, где входящие потоки направляются с противоположных торцов рулона, а оба выходящих потока отводятся по центральной трубке, которая имеет раздельные каналы для потоков исходной воды и раствора осмотического агента, соединенные с соответствующими дренажными сетками. В настоящее время на рынке сосуществуют и плоскорамные аппараты с листовыми мембранами, и аппараты с трубчатыми и полуволоконными мембранами, и рулонные элементы [26, 78].

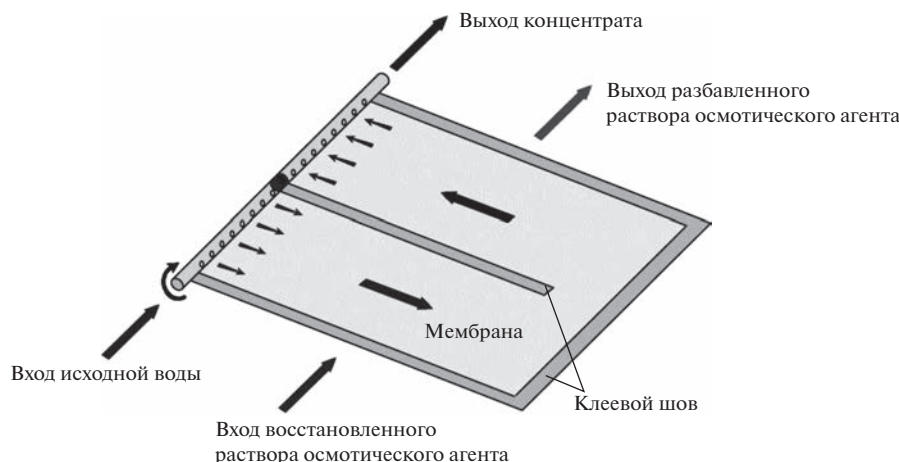


Рис. 3. Принцип организации потоков в мембранном рулонном элементе для прямого осмоса [34].

6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ МЕМБРАН ПРЯМОГО ОСМОСА

Особенности процесса прямого осмоса влияют и на особенности загрязнения мембран. В основном поток через мембрану при прямом осмосе падает в результате снижения осмотического давления за счет концентрационной поляризации, чем от отложения различных осадков на мембране, как при обратном осмосе [98]. Отмечается, что интенсивность образования отложений на мембранах при прямом осмосе меньше, а их удаление осуществляется легче, чем при обратном осмосе, так как образующиеся отложения обладают более рыхлой структурой [65, 98, 99]. До определенной степени это справедливо, но по мере совершенствования процесса и увеличения достижимых потоков воды через мембраны интенсивность их загрязнения возрастает [100].

Известные приемы используются для снижения интенсивности загрязнения: увеличение скорости и турбулентности потока у поверхности мембраны [98], пульсация потока, аэрация, химическая модификация мембран [37, 65, 101]. Температура потоков влияет при прямом осмосе не только на удельную производительность мембраны, но и на интенсивность ее загрязнения [37, 65]. Особую роль имеет борьба с внутренней концентрационной поляризацией, и здесь, как уже упоминалось выше, основное значение имеет ориентация мембраны и ее строение.

Особенностью прямого осмоса является наличие с обеих сторон мембраны концентрированных растворов, содержащих набор веществ, которые при проникновении на противоположную сторону могут вызывать осаждение малорастворимых солей и органических соединений, биообрастание [102]. Такие вещества называют в лите-

ратуре прекурсорами загрязнения. Этот фактор требуется учитывать при выборе осмотических агентов. В целом исследователями делается вывод, что прямой осмос меньше подвержен загрязнению малорастворимыми солями и коллоидными загрязнениями, но органические отложения (например, биополимеры, состоящие из белков и полисахаридов) и биообрастание представляют большую опасность [78, 103, 104]. При очистке “тяжелых” вод на мембранах все же может образовываться большое количество осадка, так, например, при сточных вод от десульфурации дымовых газов мембраны прямого осмоса были сильно загрязнены отложениями гипса [105].

Часто достаточными мерами по очистке мембран и восстановлению их проницаемости служат гидравлические промывки: прямая тангенциальная промывка с увеличенной скоростью потока или обратная промывка (т.н. осмотическая промывка) [104, 106, 107]. При необходимости, в том числе при накоплении загрязнений в поддерживающем слое, используются химические промывки соответствующими реагентами: кислотами, щелочами, детергентами, окислителями. Для случаев, когда гидравлических и химических промывок оказывается недостаточно или же их осуществление ограничивается возможным повреждением мембраны, разрабатываются более интенсивные методы очистки: водо-воздушная промывка, электрохимическое окисление, фотокатализ, ультразвук [102, 106]. Для увеличения производительности мембраны также применяют приложение небольшого (менее 10 атм) давления со стороны исходной воды, такая модификация процесса получила название “осмос под давлением” (PFO — Pressure-assisted osmosis) [102].

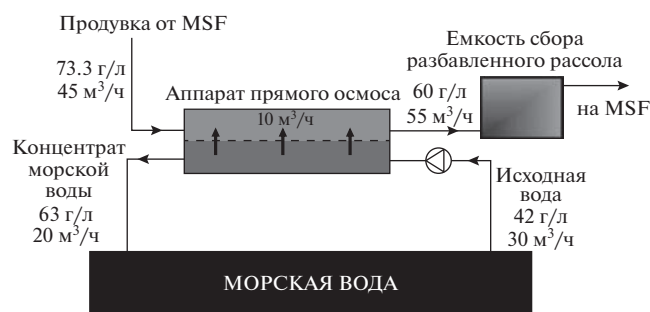


Рис. 4. Технологическая схема работы прямого осмоса в качестве предочистки перед многоступенчатой установкой мгновенного вскипания (MSF) [28].

7. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРЯМОГО ОСМОСА

Технология прямого осмоса испытывается в самых различных областях: опреснение воды в качестве основной ступени или в качестве предварительной ступени перед мембранным или термическим обессоливанием (рис. 4), очистка городских и производственных сточных вод, ирригация, обработка концентратов обратного осмоса, подготовка пластовой воды, очистка буровых растворов, очистка фильтратов ТБО, пищевое и химическое производство [27, 28, 69, 76]. Как правило, сточные воды используются в качестве исходной воды, а в качестве раствора осмотического агента выступает морская или солоноватая вода. Сточные воды концентрируются для интенсификации последующей их очистки, а разбавленная соленая вода направляется для дальнейшего опреснения или обессоливания (рис. 5) [26, 27, 103, 108]. Такая совместная обработка позволяет уменьшить энергозатраты на опреснение морской воды. При очистке бытовых сточных вод, на основе прямого осмоса (аналогично использованию обратного осмоса) можно создавать системы повторного использования воды, в том числе для непрямого (за-

воднение источников водоснабжения) и прямого питьевого водоснабжения. Есть сообщения об исследованиях по созданию замкнутых систем водоснабжения для космических летательных аппаратов на основе совместного применения прямого и обратного осмоса [26]. Прямой осмос можно использовать как метод обезвоживания осадков сточных вод и активного ила на очистных сооружениях или обезвоживания суспензии водорослей при производстве биотоплива [27, 101]. В последнее десятилетие изучается возможность использования прямого осмоса вместо ультрафильтрации в мембранных биореакторах [27].

Большая сфера применения прямого осмоса — это пищевая промышленность. Мембранные технологии помогают концентрировать и извлекать многие продукты, такие как виноградный, ананасовый, малиновый, апельсиновый, томатный соки, натуральные пищевые красители (экстракт гарцинии индики, свекольный сок, красная редька и т.д.), сывороточные белки, сахара, органические и жирные кислоты, неорганические соли, этанол, микроводоросли, патоку и многое другое [69].

8. ПРИМЕРЫ ВНЕДРЕНИЯ

Необходимо признать, что до настоящего времени прямой осмос — это все еще во многом лабораторная технология, проходящая пилотные и полупроизводственные испытания, но не вышедшая пока на большой коммерческий уровень. Тем не менее, приведем здесь некоторые, наиболее яркие и известные примеры внедренных проектов.

В 1998–1999 гг. компанией Osmotek (США) довольно успешно была испытана сначала пилотная, а потом и полноразмерная (около 60 м³/сут) установка по очистке дренажных вод полигона ТБО [26]. К сожалению, активность данной компании в настоящее время не прослеживается. Первые демонстрационные установки опреснения морской воды производительностью 100 м³/ч

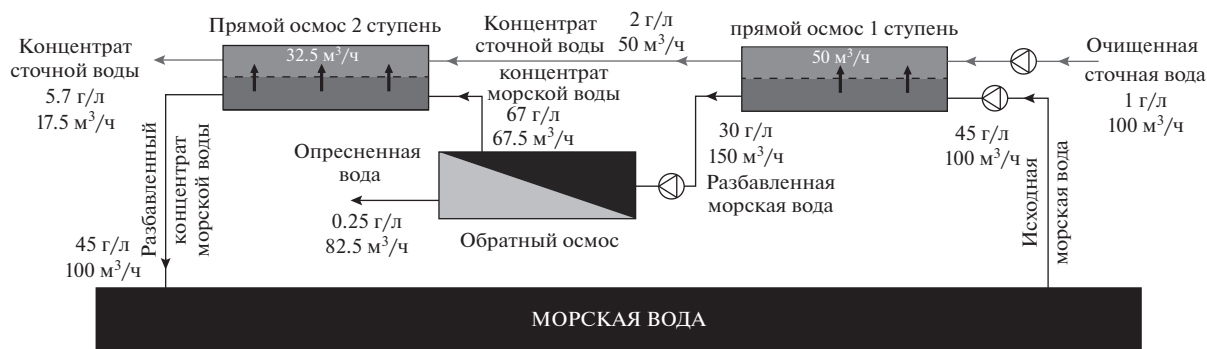


Рис. 5. Технологическая схема гибридной установки по получению обессоленной воды при совместном использовании морской воды и очищенных городских сточных вод [28].

были представлены компанией “Modern Water” (Великобритания) в 2008 г. в Гибралтаре и в 2010 г. в Омане [64]. Затем в 2012 г. в Омане была запущена вторая установка мощностью 200 м³/сут. В 2009 г. компанией НТИ (США) была продемонстрирована установка производительностью 926.67 м³/сут по очистке буровых сточных вод для последующего их использования как жидкости для гидро-разрыва пласта [103]. Компанией “Oasys Water” (США) в 2016 г. была внедрена бессточная система обработки сточных вод после сооружений очистки серосодержащих дымовых газов угольной электростанции в Китае (Changxing Power Plant) производительностью 650 м³/сут [109]. Для стадии прямого осмоса используется осмотический агент на основе смеси бикарбоната и гидроксида аммония, а обессоленная вода направляется для подпитки котлов электростанции. Несмотря на первые успехи, около 5 лет назад компания “Oasys Water” была вынуждена закрыть свой бизнес [110], а мембранное подразделение компании “Modern Water” на момент реализации описанных проектов оставалось убыточным [111].

Китайской компанией “Hangzhou Water Treatment Technology” (HWTТ) совместно с Восточно-Китайским университетом науки и техники и компанией “Modern Water” ведутся разработки по опреснению морской воды. И после многих лет лабораторных и экспериментальных исследований в 2018 г. на островах Чжоушань (Китай) был введен в эксплуатацию первый демонстрационный проект по опреснению морской воды производительностью 500 м³/сут [112]. Южно-Корейский исследовательский центр гибридного опреснения прямым и обратным осмосом (ФОНС) и компания “Hyogim Industries” в 2019 г. запустили крупнейший на сегодняшний день пилотный проект по опреснению морской воды производительностью 1000 м³/сут, где прямой осмос (использованы мембранные аппараты компании “Porifera”) выступает в качестве предочистки перед обратным осмосом [113]. Результаты эксплуатации показали, что замена схемы “микрофльтрация—обратный осмос” на схему “прямой осмос—обратный осмос” дает 25%-ную экономию электроэнергии на опреснение.

9. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО ОСМОСА ДЛЯ ОПРЕСНЕНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Решающим фактором индустриального внедрения прямого осмоса будет экономическая выгода в сравнении с существующими технологиями. Как было показано на пилотном проекте, ре-

ализованном в Южной Корее, экономия затрат на электроэнергию вполне достижима: здесь был получен расход всего 2.16 кВт ч на 1 м³ [113]. К сожалению, остальные затраты в публикации не раскрываются, а между тем, капитальные затраты на гибридные установки обессоливания воды прямым и обратным осмосом в целом выше, чем на установки обратного осмоса [27]. Это объясняется более низкой удельной производительностью мембран на обеих стадиях процесса и соответственно существенным увеличением количества мембранных аппаратов и сопутствующей арматуры, трубопроводов и т.п.

В различных публикациях, использующих результаты как натурных экспериментов, так и теоретических расчетов, приводятся часто противоречащие данные. Затраты электроэнергии на опреснение морской воды с применением прямого осмоса в [27] оцениваются в 2.4–3.0 кВт ч/м³ для гибридной схемы и в 1.3–1.5 кВт ч/м³ при использовании очищенных сточных вод, что выглядит вполне конкурентоспособно. При этом на саму стадию прямого осмоса приходится ничтожные энергозатраты: от 0.01 до 0.1 кВт ч/м³. Теоретические расчеты, выполненные для солоноватой воды при сравнении схем прямого и обратного осмоса, показали экономию электроэнергии более 87% [114]. Проведенное в [115] технико-экономическое сравнение прямого осмоса и нанофльтрации как стадии предварительной подготовки воды перед многоступенчатыми установками мгновенного вскипания, продемонстрировало преимущество прямого осмоса: себестоимость подготовленной воды с помощью прямого осмоса составила 0.48 \$/м³ против 0.55 \$/м³ для нанофльтрации.

Энергетическая оценка обратного и прямого осмоса для обессоливания морской воды, проведенная в [116], напротив, показала более высокие затраты на схему “прямой осмос—обратный осмос” (3.58 кВт ч/м³) в сравнении со схемой двухступенчатого обратного осмоса (3.00 кВт ч/м³). Основные энергетические затраты в схемах относятся к стадии регенерации и к первой ступени обратноосмотического обессоливания соответственно. При этом при обработке одной и той же морской воды и при использовании в качестве осмотического агента минеральной соли, обратный осмос на стадии регенерации будет работать при большем давлении и/или с меньшей производительностью, чем на первой ступени классического обессоливания. Это естественно приводит к увеличению затрат электроэнергии. Отсутствие осадкообразующих солей, коллоидных и органических примесей в растворе осмотического агента, возможное повышение температуры раствора

и другие технические приемы не смогут настолько повысить среднюю производительность мембран, чтобы в сумме компенсировать эту разницу. Авторы делают вывод, что экономически выгодным прямой осмос может стать только при обработке воды с таким высоким содержанием, при котором непосредственное применение обратного осмоса будет затруднительно, а регенерацию раствора осмотического агента при этом надо проводить термическим способом или с помощью нанофильтрации [116]. При этом следует отметить, что с прямым осмосом в области обработки рассолов конкурируют такие технологии как электродиализ (в качестве первой ступени по снижению содержания), обратный осмос с осмотической поддержкой и обессоливание экстракцией растворителем, которые могут оказаться энергетически более выгодными [29].

К похожим выводам приходят и авторы статьи [117], где сравнивались схемы обессоливания прямым и обратным осмосом и различные варианты регенерации раствора осмотического агента, включая обратный осмос, ультра- и нанофильтрацию. Расчеты показали примерно равные энергозатраты на прямой и обратный осмос, за исключением схемы с термической регенерацией осмотического агента на основе аммиака и углекислого газа, которая оказалась в 2 раза менее затратной, чем наиболее экономичная из рассматриваемых мембранных схем регенерации. К сожалению, при использовании этого осмотического агента возникает проблема с повышенным содержанием ионов аммония в опресненной воде. Она может быть решена применением селективных ионообменных смол, но эта ступень усложняет и удорожает всю схему.

В [118] проводилась экспериментальная и технико-экономическая оценка технологии, где в качестве исходной воды и раствора осмотического агента используются доочищенная сточная вода и морская вода соответственно, а разбавленная морская вода затем доопресняется на обратном осмосе. Расчеты показали, что при таком подходе возможно снизить энергозатраты примерно на 50% (до 1.5 кВт ч/м³) по сравнению с традиционным обратноосмотическим обессоливанием морской воды, однако себестоимость воды для схемы с прямым осмосом все равно получилась выше (~0.91 \$/м³ против 0.77 \$/м³), что связано с низкой удельной проницаемостью мембран прямого осмоса. Анализ затрат показал, что для конкуренции с обратным осмосом необходим минимальный средний расход 10.5 л/м² ч [118].

В исследовании 2012 г. [119] говорится, что при использовании прямого осмоса для получения опресненной воды с низким содержанием бора

можно снизить энергозатраты на 25% по сравнению с двухступенчатым обратным осмосом. Вместе с тем, расчеты суммарной площади поверхности мембран показали, что для схемы “прямой осмос—обратный осмос” требуется в 13 раз большая площадь, чем для схемы с двухступенчатым обратным осмосом. И хотя со времени написания этой статьи прошло 10 лет, и производство мембран прямого осмоса шагнуло вперед [120, 121], их реальная производительность по-прежнему остается ниже, чем у обратноосмотических мембран. Данные расчеты еще раз подтверждают важность работ по совершенствованию синтеза мембран и снижения их себестоимости.

Ряд пессимистичных экономических и энергетических расчетов возвращают и к мысли о поиске более экономичного метода регенерации раствора осмотического агента, который пока еще не найден. Определенные надежды ученые возлагают на комбинированные органические осмотические агенты, регенерируемые при небольшом повышении температуры и изменении напряженности магнитного поля [43, 54, 78].

10. ВЫВОДЫ

Ключевой вопрос, связанный с технологией прямого осмоса — это какие перспективы имеет этот процесс и что мешает его широкой коммерциализации? Как показывает огромный объем исследований, проведенных за последние 10–15 лет, и первые, достаточно успешные, пилотные установки, эта технология, несомненно, будет развиваться, и мы можем ожидать устойчивый рост интереса к ней в водной индустрии. Сравнивая исторический путь прямого осмоса с становлением другого, относительно нового мембранного метода — мембранными биореакторами, можно заметить, что последние опережают в своем развитии как минимум на 10–15 лет, поэтому, проводя аналогию, начало промышленного внедрения можно прогнозировать через 5–10 лет. В настоящее время прямой осмос находится на этапе крупных пилотных проектов, цель которых — доказать его состоятельность и конкурентоспособность. Водная отрасль достаточно консервативна, для принятия решения о внедрении нового оборудования требуется накопить массив референтных пилотных проектов, а их сейчас не так много для уверенного ответа о надежности и экономической выгоде предлагаемой технологии.

Среди технических ограничений можно выделить несколько:

— рецептура и процесс регенерации растворов осмотических агентов до сих пор не достигли нужной степени совершенства, работы в этом направлении ведутся очень активно. Между тем,

стадия регенерации является наиболее энергозатратной в рассматриваемой технологии и вносит основной вклад в эксплуатационные затраты. В целом у специалистов есть понимание, для каких областей применения и в каких схемах следует использовать тот или иной раствор, но требуется еще время для отработки технологических режимов и сокращения потерь и отходов осмотического агента при его регенерации;

— производство коммерческих модулей для прямого осмоса пока делает только первые шаги, многие упомянутые в обзоре компании выпускают лишь малые партии мембран для лабораторных и пилотных проектов. Разработано большое количество видов мембран, но их изготовление остается дорогостоящим, что затрудняет их использование в крупных установках. Стоимость мембранных аппаратов пока еще составляет существенную часть капитальных затрат для прямого осмоса и от нее зависит конкурентоспособность новой технологии. В этой связи повышение проницаемости мембран прямого осмоса и снижение их стоимости играет важную роль в сокращении капитальных затрат;

— как и при обратном осмосе, поток исходной воды превращается в концентрат, который необходимо утилизировать. Здесь применимы те же подходы, что и в обратноосмотическом обессоливании, и эта проблема не представляется критической, кроме того сама технология прямого осмоса позволяет получить более концентрированный раскол для его последующего обезвоживания;

— по причине новизны технологии, многие процедуры эксплуатации установок прямого осмоса недостаточно отработаны, для их обоснованной регламентации опыта работы на новом оборудовании пока накоплено недостаточно. Эта проблема тоже не критическая и со временем будет решена.

Очевидно, что приведенные ограничения преодолимы в ближайшей или среднесрочной перспективе, что дает нам надежду на появления в нашем арсенале еще одного полезного инструмента для экологичного и экономичного решения задач водоподготовки и очистки сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Curto D., Franzitta V., Guercio A.* A Review of the Water Desalination Technologies // *Applied Sciences*. 2021. V. 11. P. 670.
2. *Jones E., Qadir M., van Vliet M.T.H., Smakhtin V., Kang S.* The state of desalination and brine production: A global outlook // *Science of The Total Environment*. 2019. V. 657. P. 1343–1356.
3. *Zapata-Sierra A., Cascajares M., Alcayde A., Manzano-Agugliaro F.* Worldwide research trends on desalination // *Desalination*. 2022. V. 519. P. 115305.
4. *Федоренко В.И.* Новая технология — прямой осмос // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2013. № 12 (72). С. 26–30. (*Fedorenko V.I.* Novaya tekhnologiya — pryamoj osmos // *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*. 2013. № 12 (72). P. 26–30.)
5. *Труберг А.А., Лапшинов И.Ф., Ляпин И.Ф., Носырев М.А., Силос О.В., Терпугов Г.В., Терпугов Д.Г.* Прямой осмос и возможности его применения // *Успехи в химии и химической технологии*. 2010. Т. 24. № 2 (107). С. 35–40. (*Truberg A.A., Lapshinov I.F., Lyapin I.F., Nosyrev M.A., Silos O.V., Terpugov G.V., Terpugov D.G.* Pryamoj osmos i vozmozhnosti ego primeneniya // *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii*. 2010. V. 24. № 2 (107). P. 35–40.)
6. *Андрианов А.П., Чухин В.А.* Обессоливание воды прямым осмосом // *Вода Magazine*. 2015. № 7 (95). С. 24–27. (*Andrianov A.P., Chuhin V.A.* Obessolivanie vody pryamym osmosom // *Voda Magazine*. 2015. № 7 (95). P. 24–27.)
7. *Dubrunfaut A.P.* Improved process of purifying saccharine liquids. Патент № US43065A. США. Оpubл. 07.06.1964.
8. *Farago A.* Verfahren zur Konzentrierung von Lösungen ohne Erhitzung. Патент № DE222277C. Германия. Оpubл. 02.06.1909.
9. *Reid A.F.* Process of concentration of solutes. Патент № US3097076A. США. Заяв. 07.03.1958. Оpubл. 09.07.1963.
10. *Bachelder G.W.* Process for the Demineralization of Water. Патент № US3171799A. США. Заяв. 28.08.1962. Оpubл. 02.03.1965.
11. *Kravath R.E., Davis J.A.* Desalination of sea water by direct osmosis // *Desalination*. 1975. V. 16. Iss. 2. P. 151–155.
12. *Loeb S., Bloch M.R.* Countercurrent flow osmotic processes for the production of solutions having a high osmotic pressure // *Desalination*. 1973. V. 13. Iss. 2. P. 207–215.
13. *Loeb S., Van Hessen F., Shahaf D.* Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis: II. Experimental results and projected energy costs // *Journal of Membrane Science*. 1976. V. 1. P. 249–269.
14. *Kessler J.O., Moody C.D.* Drinking water from sea water by forward osmosis // *Desalination*. 1976. V. 18. Iss. 3. P. 297–306.
15. *Nassrullah H., Anis S.F., Hashaikeh R., Hilal N.* Energy for desalination: A state-of-the-art review // *Desalination*. 2020. V. 491. P. 114569.
16. *Subramani A., Jacangelo J.G.* Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review // *Water Research*. 2015. V. 75. P. 164–187.
17. *Bundschuh J., Kaczmarczyk M., Ghaffour N., Tomaszewska B.* State-of-the-art of renewable energy sources used in water desalination: Present and future prospects // *Desalination*. 2021. V. 508. P. 115035.

18. *Aaberg R.J.* Osmotic power: A new and powerful renewable energy source? // *Refocus*. 2003. V. 4. Iss. 6. P. 48–50.
19. *Sarp S., Li Z., Saththasivam J.* Pressure Retarded Osmosis (PRO): Past experiences, current developments and future prospects // *Desalination*. 2016. V. 389. P. 2–14.
20. *Wang Z., Wang L., Elimelech M.* Viability of Harvesting Salinity Gradient (Blue) Energy by Nanopore-Based Osmotic Power Generation // *Engineering*. 2022. V. 9. P. 51–60.
21. *Al-Karaghoul A., Kazmerski L.L.* Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 24. P. 343–356.
22. *Ahmed F.E., Hashaikeh R., Hilal N.* Hybrid technologies: The future of energy efficient desalination – A review // *Desalination*. 2020. V. 495. P. 114659.
23. *Amy G., Ghaffour N., Li Z., Francis L., Valladares Linares R., Missimer T., Lattemann S.* Membrane-based seawater desalination: Present and future prospects // *Desalination*. 2017. V. 401. P. 16–21.
24. *Park K., Davies P.A.* A compact hybrid batch/semi-batch reverse osmosis (HBSRO) system for high-recovery, low-energy desalination // *Desalination*. 2021. V. 504. P. 114976.
25. *Moon A.S., Lee M.* Energy consumption in forward osmosis-desalination compared to other desalination techniques // *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2012. V. 65. P. 537–539.
26. *Cath T.Y., Childress A.E., Elimelech M.* Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments // *J. Membrane Science*. 2006. V. 281. Iss. 1–2. P. 70–87.
27. *Valladares Linares R., Li Z., Sarp S., Bucs Sz.S., Amy G., Vrouwenvelder J.S.* Forward osmosis niches in seawater desalination and wastewater reuse // *Water Research*. 2014. V. 66. P. 122–139.
28. *Al-Furaiji M., Benes N., Nijmeijer A., McCutcheon J.R.* Use of a forward osmosis–membrane distillation integrated process in the treatment of high-salinity oily wastewater // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. V. 58. Iss. 2. P. 956–962.
29. *Shah K.M., Billinge I.H., Chen X., Fan H., Huang Y., Winton R.K., Yip N.Y.* Drivers, challenges, and emerging technologies for desalination of high-salinity brines: A critical review // *Desalination*. 2022. V. 538. P. 115827.
30. *Bartholomew T.V., Mey L., Arena J.T., Siefert N.S., Mauter M.S.* Osmotically assisted reverse osmosis for high salinity brine treatment // *Desalination*. 2017. V. 421. P. 3–11.
31. *Chen X., Yip N.Y.* Unlocking high-salinity desalination with cascading osmotically mediated reverse osmosis: energy and operating pressure analysis // *Environmental Science & Technology*. 2018. V. 52 (4). P. 2242–2250.
32. *Johnson D.J., Suwaileh W.A., Mohammed A.W., Hilal N.* Osmotic's potential: An overview of draw solutes for forward osmosis // *Desalination*. 2018. V. 434. P. 100–120.
33. *Chekli L., Phuntsho S., Shon H.K., Vigneswaran S., Kandasamy J., Chanan A.* A review of draw solutes in forward osmosis process and their use in modern applications // *Desalination and Water Treatment*. 2012. V. 43. Iss. 1–3. P. 167–184.
34. *McCutcheon J.R., McGinnis R.L., Elimelech M.* A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process // *Desalination*. 2005. V. 174. P. 1–11.
35. *Achilli A., Cath T.Y., Childress A.E.* Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications // *J. Membrane Science*. 2010. V. 364. Iss. 1–2. P. 233–241.
36. *Chekli L., Kim Y., Phuntsho S., Li S., Ghaffour N., Leiknes T., Shon H.K.* Evaluation of fertilizer-drawn forward osmosis for sustainable agriculture and water reuse in arid regions // *J. Environmental Management*. 2017. V. 187. P. 137–145.
37. *Dsilva Winfred Rufuss D., Kapoor V., Arulvel S., Davies P.A.* Advances in forward osmosis (FO) technology for enhanced efficiency and output: A critical review // *J. Cleaner Production*. 2022. V. 356. P. 131769.
38. *Zhang K., Li F., Wu Y., Feng L., Zhang L.* Construction of ionic thermo-responsive PNIPAM/ γ -PGA/PEG hydrogel as a draw agent for enhanced forward-osmosis desalination // *Desalination*. 2020. V. 495. P. 114667.
39. *Ahmed M., Kumar R., Garudachari B., Thomas J.P.* Performance evaluation of a thermoresponsive polyelectrolyte draw solution in a pilot scale forward osmosis seawater desalination system // *Desalination*. 2019. V. 452. P. 132–140.
40. *Dutta S., Nath K.* Prospect of ionic liquids and deep eutectic solvents as new generation draw solution in forward osmosis process // *J. Water Process Engineering*. 2018. V. 21. P. 163–176.
41. *Takahashi T., Akiya K., Nüzeki T., Matsumoto M., Hoshina T.* Tunable thermoresponsive UCST-type alkylimidazolium ionic liquids as a draw solution in the forward osmosis process // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. V. 639. P. 128372.
42. *Zhong Y., Feng X., Chen W., Wang X., Huang K.-W., Gnanou Y., Lai Z.* Using UCST Ionic liquid as a draw solute in forward osmosis to treat high-salinity water // *Environmental Science & Technology*. 2016. V. 50 (2). P. 1039–1045.
43. *Reddy A.S., Wanjari V.P., Singh S.P.* Design, synthesis, and application of thermally responsive draw solutes for sustainable forward osmosis desalination: A review // *Chemosphere*. 2023. V. 317. P. 137790.
44. *Xu Y., Wang Y.-N., Chong J.Y., Wang R.* Thermo-responsive nonionic amphiphilic copolymers as draw solutes in forward osmosis process for high-salinity water reclamation // *Water Research*. 2022. V. 221. P. 118768.
45. *Inada A., Yumiya K., Kumagai K., Matsuyama H.* Effect of branch structure of thermoresponsive oligomers

- on draw solution performance in forward osmosis process // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 609. P. 125659.
46. *Shokrollahzadeh S., Bide Y., Gholami S.* Enhancing forward osmosis performance via an oligomeric deep eutectic solvent as a draw solute // *Desalination*. 2020. V. 491. P. 114473.
 47. *Kamio E., Kurisu H., Takahashi T., Matsuoka A., Yoshioka T., Nakagawa K., Sun Y., Matsuyama H.* Effect of temperature on the osmotic behavior of LCST type ionic liquid solutions as draw solutions in the forward osmosis process // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 275. P. 119164.
 48. *Chabib C.M., Ali J.K., Jaoude M.A., Alhseinat E., Adeyemi I.A., Al Nashef I.M.* Application of deep eutectic solvents in water treatment processes: A review // *Journal of Water Process Engineering*. 2022. V. 47. P. 102663.
 49. *Mahto A., Mondal D., Poliseti V., Bhatt J., Nidhi M.R., Prasad K., Nataraj S.K.* Sustainable water reclamation from different feed streams by forward osmosis process using deep eutectic solvents as reusable draw solution // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. V. 56. Iss. 49. P. 14623–14632.
 50. *Ejeromedoghene O., Orege J.I., Oderinde O., Okoye C.O., Alowakennu M., Nnyia M.O., Fu G.* Deep eutectic solvent-assisted stimuli-responsive smart hydrogels – A review // *European Polymer J.* 2022. V. 181. P. 111711.
 51. *Bendoy A.P., Zeweldi H.G., Park M.J., Shon H.K., Kim H., Chung W.-J., Nisola G.M.* Thermo-responsive hydrogel with deep eutectic mixture co-monomer as drawing agent for forward osmosis // *Desalination*. 2022. V. 542. P. 116067.
 52. *Zhao D., Chen S., Guo C.X., Zhao Q., Lu X.* Multifunctional forward osmosis draw solutes for seawater desalination // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2016. V. 24. Iss. 1. P. 23–30.
 53. *Hafiz M., Hassanein A., Talhami M., Al-Ejji M., Hassan M.K., Hawari A.H.* Magnetic nanoparticles draw solution for forward osmosis: Current status and future challenges in wastewater treatment // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2022. V. 10. Iss. 6. P. 108955.
 54. *Anis S.F., Hashaiekh R., Hilal N.* Functional materials in desalination: A review // *Desalination*. 2019. V. 468. P. 114077.
 55. *Bide Y., Shokrollahzadeh S.* Toward tailoring of a new draw solute for forward osmosis process: Branched poly (deep eutectic solvent)-decorated magnetic nanoparticles // *J. Molecular Liquids*. 2020. V. 320. Part A. P. 114409.
 56. *Ling M.M., Chung T.-S.* Desalination process using super hydrophilic nanoparticles via forward osmosis integrated with ultrafiltration regeneration // *Desalination*. 2011. V. 278 (1). P. 194–202.
 57. *Zhao Q., Zhao D.L.* Thermoresponsive magnetic ionic liquids as forward osmosis draw solutes for seawater desalination // *Chemical Engineering Journal Advances*. 2023. V. 14. P. 100446.
 58. *Chen S., Guo C.X., Zhao Q., Lu X.* One-Pot Synthesis of CO₂-Responsive Magnetic Nanoparticles with Switchable Hydrophilicity // *Chemistry. A European J.* 2014. V. 20. P. 14057–14062.
 59. *Aende A., Gardy J., Aslam Z., Rogers M., Edokali M., Cespedes O., Harbottle D., Hassanpour A.* A novel highly osmotic K/Fe₃O₄/CNF magnetic draw solution for salty water desalination // *Desalination*. 2022. V. 538. P. 115903.
 60. *Doshi K., Mungray A.A.* Bio-route synthesis of carbon quantum dots from tulsi leaves and its application as a draw solution in forward osmosis // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2020. V. 8. Iss. 5. P. 104174.
 61. *Deng Y.H., Chen J.H., Yang Q., Zhuo Y.Z.* Carbon quantum dots (CQDs) and polyethyleneimine (PEI) layer-by-layer (LBL) self-assembly PEK-C-based membranes with high forward osmosis performance // *Chemical Engineering Research and Design*. 2021. V. 170. P. 423–433.
 62. *Xu Z., Li P., Li N., Wang W., Guo C., Shan M., Qian X.* Constructing dense and hydrophilic forward osmosis membrane by cross-linking reaction of graphene quantum dots with monomers for enhanced selectivity and stability // *J. Colloid and Interface Science*. 2021. V. 589. P. 486–499.
 63. *Zou W.-S., Wu P., Xiao B., Chen X., Kong W., Li Y., Liu Z., Wang Y.* Integration of nitrogen-doped carbon dots onto active layer of forward osmosis membrane for highly efficient antibacteria and enhanced membrane performances // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2023. V. 11. Iss. 2. P. 109468.
 64. *Thompson N.A., Nicoll P.G.* Forward osmosis desalination: a commercial reality. // *Conference proc.: IDA World Congress, Perth, Australia*. 2011.
 65. *Shaffer D.L., Werber J.R., Jaramillo H., Lin S., Elimelech M.* Forward osmosis: Where are we now? // *Desalination*. 2015. V. 356. P. 271–284.
 66. *Gray G.T., McCutcheon J.R., Elimelech M.* Internal concentration polarization in forward osmosis: role of membrane orientation // *Desalination*. 2006. V. 197. Iss. 1–3. P. 1–8.
 67. *Gulied M., Al Nouss A., Khraisheh M., Al Momani F.* Modeling and simulation of fertilizer drawn forward osmosis process using Aspen Plus-MATLAB model // *Science of The Total Environment*. 2020. V. 700. P. 134461.
 68. *Darwish M.A., Abdulrahim H.K., Hassan A.S., Mabrouk A.A., Sharif A.O.* The forward osmosis and desalination // *Desalination and Water Treatment*. 2016. V. 57. P. 4269–4295.
 69. *Rastogi N.K.* 1 – Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, Editor(s): Basile A., Cassano A., Rastogi N.K. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. Elsevier, 2020. P. 3–35.
 70. *Suwaileh W., Zargar M., Abdala A., Siddiqui F.A., Kh-iadani M., Abdel-Wahab A.* Concentration polarization control in stand-alone and hybrid forward osmosis systems: Recent technological advancements and

- future directions // *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. V. 178. P. 199–223.
71. Ibrar I., Yadav S., Altaee A., Hawari A., Nguyen V., Zhou J. A novel empirical method for predicting concentration polarization in forward osmosis for single and multicomponent draw solutions // *Desalination*. 2020. V. 494. P. 114668.
 72. Arjmandi M., Peyravi M., Altaee A., Arjmandi A., Chenar M.P., Jahanshahi M., Binaeian E. A state-of-the-art protocol to minimize the internal concentration polarization in forward osmosis membranes // *Desalination*. 2020. V. 480. P. 114355.
 73. Ibrar I., Yadav S., Braytee A., Altaee A., Hossein Zadeh A., Samal A.K., Zhou J.L., Khan J.A., Bartocci P., Fantozzi F. Evaluation of machine learning algorithms to predict internal concentration polarization in forward osmosis // *J. Membrane Science*. 2022. V. 646. P. 120257.
 74. Choi Y., Hwang T.-M., Jeong S., Lee S. The use of ultrasound to reduce internal concentration polarization in forward osmosis // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018. V. 41. P. 475–483.
 75. Heikkinen J., Kyllönen H., Järvelä E., Grönroos A., Tang C.Y. Ultrasound-assisted forward osmosis for mitigating internal concentration polarization // *J. Membrane Science*. 2017. V. 528. P. 147–154.
 76. Xu W., Chen Q., Ge Q. Recent advances in forward osmosis (FO) membrane: Chemical modifications on membranes for FO processes // *Desalination*. 2017. V. 419. P. 101–116.
 77. Chi X.-Y., Zhang P.-Y., Guo X.-J., Xu Z.-L. A 41* TFC forward osmosis (FO) membrane supported by polyimide (PI) microporous nanofiber membrane // *Applied Surface Science*. 2018. V. 427. Part A. P. 1–9.
 78. Suwaileh W., Pathak N., Shon H., Hilal N. Forward osmosis membranes and processes: A comprehensive review of research trends and future outlook // *Desalination*. 2020. V. 485. P. 114455.
 79. Kadhom M. A review on the polyamide thin film composite (TFC) membrane used for desalination: Improvement methods, current alternatives, and challenges // *Chemical Engineering Research and Design*. 2023. V. 191. P. 472–492.
 80. Xu S., Li F., Su B., Hu M.Z., Gao X., Gao C. Novel graphene quantum dots (GQDs)-incorporated thin film composite (TFC) membranes for forward osmosis (FO) desalination // *Desalination*. 2019. V. 451. P. 219–230.
 81. Hartanto Y., Corvilain M., Mariën H., Janssen J., Vankelecom I.F.J. Interfacial polymerization of thin-film composite forward osmosis membranes using ionic liquids as organic reagent phase // *J. Membrane Science*. 2020. V. 601. P. 117869.
 82. Zheng D., Hua D., Yao A., Hong Y., Cha X., Yang X., Japip S., Zhan G. Fabrication of thin-film composite membranes for organic solvent nanofiltration by mixed monomeric polymerization on ionic liquid/water interfaces // *J. Membrane Science*. 2021. V. 636. P. 119551.
 83. Song X., Wang Y., Jiao C., Huang M., Wang G.-H., Jiang H. Microstructure regulation of polyamide nanocomposite membrane by functional mesoporous polymer for high-efficiency desalination // *J. Membrane Science*. 2020. V. 597. P. 117783.
 84. Shakeri A., Razavi R., Salehi H., Fallahi M., Eghbalazar T. Thin film nanocomposite forward osmosis membrane embedded with amine-functionalized ordered mesoporous silica // *Applied Surface Science*. 2019. V. 481. P. 811–818.
 85. Song X., Zhang Y., Abdel-Ghaffar H.M., Abdel-Aal E.A., Huang M., Gul S., Jiang H. Polyamide membrane with an ultrathin GO interlayer on macroporous substrate for minimizing internal concentration polarization in forward osmosis // *Chemical Engineering J.* 2021. V. 412. P. 128607.
 86. Zhao W., Liu H., Liu Y., Jian M., Gao L., Wang H., Zhang X. Thin-film nanocomposite forward-osmosis membranes on hydrophilic microfiltration support with an intermediate layer of graphene oxide and multiwall carbon nanotube // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018. V. 10 (40). P. 34464–34474.
 87. Yang Y., Xu Y., Liu Z., Huang H., Fan X., Wang Y., Song Y., Song C. Preparation and characterization of high-performance electrospun forward osmosis membrane by introducing a carbon nanotube interlayer // *J. Membrane Science*. 2020. V. 616. P. 118563.
 88. Zhou Z., Hu Y., Boo C., Liu Z., Li J., Deng L., An X. High-performance thin-film composite membrane with an ultrathin spray-coated carbon nanotube interlayer // *Environmental Science & Technology Letters*. 2018. V. 5. Iss. 5. P. 243–248.
 89. Cheng B., Wang Y., Wu X., Fang M., Min X., Huang Z., Liu Y., Mi R. Preparation and characterization of novel thin film composite forward osmosis membrane with halloysite nanotube interlayer // *Polymer*. 2022. V. 254. P. 125096.
 90. Razavi S.R., Shakeri A., Mirahmadi Babaheydari S.M., Salehi H., Lammertink R.G.H. High-performance thin film composite forward osmosis membrane on tannic acid/Fe³⁺ coated microfiltration substrate // *Chemical Engineering Research and Design*. 2020. V. 161. P. 232–239.
 91. Rafiee H., Shakeri A., Mahdavi H. Layer-by-layer assembly of alginate/Ca²⁺ as interlayer on microfiltration substrate: Fabrication of high selective thin-film composite forward osmosis membrane for efficient heavy metal ions removal // *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. V. 188. P. 564–574.
 92. Suwaileh W., Johnson D., Khodabakhshi S., Hilal N. Superior cross-linking assisted layer by layer modification of forward osmosis membranes for brackish water desalination // *Desalination*. 2019. V. 463. P. 1–12.
 93. Fang W., Wang R., Chou S., Setiawan L., Fane A.G. Composite forward osmosis hollow fiber membranes: Integration of RO- and NF-like selective layers to enhance membrane properties of anti-scaling and anti-internal concentration polarization // *J. Membrane Science*. 2012. V. 394–395. P. 140–150.
 94. Suwaileh W.A., Johnson D.J., Sarp S., Hilal N. Advances in forward osmosis membranes: Altering the sub-layer structure via recent fabrication and chemical modification approaches // *Desalination*. 2018. V. 436. P. 176–201.

95. *Mehta G.D.* Further results on the performance of present-day osmotic membranes in various osmotic regions // *J. Membrane Science*. 1982. V. 10. Iss. 1. P. 3–19.
96. *Attarde D., Jain M., Gupta S.K.* Modeling of a forward osmosis and a pressure-retarded osmosis spiral wound module using the Spiegler-Kedem model and experimental validation // *Separation and Purification Technology*. 2016. V. 164. P. 182–197.
97. *Abdelkader B.A., Navas D.R., Sharqawy M.H.* A novel spiral wound module design for harvesting salinity gradient energy using pressure retarded osmosis // *Renewable Energy*. 2023. V. 203. P. 542–553.
98. *Lee S., Boo C., Elimelech M., Hong S.* Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO) // *J. Membrane Science*. 2010. V. 365. Iss. 1–2. P. 34–39.
99. *Boo C., Elimelech M., Hong S.* Fouling control in a forward osmosis process integrating seawater desalination and wastewater reclamation // *J. Membrane Science*. 2013. V. 444. P. 148–156.
100. *Blandin G., Vervoort H., Le-Clech P., Verliefde A.R.D.* Fouling and cleaning of high permeability forward osmosis membranes // *J. Water Process Engineering*. 2016. V. 9. P. 161–169.
101. *Lutchmiah K., Verliefde A.R.D., Roest K., Rietveld L.C., Cornelissen E.R.* Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review // *Water Research*. 2014. V. 58. P. 179–197.
102. *Song J., Yan M., Ye J., Zheng S., Ee L.Y., Wang Z., Li J., Huang M.* Research progress in external field intensification of forward osmosis process for water treatment: A critical review // *Water Research*. 2022. V. 222. P. 118943.
103. *Awad A.M., Jalab R., Minier-Matar J., Adham S., Nasser M.S., Judd S.J.* The status of forward osmosis technology implementation // *Desalination*. 2019. V. 461. P. 10–21.
104. *Choi B.G., Kim D.I., Hong S.* Fouling evaluation and mechanisms in a FO-RO hybrid process for direct potable reuse // *J. Membrane Science*. 2016. V. 520. P. 89–98.
105. *Lee S., Kim Y., Hong S.* Treatment of industrial wastewater produced by desulfurization process in a coal-fired power plant via FO-FMD hybrid process // *Chemosphere*. 2018. V. 210. P. 44–51.
106. *Kim Y., Li S., Ghaffour N.* Evaluation of different cleaning strategies for different types of forward osmosis membrane fouling and scaling // *J. Membrane Science*. 2020. V. 596. P. 117731.
107. *Mi B., Elimelech M.* Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents // *J. Membrane Science*. 2010. V. 348. Iss. 1–2. P. 337–345.
108. *Vinardell S., Blandin G., Ferrari F., Lesage G., Mata-Alvarez J., Dosta J., Astals S.* Techno-economic analysis of forward osmosis pre-concentration before an anaerobic membrane bioreactor: Impact of draw solute and membrane material // *J. Cleaner Production*. 2022. V. 356. P. 131776.
109. *Pendergast M.M., Nowosielski-Slepown M.S., Tracy J.* Going big with forward osmosis // *Desalination and Water Treatment*. 2016. V. 57. Iss. 55. P. 26529–26538.
110. *Freyberg T.* Oasys looks to sell forward osmosis IP as cash flow dries up // *Water World*. Endeavor Business Media, 2023. URL: <https://www.waterworld.com/home/article/16203120/oasys-looks-to-sell-forward-osmosis-ip-as-cash-flow-dries-up> (дата обращения: 10.01.2023).
111. *Freyberg T.* Forward osmosis membrane revenues dry up for Modern Water // *Water World*. Endeavor Business Media, 2023. URL: <https://www.waterworld.com/home/article/16199576/forward-osmosis-membrane-revenues-dry-up-for-modern-water> (дата обращения: 10.01.2023).
112. *Lin S., Zhao H., Zhu L., He T., Chen S., Gao C., Zhang L.* Seawater desalination technology and engineering in China: A review // *Desalination*. 2021. V. 498. P. 114728.
113. *Park J., Lee S.* Desalination Technology in South Korea: A Comprehensive Review of Technology Trends and Future Outlook // *Membranes*. 2022. V. 12 (2). P. 204.
114. *Saeed R., Konsowa A.H., Shalaby M.S., Mansour M.S., Eloffy M.G.* Optimization of Integrated Forward – Reverse Osmosis Desalination Processes for Brackish Water // *Alexandria Engineering J.* 2023. V. 63. P. 89–102.
115. *Hafiz M., Alfahel R., Altaee A., Hawari A.H.* Techno-economic assessment of forward osmosis as a pretreatment process for mitigation of scaling in multi-stage flash seawater desalination process // *Separation and Purification Technology*. 2023. V. 309. P. 123007.
116. *McGovern R.K., Lienhard J.H.* On the potential of forward osmosis to energetically outperform reverse osmosis desalination // *J. Membrane Science*. 2014. V. 469. P. 245–250.
117. *Mazlan N.M., Peshev D., Livingston A.G.* Energy consumption for desalination – a comparison of forward osmosis with reverse osmosis, and the potential for perfect membranes // *Desalination*. 2016. V. 377. P. 138–151.
118. *Yangali-Quintanilla V., Li Z., Valladares R., Li Q., Amy G.* Indirect desalination of Red Sea water with forward osmosis and low pressure reverse osmosis for water reuse // *Desalination*. 2011. V. 280. Iss. 1–3. P. 160–166.
119. *Shaffer D.L., Yip N.Y., Gilron J., Elimelech M.* Seawater desalination for agriculture by integrated forward and reverse osmosis: Improved product water quality for potentially less energy // *J. Membrane Science*. 2012. V. 415–416. P. 1–8.
120. *Li M., Yang Y., Zhu L., Wang G., Zeng Z., Xue L.* Antifouling and highly permeable thin-film composite forward osmosis membranes based on the reactive polyvinylidene fluoride porous substrates // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. V. 654. P. 130144.
121. *Yang Y., Song C., Wang P., Fan X., Xu Y., Dong G., Liu Z., Pan Z., Song Y., Song C.* Insights into the impact of polydopamine modification on permeability and antifouling performance of forward osmosis membrane // *Chemosphere*. 2022. V. 291. Part 1. P. 132744.

State-of-the-Art of Forward Osmosis Technology: Prospects and Limitations

A. P. Andrianov^{1, *, **}, O. V. Yantsen^{1, 2}, and R. V. Efremov³

¹*LLC "VT Expert", Moscow, Russia*

²*Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting, Moscow, Russia*

³*Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia*

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

***e-mail: apa@wtexpert.ru*

Forward osmosis is considered as an emerging technology that can compete with existing methods of desalination, purification and concentration of natural and wastewater on the global water market. This review presents possible applications of forward osmosis, technological schemes and the most striking case studies. The issues of forward osmosis membranes development and improvement, composition and regeneration of draw solutions, membrane fouling are considered. Special attention is paid to the problems arising during forward osmosis operation, to energy and economic assessment of new technology. Conclusions are drawn about the status of the commercial implementation of forward osmosis and the main barriers that stand in the way of its development.

Keywords: draw solution, forward osmosis, reverse osmosis, technical and economic assessment, water desalination

УДК 66.081.63

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ КОМПОЗИТОВ ПАН С ГИДРОФИЛЬНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ

© 2023 г. А. А. Юшкин^а *, А. В. Балынин^а, А. П. Небеская^а, М. Н. Ефимов^а, Д. С. Бахтин^а, С. А. Баскаков^б, А. Ю. Канатьева^а

^аИнститут нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва, Россия

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

В работе были получены мембраны из ПАН с добавлением частиц оксида графена (ОГ), пиролизованного под воздействием ИК-излучения ПАН (ИК-ПАН-а) и наноалмазов (НА). Исследована структура пор полученных мембран. Показано, что добавление углеродных компонентов незначительно снижает средний размер пор мембран с 17 до 12–15 нм, что приводит к снижению проницаемости мембран по воде со 158 до 80.9–119.9 кг/м² ч атм. При этом добавление частиц приводило к гидрофиллизации поверхности – угол смачивания по воде снижался с 65° до 48°–55°, что способствовало увеличению потока растворов нефти в толуоле в 2–3 раза по сравнению с ПАН мембраной. В то же время, добавление ГО и ИК-ПАН-а способствовало значительному усилению необратимого засорения мембраны. С другой стороны, добавление наноалмазов не только позволило снизить общее засорение мембраны и повысить проницаемость по разделяемой смеси с 4.93 до 8.47 кг/м² ч атм, но и позволяет восстанавливать более 96% потока чистого толуола. Задерживающая способность мембран с добавлением НА при фильтрации растворов нефти в толуоле 10 г/л составила 85–89%.

Ключевые слова: ПАН, мембрана, модификация, наноалмазы, оксид графена, ультрафильтрация, разделение нефти

DOI: 10.31857/S2218117223040077, **EDN:** RTHTQP

1. ВВЕДЕНИЕ

Нефть – комплексная субстанция, которая состоит из большого количества компонентов. Наиболее тяжелые соединения, входящие в состав нефти, относятся к смолисто-асфальтеновой фракции [1]. Самые полярные и высокомолекулярные соединения относятся к классу асфальтенов. Такие соединения включают большое количество полициклических ароматических или нафтеновых ядер. Как следствие, асфальтены растворяются в ароматических углеводородах, но практически не растворимы в алканах. В результате, при смешении нефтей может происходить агрегирование молекул асфальтенов с образованием нерастворимых частиц размером 5–300 нм [2, 3]. Это приводит к формированию отложений асфальтенов, которые снижают пропускную способность трубопроводов и приводят к повреждению оборудования. По мере выработки месторождений нефти доля смолисто-асфальтеновой фракции в них увеличивается. Это повышает интерес к разработке методов

промысловой деасфальтизации тяжелых высоковязких нефтей.

Ранее в работе [4] была показана возможность применения мембран из полиакрилонитрила (ПАН) для селективного отделения склонных к агрегированию асфальтенов типа “континент” от молекул типа “архипелаг”. Отмечается, что при фильтрации через ультрафильтрационные мембраны при общей сравнительно не высокой величине задерживающей способности на уровне 35–67%, задерживаются не отдельные молекулы, а их агломераты с эффективностью 90%, что позволяет отделять наиболее склонные к агломерации молекулы [4].

В вышеупомянутой работе использовались мембраны из ПАН. Данный полимер получил широкое распространение в качестве мембранного материала, а также применяется в текстильной промышленности и в качестве прекурсора для создания углеродных материалов [5–7]. ПАН – полукристаллический полимер, нерастворимый в большинстве классов растворителей, прежде всего

в малополярных жидкостях, к которым, в числе прочего, относятся углеводороды и спирты [7–9]. Мембраны из ПАН обладают хорошими механическими свойствами, термической и химической устойчивостью, при сравнительно низкой стоимости [10, 11]. По сравнению с такими распространенными полимерами как, например, поливинилиденфторидом, полисульфоном и полиэфирсульфоном, ПАН отличается высокой устойчивостью к загрязнению органическими соединениями [7, 12, 13], что делает его наиболее перспективным материалом для разделения углеводородов, так как существенной проблемой при фильтрации нефти является засорение мембран [14]. Как было показано в работе [4], при использовании ПАН мембран полностью предотвратить засорение мембран при фильтрации нефтепродуктов не удастся. Это делает актуальным дальнейшее повышение устойчивости мембран к засорению путем их модификации [7].

Методы модификации мембран можно разделить на несколько наиболее распространенных направлений: модификация поверхности мембран [15, 16], химическая прививка [17–19], добавление различных наночастиц [20–23]. Среди этих стратегий добавление наночастиц является наиболее популярной методикой для повышения устойчивости мембран к засорению, что связано с большим разнообразием возможных наполнителей [19, 20, 24]. В качестве наполнителей использовали такие материалы как оксид графена (ОГ) [25–27], углеродные нанотрубки [28], активированный уголь [29], наноалмазы (НА) [20, 30], соли серебра [23, 31] и меди [32], оксиды титана [33, 34], кремния [35], алюминия [36] и железа [37].

ОГ это двумерный материал атомарной толщины, который содержит карбоксильные и гидроксильные группы по краям своей базовой плоскости. Данный материал придает поверхности гидрофильные свойства, что особенно актуально для противодействия накоплению на поверхности мембран углеводородных компонентов [27]. Первоначально ОГ использовался в качестве самостоятельного мембранного материала в форме молекулярного сита, однако масштабирование создания таких мембран оказалось чрезвычайно дорогостоящей задачей [26]. В связи с этим, многочисленные исследования были посвящены созданию мембран из нанокомпозигов ОГ/полимер. В работе [27] были созданы супергидрофильные мембраны, состоящие из ПАН волокон с нанесенными на них листами ОГ для разделения водо-маслянных эмульсий. Мембраны имели производительность $10 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ ч}$ и задерживали 98% капель смазочного масла демонстрируя при этом превосходную стойкость к засорению. Авторы связали высокую стойкость мембран к засорению с гидрофильностью их поверхности, а также морфологией.

Еще один тип частиц, интересный с точки зрения улучшения характеристик мембран, это наноалмазы [20]. Одной из проблем, связанных с внедрением наночастиц в полимерную матрицу, является агрегация, вызванная их взаимодействием. Отличительной особенностью НА является сравнительная простота нанесения на их поверхность различных функциональных групп с целью придания поверхности мембран требуемых свойств. Это обеспечивает данному типу наночастиц большой спектр возможностей для предотвращения агрегации [38]. Важными преимуществами НА также являются низкая стоимость, биосовместимость, нетоксичность, большая площадь поверхности, механическая и химическая стабильность [39, 40].

Недавно был разработан новый метод синтеза микропористых углеродных материалов на основе полимеров с использованием инфракрасного излучения [41, 42]. Путем пиролиза исходного ПАН в присутствии гидроксида калия был получен высокопористый углеродный материал ИК-ПАН-а, который помимо углерода содержит значительное количество азота, а поверхность насыщена кислородными группами $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ [42]. ИК-синтез обеспечивает значительное сокращение времени активации и может применяться не только к ПАН, но и к другим полимерным материалам [43, 44]. Полученные данным методом углеродные частицы ИК-ПАН-а характеризуются высокой удельной площадью поверхности более $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ [45]. В работе [46] было показано, что добавление частиц ИК-ПАН-а в комбинации со сшивкой позволяет существенно снизить скорость старения ПТМСП мембран.

Таким образом, целью данной работы является получение ультрафильтрационных мембран из ПАН с добавлением углеродных частиц различной природы и размера с целью повышения устойчивости мембран к засорению в процессе фильтрационного выделения асфальтенов из нефти. В качестве наполнителя в данной работе использовали оксид графена, наноалмазы детонационного синтеза и пористый активированный углеродный материал на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ИК-ПАН-а). Такой выбор позволяет исследовать влияние трех типов частиц, отличающихся как по химической структуре, так и по геометрическим параметрам, в частности, размеру и удельной площади поверхности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались мембраны из лабораторно синтезированного ПАН. Синтез ПАН для получения мембран проводили в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной си-

стемы из пероксодисульфата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ и дитионита натрия $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)$ в качестве инициаторов по методике, описанной в работе [7]. Для синтеза полимера в работе использовали акрилонитрил производства Fluka (Швейцария). Для этого в колбу Эрленмейера, содержащую 300 мл бидистиллированной воды последовательно добавляли серную кислоту и мономер: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.9 \times 10^{-2}$ моль/л, $[\text{акрилонитрил}] = 1.27$ моль/л. Инициаторы добавляли одновременно в концентрациях: $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5.88 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 2.52 \times 10^{-3}$ моль/л. Колбу взбалтывали и помещали в термостат на 40 мин при 60°C . Затем к имеющейся эмульсии добавляли 100 мл водного раствора серной кислоты и мономера с концентрациями: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.9 \times 10^{-2}$ моль/л, $[\text{акрилонитрил}] = 0.66$ моль/л, после чего реакция продолжалась в течение 4 ч [7].

Исследование молекулярно-массовых характеристик полученного полимера было проведено методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы "PolymerLabs". Анализ проводили при 50°C в ДМФА. Средняя молекулярная масса синтезированного ПАН $M_w = 118800$ [7].

Синтез оксида графена проводился по методике, ранее описанной в работе [47]. В сосуд с тefлоновой мешалкой помещали 20 г графитового порошка и 650 мл концентрированной H_2SO_4 . Во время перемешивания добавляли 10 мл концентрированной HNO_3 и нагревали при 45°C до появления синего цвета бисульфата графита. Затем смесь охлаждали до $10\text{--}15^\circ\text{C}$ и в течение 5 ч постепенно добавляли 72 г KMnO_4 , поддерживая температуру ниже 20°C . Полученную смесь нагревали до 40°C и перемешивали до пастообразного состояния и оставляли на 24 ч. Затем смесь охлаждали до $10\text{--}15^\circ\text{C}$ и медленно добавляли 120 мл воды. Смесь выдерживали в течение 1 ч при температуре 45°C , затем добавляли 1 л воды при охлаждении смеси до $10\text{--}15^\circ\text{C}$ [47]. Полученную суспензию переливали в стеклянный сосуд емкостью 3 л и медленно добавляли 70 мл 28%-ной концентрированной H_2O_2 таким образом, чтобы избежать образования пены. Теплую смесь центрифугировали, осадок диспергировали в 3%-ном растворе HCl (2 л) и снова центрифугировали. Эту операцию повторяли 4–5 раз. Затем образец ОГ разбавляли 25 л дистиллированной воды и промывали до тех пор, пока pH промывной воды становилась не ниже 4. Удельная площадь поверхности полученного ОГ составляет $23 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наноалмазы получали из типовой шихты детонационного синтеза в газовой среде термоокислительной очисткой с последующим выделением продукта из водной суспензии методом высушивания в конвекционных сушилках (Центр интенсивных технологий СКТБ "Технолог", Санкт-

Петербург) [48]. Подробно синтез и характеристика данных наноалмазов были представлены ранее в работе [48]. Средний размер полученных наноалмазов составляет около 5 нм, а удельная площадь поверхности $286 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для получения ИК-ПАН-а в работе использовали порошок ПАН, синтез которого описан выше. Для получения активированного углеродного материала сначала ПАН подвергали термической обработке под действием ИК-излучения на воздухе при 220°C в течение 20 мин. Полученный порошок пропитывали водным раствором гидроксида калия с массовым соотношением порошка полиакрилонитрила к КОН равным 1. Суспензию выдерживали при комнатной температуре 24 ч, после чего последовательно сушили в термо- и вакуумном шкафу при 70 и 120°C , соответственно, до постоянного веса [49]. Далее проводили отжиг при 800°C в азотной атмосфере в течение 2 мин в печи ИК-отжига по методике, описанной в работе [42]. Полученный порошок промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Затем последовательно сушили в термо- и вакуумном шкафу при 70 и 120°C , соответственно [49]. Полученный порошок был дополнительно размолот по методике, описанной в работе [46] для получения частиц размером $0.5\text{--}0.8 \text{ мкм}$. Полученный ИК-ПАН-а характеризуется высокой удельной площадью поверхности $2121 \text{ м}^2/\text{г}$ [45].

На основе синтезированных материалов были приготовлены растворы, содержащие 20 мас. % полимера, а также 0.1 или 0.5 мас. % наполнителя. В пересчете на соотношение наполнитель/полимер это соответствует 0.5 и 2.5 мас. %. В качестве растворителя для приготовления растворов использовался НМП (Хч, пр-во Химмед, Россия). Для получения формовочного раствора в колбу сначала насыпали порошок углеродного компонента. Следом заливали растворитель и размешивали на магнитной мешалке (IKA C-MAG HS 10) в течение 30–60 мин. Далее полученную суспензию выдерживали в ультразвуковой ванне Сапфир ТТЦ (РМД) в течение 30 мин [7]. После этого, в колбу добавляли полиакрилонитрил после чего полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 72 ч со скоростью 50 об./мин при комнатной температуре ($20\text{--}25^\circ\text{C}$). После истечения указанного времени раствор 30 мин повторно обрабатывали ультразвуком. Полученный раствор хранился в закрытой банке при комнатной температуре и влажности не более 25% [7].

Формовочный раствор с помощью ракля наносили на очищенное ацетоном полированное стекло слоем толщиной 200 мкм при температуре 20°C и влажности 20%. Далее стекло с нанесенным раствором быстро погружали в дистиллированную воду таким образом, чтобы не было брызг, а фронт воды двигался вдоль поверхности

мембраны в том же направлении что и ракла (температура воды составляла 20°C) [7]. После отслаивания мембраны, которое происходило через несколько секунд после погружения, стекло вынималось, а полученная мембрана выдерживалась в ванне в течение 5 мин. Сформованную мембрану переносили в отмывочную ванну, заполненную дистиллированной водой, где ее оставляли на 24 ч. Далее мембрану помещали в этанол не менее чем на 24 ч, после которого мембрану еще на 24 ч помещали в изобутанол (ХЧ, Химмед, Россия). После изобутанола с пленки с помощью фильтровальной бумаги убирали лишнюю жидкость и оставляли в вытяжном шкафу между двумя листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре и влажности 20% до полного высыхания. Изобутанол имеет низкое поверхностное натяжение, что позволяет предотвратить схлопывание пор мембраны в процессе высушивания [7]. Из каждого формовочного раствора были приготовлены по три мембраны полученных в идентичных условиях для каждой из которых был проведен весь комплекс измерений. Представленные в работе результаты являются результатом усреднения значений, полученных для трех идентичных мембран. Для полученных образцов была измерена толщина, которая составляла 100–130 мкм. Измерения проводились на микрометре Mitutoyo 273 Quick Step с точностью ± 3 мкм [7].

В ходе получения и последующих исследований мембран не было признаков вымывания наполнителей. В частности, осадительная ванна не окрашивалась, хотя присутствие углеродных частиц в формовочном растворе и мембране придавали ей характерный цвет (НА – серо-зеленый, ОГ – черный и ИК-ПАН-а – серый). Изменение окраса мембран после фильтрации также не происходило. Тем не менее, в связи с теоретической вероятностью потери части углеродных частиц, для корректности все образцы промаркированы в соответствии с долей наполнителя в формовочном растворе (0.1 и 0.5 мас. %).

В работе были определены значения углов смачивания поверхности мембраны по воде. Измерения проводились методом лежащей капли при помощи гониометра ЛК-1. Видеофиксация и последующая цифровая обработка изображений капель для вычисления величин углов по уравнению Юнга–Лапласа проводилась при помощи программного обеспечения DropShape. Погрешность измерений составляла $\pm 1^\circ$. Температура проведения измерений составляла $23 \pm 2^\circ\text{C}$ [50].

Размер пор в мембранах определяли на приборе POROLIQ 1000 ML по методике детально описанной в работе [7]. Смачивающая и не смачивающая жидкости представляли собой насыщенные растворы воды в изобутаноле (смачивающая

фаза) и изобутанола в воде (водная фаза) соответственно, полученные путем расслаивания смеси воды и изобутанола в соотношении 1 : 4 при температуре проведения измерений (20°C). Основным параметром, используемым в данной работе, являлся средний размер пор по потоку (Mean flow pore size – MFP). MFP определялся как такой размер пор, что 50% потока проникает через поры большего размера и 50% потока проникает через поры меньшего размера. Данный показатель выше среднечисленного размера пор, так как учитывает, что более крупные поры вносят больший вклад в общий поток через мембрану. Величина MFP рассчитывается для давления, при котором величина проницаемости равна 50% от максимального значения для данного измерения [7].

Одновременно с величиной MFP определяли размер наибольшей поры, который рассчитывался для давления, при котором поток через мембрану превышал 5 мкл/мин, что чуть выше погрешности, но существенно ниже потока, наблюдавшегося через полностью смоченные мембраны (обычно – 0.3–10 мл/мин) [7].

Разделительные характеристики мембран исследовали в тупиковом режиме фильтрации. Для снижения эффекта концентрационной поляризации осуществлялось постоянное перемешивание раствора над мембраной с помощью системы перемешивания с магнитным приводом при скорости 600 об./мин. В качестве привода использовали магнитные мешалки (Heidolph MR Hei-Mix S). Активная площадь мембраны составляла 7.9 см². Объем жидкости, заливаемой в ячейку составлял 900 мл. Трансмембранное давление в процессе фильтрации поддерживали на уровне 5 атм для всех экспериментов [7].

Все получаемые мембраны были охарактеризованы с точки зрения проницаемости по воде. Фильтрация проводилась до тех пор, пока не достигалось постоянное во времени значение проницаемости. В качестве значения проницаемости мембраны брали среднее из значений проницаемости измеренных после завершения периода начальной релаксации мембраны [7]. Разброс значений, полученных в ходе одного эксперимента не превышал 7%, а разброс характеристик разных образцов, полученных в идентичных условиях не превышал 10%. В случае если объем жидкости в ячейке уменьшался ниже 10% от исходного объема до достижения постоянного значения проницаемости, то фильтрацию останавливали, сбросив давление, и ячейку повторно заполняли жидкостью после чего фильтрацию возобновляли.

Проницаемость мембраны (P) рассчитывали по следующей формуле:

$$P = \frac{m}{\rho S \Delta t \Delta p}, \quad (1)$$

где m — масса пермеата (г) прошедшего через мембрану с площадью S (м²) в течение времени Δt (ч), ρ — плотность жидкости (г/см³), Δp — трансмембранное давление [43].

Для исследования разделительных характеристик мембран были приготовлены растворы содержание 10 и 100 г/л нефти в толуоле. В работе использовался нефть с Салымского месторождения. По данным, полученным из Росгеолфонда, содержание асфальтенов в Салымском месторождении составляет от 2.42 до 5.40%. Для приготовления растворов в мерный стакан наливали требуемое количество нефти, после чего доливали толуол до нужного объема. В результате были получены растворы, в которых содержание асфальтеновой фракции может быть оценено на уровне 0.5–5 г/л. Приготовленные растворы оставляли перемешиваться на несколько часов на магнитной мешалке.

Проницаемость по воде и разделительные характеристики при фильтрации растворов нефти измерялись для разных образцов вырезанных из одной мембраны. Для образцов, предназначенных для разделения нефти, первоначально определяли проницаемость по толуолу по методике, описанной выше. После завершения фильтрации толуола жидкость из ячейки сливали и заливали 400 мл раствора нефти в толуоле. Через 5 мин после залива раствора, в течение которых осуществлялось постоянное перемешивание жидкости, из ячейки брали пробу жидкости для последующего анализа. После этого в ячейке создавали требуемое трансмембранное давление. В процессе фильтрации растворов нефти производили отбор 10 проб пермеата объемом 10 мл каждая после чего процесс фильтрации останавливали. После фильтрации из ячейки брали на анализ пробу оставшейся жидкости. Далее ячейку три раза промывали 50 мл толуола, после чего в ячейку повторно заливался толуол и повторно измерялся поток через мембрану для оценки параметров засорения в процессе фильтрации.

Для оценки задерживающей способности мембран были сняты спектры растворов нефти в толуоле в видимой и УФ областях спектра. Оптическую плотность (A) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. В качестве раствора сравнения использовался толуол. По мере увеличения длины волны оптическая плотность растворов монотонно уменьшалась.

Задерживающая способность мембраны (R) определяли исходя из оптической плотности жидкости в ячейке (A_p) и пермеате (A_p):

$$R = \left(1 - \frac{A_p}{A_f} \right) \times 100\%. \quad (2)$$

Согласно закону Бера величина A прямо пропорциональна концентрации компонента, что позволяет использовать в формуле (2) оптиче-

скую плотность вместо концентрации. Справедливость закона Бера для используемых растворов была подтверждена для диапазона концентраций нефти 1–100 г/л путем приготовления растворов с различной концентрацией и построения градуировочной кривой для используемых длин волн. Следует отметить, что в случае растворов нефти представленные цифры являются условными, так как вклад в величину оптической плотности вносит широкий спектр компонентов. В то же время, как показали предварительные эксперименты с раствором асфальтенов и различных нефтепродуктов, наибольшую долю света поглощают входящие в состав нефти асфальтены, смолы также вносят вклад, однако он существенно меньше вклада асфальтенов, а оптическая плотность легких углеводородов сопоставима с оптической плотностью толуола в исследованном диапазоне длин волн в связи с чем их вкладом можно пренебречь. Таким образом, определяемые на основе изменения оптической плотности значения задерживающей способности можно условно отнести к задерживанию асфальтеновой фракции.

В исследованных растворах величина оптической плотности монотонно снижалась с увеличением длины волны. В связи с этим для измерения задерживающей способности была выбрана длина волны, для которой оптическая плотность раствора близка к 1, что означает ослабление силы света при прохождении через образец в 10 раз. Для исследуемых растворов такая оптическая плотность наблюдалась при длине волны 550 нм для растворов 10 г/л и 930 нм для растворов 100 г/л.

Для оценки параметров засорения мембраны использовались четыре параметра: Коэффициент общего загрязнения (TFR), коэффициент обратимого загрязнения (RFR), коэффициент необратимого загрязнения (IFR) и коэффициент восстановления потока (FRR). TFR показывает насколько поток раствора (J_s) был ниже исходного потока чистого растворителя (J_1), что отражает влияние таких факторов как образование геля, концентрационная поляризация, блокировка пор и других. Следует отметить, что вязкость растворов нефти несколько выше чем вязкость чистого толуола, и это, безусловно, сказывается на величине трансмембранного потока, однако при расчетах данный факт не учитывался. Величину TFR рассчитывали следующим образом:

$$TFR = \left(\frac{J_1 - J_s}{J_1} \right) \times 100\%. \quad (3)$$

RFR отвечает за обратимую часть падения потока показывая, насколько поток чистого растворителя через загрязненную в результате фильтрации мембрану (J_2) больше потока раствора. Данная величина учитывает вклад в общее засорение обратимых факторов, таких как концентрацион-

ная поляризация и образование гель-слоя. Величину *RFR* рассчитывали следующим образом:

$$RFR = \left(\frac{J_2 - J_s}{J_1} \right) \times 100\%. \quad (4)$$

IFR соответствует необратимой компоненте засорения связанной с забиванием пор и образованием на поверхности мембраны осадка, который не растворяется при замене раствора нефти на чистый толуол. Величину *IFR* рассчитывали следующим образом:

$$IFR = \left(\frac{J_1 - J_2}{J_1} \right) \times 100\%. \quad (5)$$

FRR определяется как отношение потока толуола через мембрану после фильтрации раствора нефти к потоку толуола через исходную мембрану. Данная величина так же, как и *IFR* показывает степень необратимого засорения мембраны. Величину *FRR* рассчитывали следующим образом:

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \times 100\%. \quad (6)$$

После ультрафильтрационного разделения для первичной оценки состава нефтяных фракций пермеата, ретентанта и исходного сырья использовали газохроматографический (ГХ) метод. На уровне первичного исследования изменения состава образца могут быть оценены с использованием метода отпечатков пальцев без идентификации индивидуальных соединений, что позволяет отобрать перспективные образцы для дальнейшего более подробного исследования, в частности, для SARA-анализа. Для проведения хроматографического эксперимента использовали газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 (Япония) с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводили на колонке SP-Sil 5 CB (100% полидиметилсилоксан), 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм. При разделении использовали программирование температуры: 50°C (2 мин) – 4°C/мин – 310°C, газ-носитель гелий класса А, давление на входе колонки 200 кПа, деление потока 1 : 100. Для обработки полученных хроматограмм использовали ПО GC Solution (Япония).

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

фий составляло 15 кэВ. Определение средней толщины селективного слоя по полученным микрофотографиям проводилось с помощью программного обеспечения Gwyddion (ver. 2.53) [7].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были получены мембраны содержащие различное количество углеродных частиц. Анализ СЭМ изображений бокового скола полученных мембран показал, что добавление углеродных компонентов визуально не изменяет структуру пор получаемых мембран (рис. 1).

Все образцы имели схожую структуру с большим количеством вытянутых пальцевидных макропустот. Некоторая вариативность на СЭМ образцов 0.1% ОГ и 0.1% НА, где в нижней части мембраны наблюдаются макропустоты овальной формы, связана с взаимным расположением плоскости рассечения образца и наклона пор возникшего в процессе осаждения. С другой стороны, на поверхности образцов со стороны селективного слоя отчетливо заметно, что с повышением доли наполнителя увеличивается неоднородность поверхности (рис. 2). В наибольшей степени это проявляется для образцов, содержащих частицы ОГ, и в наименьшей степени для ИК-ПАН-а.

В случае мембран с 0.5% ОГ на СЭМ изображениях заметны крупные дефекты микронного размера, которых не наблюдается в случае других мембран. В то же время, для данных мембран не наблюдается выхода на поверхность крупных макропустот. С другой стороны, поверхность мембран, содержащих 0.5% ИК-ПАН-а выглядела ровнее, чем поверхность исходных мембран без добавления наполнителя (рис. 3) при том, что размер частиц ИК-ПАН-а (0.5–0.8 мкм) позволяет наблюдать такие частицы при использованном увеличении. Анализ СЭМ мембран показал, что толщина губчатого слоя на поверхности мембраны составляет от 2.4 до 3.1 мкм (2.8 мкм для мембраны без добавления углеродных частиц). Каких-либо тенденций в изменении данной величины при добавлении углеродных частиц не выявлено. Также можно заметить, что толщина губчатого слоя была больше размера используемых частиц, что важно с точки зрения отсутствия дефектов селективного слоя мембраны.

Измерения размера пор полученных мембран показали, что величина MFP снижался при добавлении частиц с 17 до 12–15 нм (рис. 4а). По всей видимости присутствие наполнителя несколько меняет кинетику фазового распада, что и отражается в виде уменьшения размера пор. С другой стороны, величина наибольшей поры при добавлении частиц увеличивалась с 78 до 96–112 нм (рис. 4б). Положительным моментом в данном результате является то, что порометрия подтвер-

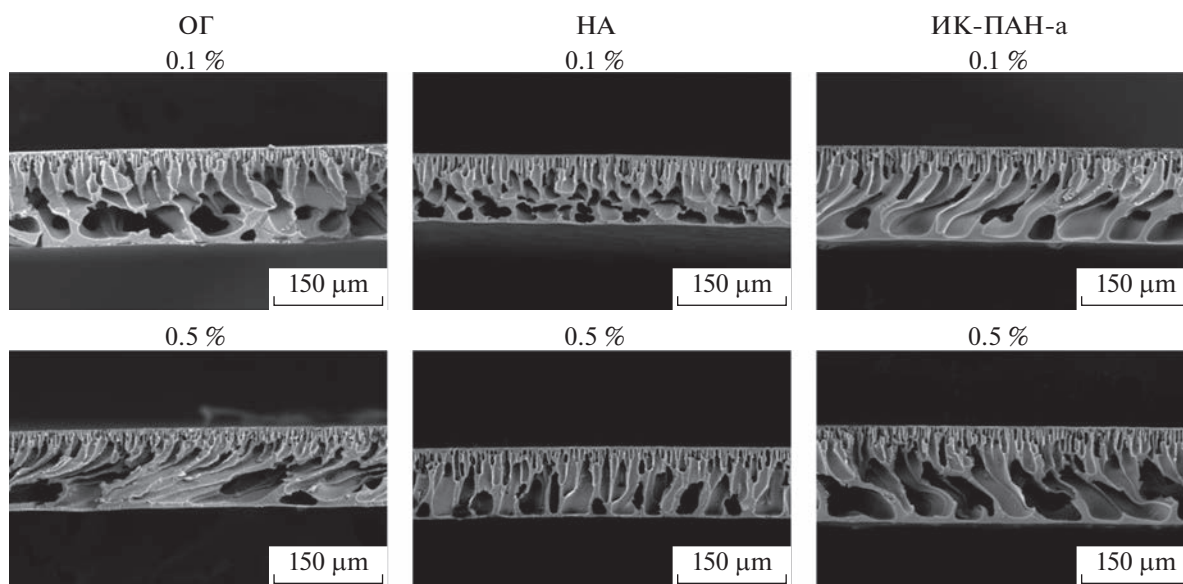


Рис. 1. СЭМ изображения бокового скло мембран с содержанием углеродных частиц 0.1% (сверху) и 0.5% (снизу): ОГ (слева), НА (в центре) и ИК-ПАН-а (справа).

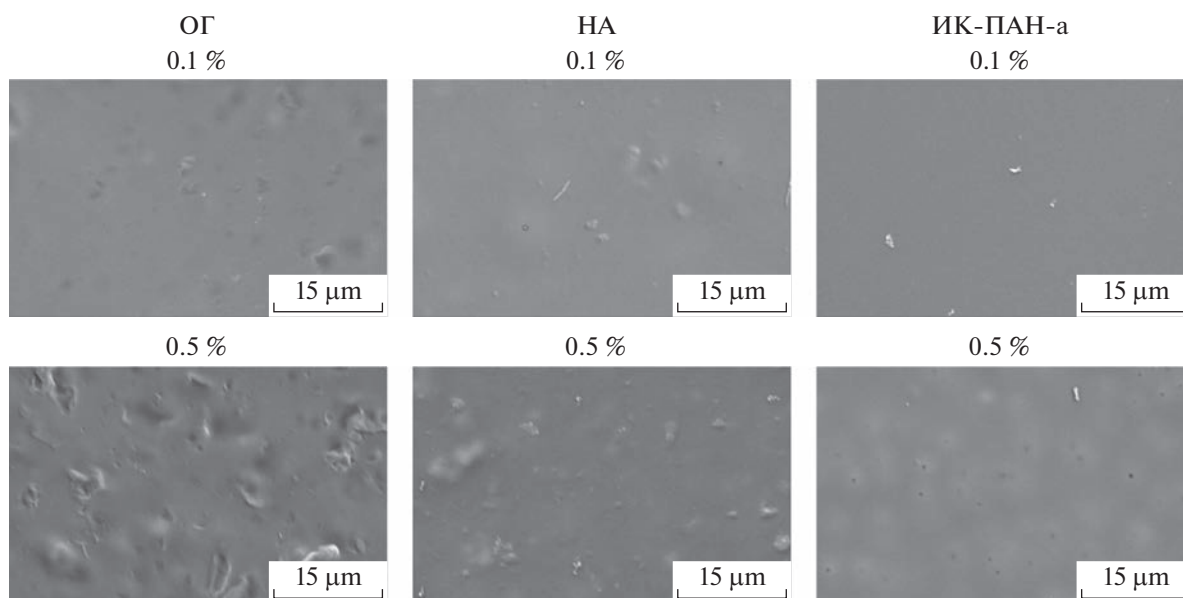


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности мембран со стороны селективного слоя с содержанием углеродных частиц 0.1% (сверху) и 0.5% (снизу): ОГ (слева), НА (в центре) и ИК-ПАН-а (справа).

дила отсутствие в мембранах значительных дефектов. Так как использованный метод позволяет определять размеры сквозных пор, по которым возможен транспорт через мембрану, в отличие от СЭМ изображений, где наблюдаются поверхностные пор, то можно заключить, что наблюдаемые на поверхности мембран 0.5% ИК-ПАН-а поры не являются сквозными.

Измерение краевых углов смачивания по воде показало снижение данного показателя для всех

трех типов частиц с 65° до 48° – 55° (рис. 5), что означает гидрофилизацию поверхности. Для мембран с ОГ эффект был несколько меньше чем для других мембран, а наибольший эффект наблюдался при добавлении наноалмазов. Следует отметить, что гидрофилизация поверхности является фактором, который приводит к снижению засорения мембран органическими молекулами. Так как в данной работе рассматривается процесс фильтрации растворов нефти, где основным фак-

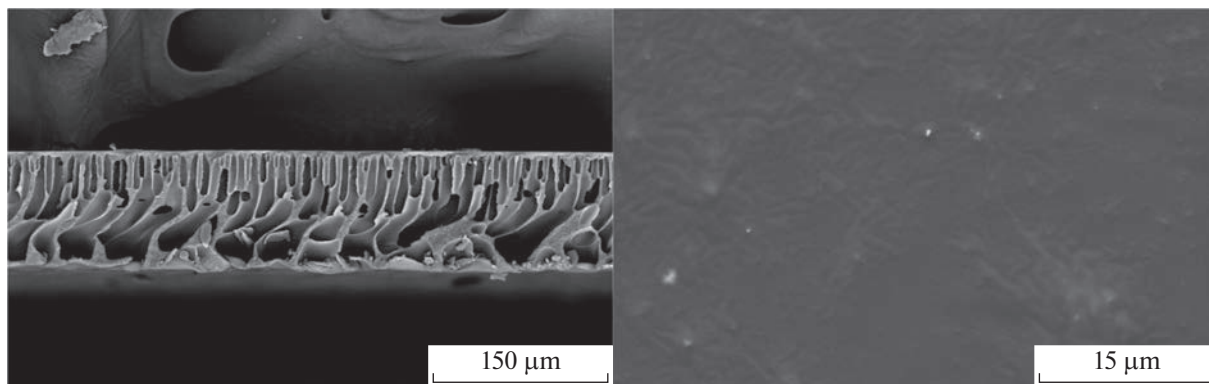


Рис. 3. СЭМ изображения бокового склоа (слева) и поверхности со стороны селективного слоя (справа) мембран из 20% растворов ПАН.

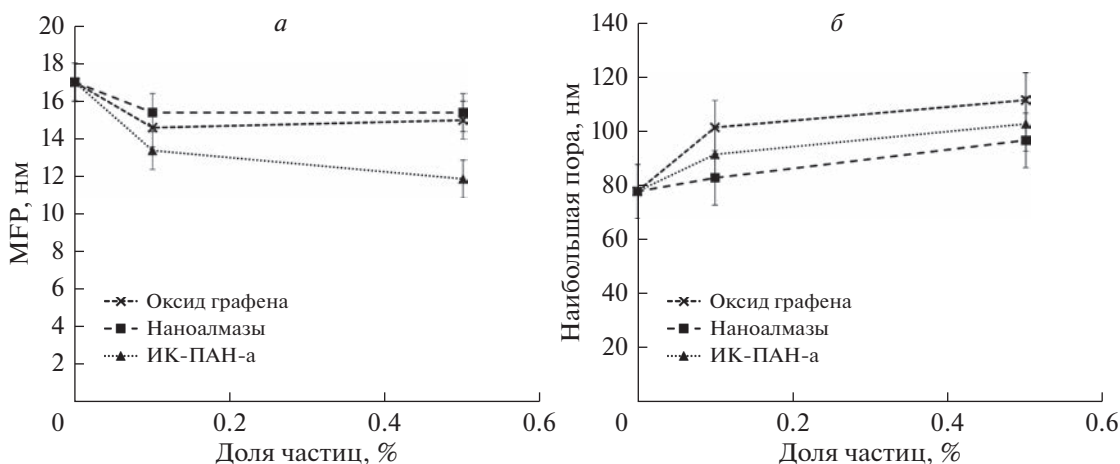


Рис. 4. Размер пор (MFP) (а) и размер наибольшей поры (б) для мембран с добавлением различных углеродных частиц.

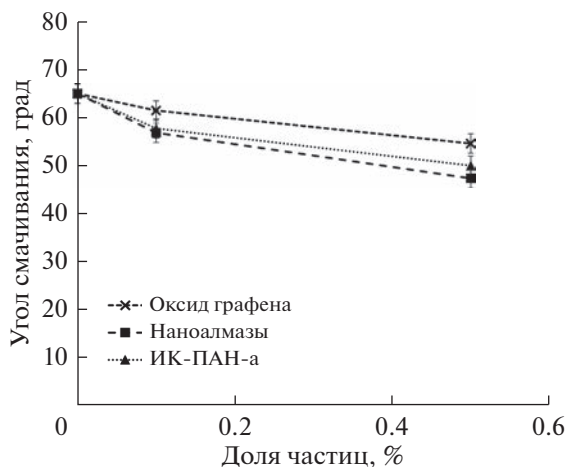


Рис. 5. Углы смачивания мембран водой со стороны селективного слоя в зависимости от содержания углеродных частиц в формовочном растворе.

тором засорения является отложение асфальтенов, то снижение краевого угла является положительным фактором.

Проницаемость мембран по воде снижалась при добавлении частиц с 158 до 80.9–119.9 кг/м² ч атм, что хорошо коррелирует с ранее приведенными данными согласно которым при добавлении углеродных частиц происходит некоторое снижение размера пор (рис. 6). Аналогичные тенденции наблюдались и для проницаемости толуола. В наибольшей степени снижение проницаемости наблюдалось в случае наноалмазов. По всей видимости это связано с тем, что при добавлении наноалмазов снижается также пористость мембран.

В процессе фильтрации растворов нефти 10 г/л было установлено, что добавление углеродных компонентов приводит к увеличению задерживающей способности мембран с 66 до 76–92% (рис. 7а). Для мембран с ОГ наблюдаемые задерживания были

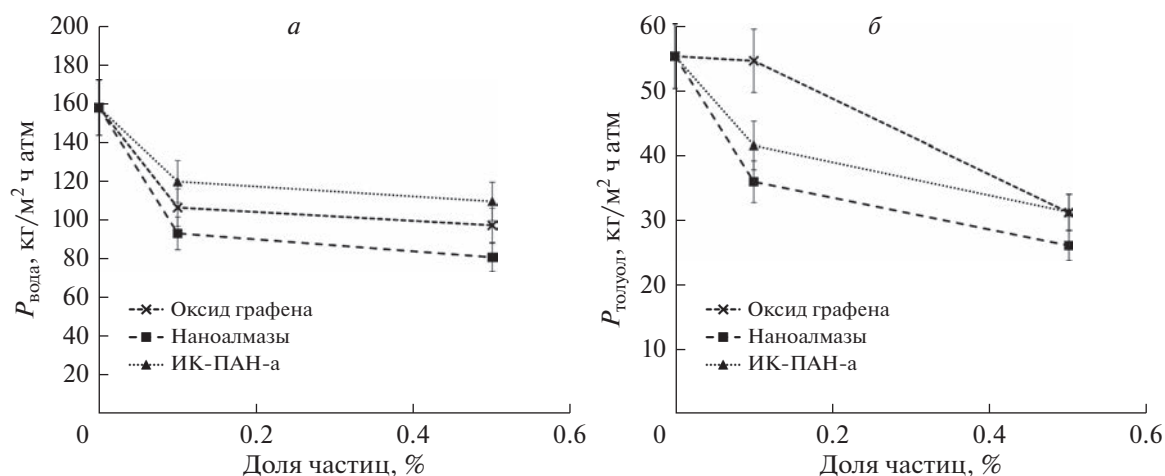


Рис. 6. Проницаемости мембран по воде (а) и толуолу (б) в зависимости от содержания углеродных частиц в формовочном растворе.

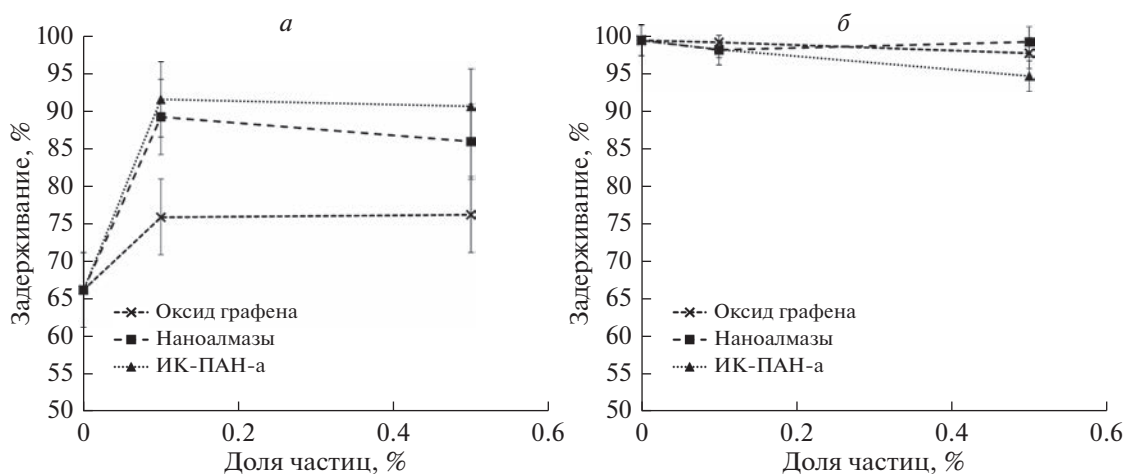


Рис. 7. Задерживающая способность мембран в зависимости от содержания углеродных частиц при фильтрации растворов, содержащих нефть в количестве (а) 10 г/л и (б) 100 г/л.

ниже, что в целом согласуется с тем, что в данных мембранах наблюдалось увеличение размера наибольшей поры. Таким образом можно отметить влияние двух противоположных тенденций. Первая — снижение среднего размера пор способствует увеличению задерживания, а вторая — увеличение размера наибольшей поры действует в противоположном направлении.

Как было ранее показано в работах [2–4] молекулы асфальтенов в результате агрегирования формируют частицы размером 5–300 нм. Отмечается, что чем выше концентрация асфальтенов, тем крупнее формирующиеся частицы. В связи с тем, что размер пор сопоставим с размером асфальтеновых агрегатов, то уменьшение размеров пор способствовало увеличению задерживания. С другой стороны, наиболее крупные поры пропус-

кают раствор без задерживания, а так как они вносят непропорционально большой вклад в поток через мембрану, то увеличение размера наибольшей поры отрицательно сказывается на величине задерживания. Таким образом, снижение среднего размера пор способствовало увеличению задерживания молекул асфальтенов, однако в случае мембран, содержащих ОГ, увеличение было частично скомпенсировано за счет увеличения размера наибольшей поры.

В случае растворов, содержащих 100 г/л для всех мембран задерживающая способность мембран составляла 95–99.4%, что близко к 100%, причем добавление частиц несколько снижало данный показатель (рис. 7б). Можно отметить два эффекта способных привести к такому результату. Первый заключается в образовании на поверх-

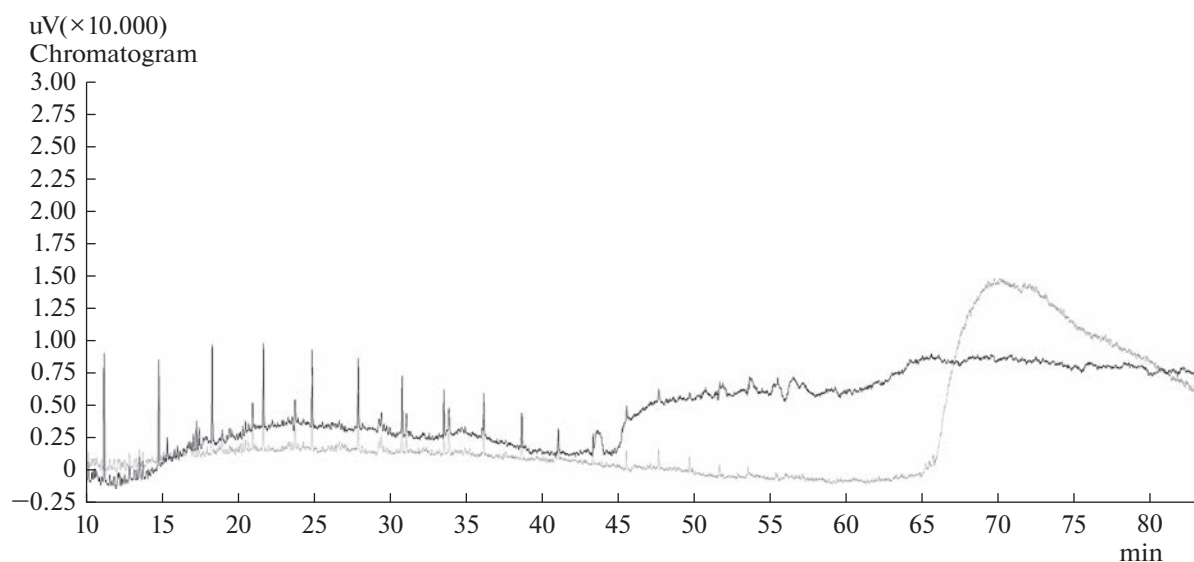


Рис. 8. Хроматограмма исходной смеси (черная) и ретентата (розовая) полученная методом отпечатков пальцев для мембран с 0.5% ОГ.

ности мембран гель-слоя и слоя отложений, которые могут способствовать росту задерживания выступая в роли дополнительного селективного слоя. Более сильное засорение мембран способствует образованию более плотного слоя и, как следствие, более высоким значениям задерживания. Второй эффект — увеличение размеров агрегатов асфальтенов с увеличением их концентрации. Если в случае растворов 10 г/л размер агрегатов сопоставим с размером пор, то при увеличении концентрации асфальтенов в 10 раз размер формирующихся частиц оказывается существенно больше размера пор, что приводит к значениям задерживающей способности близкой к 100%. При этом размер частиц оказывается ближе к размеру наибольших пор мембран. В этом случае эффект от увеличения размера наиболее крупных пор начинает оказывать более существенное влияние. Так как оба эффекта могут приводить к идентичному результату на данном этапе невозможно полностью исключить ни один из них.

Определение величин задерживания на основе оптической плотности является удобным методом, позволяющим определять параметры пермеата практически в режиме реального времени. В то же время, в случае таких сложных по составу смесей, какой является нефть данный метод имеет ряд ограничений, а получаемые результаты весьма условны. Поэтому наряду с измерением оптической плотности часть проб отбиралась для исследования методом газовой хроматографии. Сравнение полученных данных проводили методом отпечатков пальцев. ГХ эксперимент в первую очередь позволяет определить состав легкой фракции углеводородных смесей, однако может быть ис-

пользован и для оценки состава смесей, содержащих достаточно высококипящие компоненты вплоть до тетраоктана, поэтому эффективность мембранного разделения может быть первично оценена по обогащению высококипящей части смеси. На рис. 8 приведены хроматограммы, демонстрирующие обогащение смеси высококипящими компонентами (ретентат) (рис. 8). Как видно из хроматограмм на примере мембраны с 0.5% ОГ ретентат, оказался заметно обогащен компонентами тяжелее тетраоктана: пик пентаоктана не обнаруживается на хроматограмме сырья, в то время как на хроматограмме ретентата фиксируются пики вплоть до нонаоктана. Как видно, использование доступного и быстрого ГХ метода позволяет в первом приближении выявить изменения в составе образца и отобрать пробы для дальнейшего исследования.

Интересно отметить, что ретентат отличается от исходного сырья не только долей высококипящих компонентов, но и распределением алканов и изоалканов. В табл. 1 приведены значения отношений площадей пиков изопреноидов (пристан и фитан) к площадям пиков линейных алканов, хроматографируемых в паре с изопреноидами. Как видно из таблицы, соотношение пристан/гептадекан и фитан/октадекан увеличивается после мембранного разделения для обоих приведенных образцов, что говорит о способности мембраны в большей степени задерживать разветвленные углеводороды по отношению к линейным алканам.

Таким образом, ГХ метод подтверждает те результаты, которые получены на основе данных по оптической плотности. Кроме того, данные ГХ показывают интересный результат, что мембра-

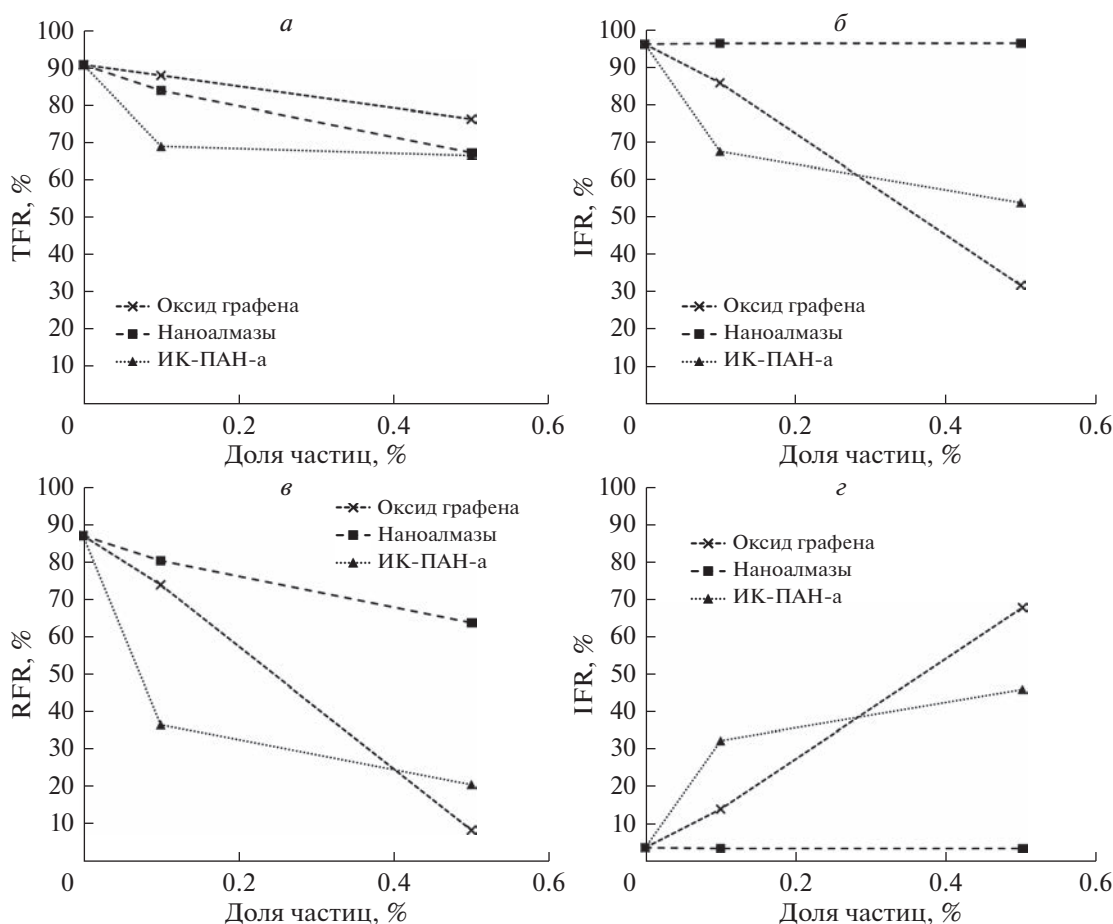
Таблица 1. Соотношения площадей пиков изопреноидов и нормальных алканов в исследуемых образцах

Образец	0.5% ОГ		0.5% ИК-ПАН-а	
	исходная смесь	ретентат	исходная смесь	ретентат
S(Pr)/S(C ₁₇ H ₃₆)	0.43	0.48	0.46	0.52
S(Ph)/S(C ₁₈ H ₃₈)	0.64	0.68	0.61	0.72

ны задерживают не только асфальтены, но также и более мелкие молекулы. Механизм, который позволяет задерживать молекулы столь малого размера на данный момент не ясен. В случае процессов нано- и ультрафильтрации водных сред задержание молекул меньше размера пор возможно по механизмам, связанным с зарядом молекул, прежде всего Доннановское исключение, однако неясно может ли схожий механизм работать в случае неполярных органических сред.

Анализ параметров засорения мембран показал, что во всех случаях поток растворов нефти был существенно ниже, чем поток чистого толуола. В то же время, добавление углеродных частиц

приводило к снижению общего засорения мембран (параметр TFR) (рис. 9). Учитывая характер наблюдаемых зависимостей можно сказать, что наблюдаемое снижение засорения логично коррелирует с увеличением гидрофильности мембран, а разница между различными типами углеродных компонентов невелика. Однако анализ других параметров показывает иную картину — при добавлении ГО и ИК-ПАН-а при общем снижении засорения происходит увеличение необратимой компоненты IFR, то есть поток толуола через мембрану после фильтрации растворов нефти был существенно ниже чем поток толуола через исходную мембрану, а снижение засорения про-

**Рис. 9.** Параметры засорения мембран при фильтрации растворов нефти 10 г/л в зависимости от содержания углеродных частиц в формовочном растворе.

исходит за счет снижения обратимого вклада RFR. Так как RFR ассоциируется с эффектами концентрационной поляризации и образования геля слоя, то такое снижение может быть связано с уменьшением проницаемости образцов, что способствует ослаблению указанных эффектов. В то же время, поток растворов нефти через мембраны с добавлением углеродных частиц был в 2–3 раза выше чем поток через мембраны без наполнителя. Таким образом, добавление углеродных компонентов оказывает положительное влияние на устойчивость мембран к засорению.

В отличие от мембран с ГО и ИК-ПАН-а мембраны с добавлением наноалмазов показали гораздо более многообещающие результаты. В случае мембран с НА необратимая компонента засорения IFR не увеличивалась при общем снижении величины засорения (рис. 9). Таким образом, добавление НА в полимерную матрицу не только приводило к увеличению проницаемости по растворам нефти с 4.93 до 8.47 кг/м² ч атм, но и способствовало тому, что поток чистого толуола после фильтрации нефти составлял более 96% от данной величины для исходной мембраны. Задерживающая способность мембран с добавлением НА при фильтрации растворов нефти в толуоле 10 г/л составила 85–89%. Следует отметить, что в данной работе использовались НА без дополнительной модификации, в то время как одним из их преимуществ является сравнительная простота нанесения на их поверхность различных функциональных групп с целью придания поверхности мембран требуемых свойств. Таким образом, полученный в данной работе позитивный результат имеет значительные перспективы для дальнейшего развития.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы были получены мембраны из ПАН с добавлением трех типов углеродных частиц. Показано что добавление частиц оксида графена, пиролизованного под воздействием ИК излучения ПАН и наноалмазов оказывает ограниченное влияние на структуру пор получаемых мембран. В то же время, добавление углеродных компонентов способствует гидрофилизации поверхности мембран, что положительно сказывается на величине потока растворов нефти в толуоле. Анализ состава исходной смеси, пермеата и ретентата методами спектрофотометрии и газовой хроматографии показал, что наряду с асфальтенами мембраны задерживают не только высококипящие компоненты, но и разветвленные молекулы изоалканов. Таким образом, показано, что ГХ метод может быть использован для первичной оценки результатов мембранного разделения.

Сравнение влияния различных частиц углеродных компонентов на процесс разделения растворов нефти в толуоле показал, что добавление углеродных частиц позволяет повысить проницаемость мембран по данной смеси в 2–3 раза, однако добавление ГО и ИК-ПАН-а приводит к увеличению необратимого засорения мембран. В то же время, добавление наноалмазов не только снижает общее засорение мембраны, повышая проницаемость по разделяемой смеси с 4.93 до 8.47 кг/м² ч атм, но и увеличивает задерживающую способность с 66 до 85–89% по сравнению с ПАН мембраной. Таким образом, добавление НА позволяет восстанавливать более 96% потока чистого толуола без использования каких-либо методов регенерации, что говорит о хорошей устойчивости мембран к засорению. Так как в работе использовались НА без дополнительной модификации, то полученный позитивный эффект от внедрения наноалмазов в матрицу ПАН имеет значительные перспективы для дальнейшего развития путем модификации поверхности наноалмазов подходящими функциональными группами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 18-79-10260. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

Синтез оксида графена выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий (номер государственной регистрации AAAA-A19-119032690060-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи Химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034.
2. Mullins O.C., Seifert D.J., Zuo J.Y., Zeybek M. // Energy & Fuels. 2013. V. 27. № 4. P. 1752.
3. Sepideh Kashefi, Lotfollahi M.N., Shahrabadi Abbas // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 645.
4. Юшкин А.А., Бальнин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В. // Мембраны и Мембранные Технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 155.
5. Saufi S.M., Ismail A.F. // Carbon. 2004. V. 42. № 2. P. 241.
6. Arias-Monje P.J., Lu M., Ramachandran J., Kirmani M.H., Kumar S. // Polymer. 2020. V. 211. P. 123065.
7. Юшкин А.А., Бальнин А.В., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П., Волков А.В. // Мембраны и Мембранные Технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 286.
8. Tsai H.-A., Chen Y.-L., Lee K.-R., Lai J.-Y. // Separation and Purification Technology. 2012. V. 100. P. 97.
9. Drioli E., Giorno L. // Encyclopedia of Membranes. Springer. 2016.

10. *Scharnagl N., Buschatz H.* // Desalination. 2001. V. 139. № 1. P. 191.
11. *Tran T.D., Mori S., Suzuki M.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 9. P. 4148.
12. *Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.J.* // Algal Research. 2016. V. 19. P. 128.
13. *Klaysom C., Hermans S., Gahlaut A., Van Craenenbroeck S., Vankelecom I.F.J.* // Journal of Membrane Science. 2013. V. 445. P. 25.
14. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паришина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81.
15. *Miller D.J., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Paul D.R., Freeman B.D.* // Angewandte Chemie International Edition. 2017. V. 56. № 17. P. 4662.
16. *Rana D., Matsuura T.* // Chemical Reviews. 2010. V. 110. № 4. P. 2448.
17. *Yang X., Zhang B., Liu Z., Deng B., Yu M., Li L., Jiang H., Li J.* // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. № 32. P. 11908.
18. *Cheng B., Li Z., Li Q., Ju J., Kang W., Naebe M.* // Journal of Membrane Science. 2017. V. 534. P. 1.
19. *Ismail N.H., Salleh W.N.W., Ismail A.F., Hasbullah H., Yusof N., Aziz F., Jaafar J.* // Separation and Purification Technology. 2020. V. 233. P. 116007.
20. *Li Y., Huang S., Zhou S., Fane A.G., Zhang Y., Zhao S.* // Journal of Membrane Science. 2018. V. 556. P. 154.
21. *Fang L.-F., Jeon S., Kakihana Y., Kakehi J., Zhu B.-K., Matsuyama H., Zhao S.* // Journal of Membrane Science. 2017. V. 528. P. 326.
22. *Jiang J.-H., Zhu L.-P., Zhang H.-T., Zhu B.-K., Xu Y.-Y.* // Journal of Membrane Science. 2014. V. 457. P. 73.
23. *Grushevenko E., Balynin A., Ashimov R., Sokolov S., Legkov S., Bondarenko G., Borisov I., Sadeghi M., Bazhenov S., Volkov A.* // Polymers. 2022. V. 14. № 8. P. 1625.
24. *Ong C.S., Goh P.S., Lau W.J., Misdan N., Ismail A.F.* Fouling and Scaling in Desalination // Desalination. 2016. V. 393. P. 2.
25. *Ayyaru S., Ahn Y.-H.* // Journal of Membrane Science. 2017. V. 525. P. 210.
26. *Wang X., Zhao Y., Tian E., Li J., Ren Y.* // Advanced Materials Interfaces. 2018. V. 5. № 15. P. 1701427.
27. *Zhang J., Xue Q., Pan X., Jin Y., Lu W., Ding D., Guo Q.* // Chemical Engineering Journal. 2017. V. 307. P. 643.
28. *Eremín Y., Grekhov A., Belogorlov A.* // Membranes. 2022. V. 12. № 11. P. 1100.
29. *Liu Q., Huang S., Zhang Y., Zhao S.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2018. V. 515. P. 109.
30. *Пулялина А.Ю., Тянь Н.С., Файков И.И., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 375.
31. *Yu D.-G., Teng M.-Y., Chou W.-L., Yang M.-C.* // Journal of Membrane Science. 2003. V. 225. № 1. P. 115.
32. *Qiu J.-H., Zhang Y.-W., Zhang Y.-T., Zhang H.-Q., Liu J.-D.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. V. 354. № 1. P. 152.
33. *Li X., Fang X., Pang R., Li J., Sun X., Shen J., Han W., Wang L.* // Journal of Membrane Science. 2014. V. 467. P. 226.
34. *Younas H., Bai H., Shao J., Han Q., Ling Y., He Y.* // Journal of Membrane Science. 2017. V. 541. P. 529.
35. *Arthanareeswaran G., Sriyamuna Devi T.K., Raajenthiren M.* // Separation and Purification Technology. 2008. V. 64 № 1. P. 38.
36. *Yan L., Li Y.S., Xiang C.B.* // Polymer. 2005. V. 46. № 18. P. 7701.
37. *Zhang X., Fang X., Li J., Pan S., Sun X., Shen J., Han W., Wang L., Zhao S.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2018. V. 514. P. 760.
38. *Mochalin V., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y.* // Nano-Enabled Medical Applications. 2020. P. 313.
39. *Krueger A., Lang D.* // Advanced Functional Materials. 2012. V. 22. Functionality is Key. № 5. P. 890.
40. *Etemadi H., Yegani R., Seyfollahi M.* // Separation and Purification Technology. 2017. V. 177. P. 350.
41. *Efimov M.N., Sosenkin V.E., Volkovich Yu.M., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baskakov S.A., Efimov O.N., Karpacheva G.P.* // Electrochemistry Communications. 2018. V. 96. P. 98.
42. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baranchikov A.E., Karpacheva G.P.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. V. 7. № 6. P. 103514.
43. *Юшкин А.А., Ефимов М.Н., Васильев А.А., Иванов В.И., Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Карпачёва Г.П., Бондаренко Г.Н., Волков А.В.* // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2017. Т. 59. № 6. С. 548.
44. *Lee W.H., Bae J.Y., Yushkin A., Efimov M., Jung J.T., Volkov A., Lee Y.M.* // Journal of Membrane Science. 2020. V. 613. P. 118477.
45. *Ефимов М.Н., Жилиева Н.А., Муратов Д.Г., Васильев А.А., Юшкин А.А., Карпачева Г.П.* // Журн. физической химии. 2023. Т. 91. № 1. С. 1.
46. *Bakhtin D., Bazhenov S., Poleyaya V., Grushevenko E., Makaev S., Karpacheva G., Volkov V., Volkov A.* // Membranes. 2020. V. 10. № 12. P. 419.
47. *Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Shulga N.Y., Belay K.G., Gutsev G.L.* // Journal of Power Sources. 2014. V. 245. P. 33.
48. *Mironova E.Yu., Ermilova M.M., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Orekhova N.V., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., Zhilyaeva N.A., Muraviev D.N., Yaroslavtsev A.B.* // Russian Chemical Bulletin. 2013. V. 62. № 11. P. 2317.
49. *Абаляева В.В., Николаева Г.В., Ефимов М.Н., Ефимов О.Н., Дремова Н.Н., Карпачёва Г.П., Муратов Д.Г.* // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 11. С. 1567.
50. *Овчарова А.А., Василевский В.П., Борисов И.Л., Усский В.В., Волков В.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 418.

Fabrication of Ultrafiltration Membranes from PAN Composites with Hydrophilic Particles for Separation of Heavy Oil Components

A. A. Yushkin^{1, *}, A. V. Balynin¹, A. P. Nebesskaya¹, M. N. Efimov¹, D. S. Bakhtin¹, S. A. Baskakov², and A. Yu. Kanatieva¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russia*

²*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia*

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

In this work, membranes were obtained from PAN with the addition of particles of graphene oxide (GO), PAN pyrolyzed under the influence of IR radiation (IR-PAN-a) and nanodiamonds (ND). The pore structure of the obtained membranes was studied. It has been shown that the addition of particles slightly reduces the average pore size of the membranes from 17 to 12–15 nm, which leads to a decrease in the membranes water permeance from 158 to 80.9–119.9 kg/m² h bar. At the same time, the addition of particles led to hydrophilization of the surface—the water contact angle decreased from 65° to 48°–55°, which contributed to an increase in the flow of oil solutions in toluene by 2–3 times compared to the PAN membrane. At the same time, the addition of GO and IR-PAN-a contributed to a significant increase in the irreversible membrane fouling. On the other hand, the addition of nanodiamonds not only reduced the overall membrane fouling and increased the permeability of the separation mixture from 4.93 to 8.47 kg/m² h bar, but also made it possible to recover more than 96% of the pure toluene flux. The membranes rejection with the addition of ND in the filtration of oil solutions in toluene 10 g/L was 85–89%.

Keywords: PAN, membrane, modification, nanodiamonds, graphene oxide, ultrafiltration, oil separation